

Untersuchungen an Schwermetallen aus Sedimenten und Buntmetall- Schlacken

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von **Matthias Bückins**

aus Gelsenkirchen

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

21.12.2000

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von April 1998 bis Oktober 2000 angefertigt.

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. D. **Kaufmann**

Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. G. **Schwedt**

Mitberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. K. **Mengel**

Mein Dank gilt:

Herrn **Prof. Dr. Georg Schwedt** für die interessante Aufgabenstellung und die Eröffnung der Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für anorganische und analytische Chemie durchführen zu können sowie für die stets freundliche, kompetente und geduldige Betreuung.

Herrn **Prof. Dr. Kurt Mengel** für die Übernahme des Korreferates und das Interesse an dieser Arbeit.

Den Kolleginnen und Kollegen des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der TU-Clausthal für fachliche Hilfe und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Den Kolleginnen und Kollegen des Institutes für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU-Clausthal für fachliche Hilfe und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn **Dr. Andreas Larm** vom **Niedersächsischen Landesamt für Ökologie Hildesheim** für die Bereitstellung einiger Proben und anregende Diskussionen.

Den Herren **Christian Franz** und **Dipl. Chem. Alexander Drawe** für die letzte Manuskriptdurchsicht sowie letzterem für die Eröffnung der Möglichkeit

einer Zusammenarbeit mit dem Institut für Anorganische Materialforschung der Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn und die Betreuung am TEM.

Meinen Eltern für die Möglichkeit einer akademischen Ausbildung.

Meiner Frau Anja Valeska, die mir das schönste geschenkt hat das man bekommen kann.

„Die Natur ist eine unerschöpfliche Quelle der Forschung, und im Maß, als die Wissenschaft fortschreitet, bietet sie dem, der sie recht zu befragen weiß, immer wieder eine neue Seite, von der er sie bis jetzt nicht betrachtet hatte.“ (**Alexander von Humboldt** – Die Reise nach Südamerika - nach der Übersetzung von Herman Hauff.)

Inhalt

1 Einleitung.....	9
1.1 Schwermetalle in der Umwelt.....	9
1.2 Zum Erzvorkommen im Oberharz.....	11
1.3 Zur Geschichte des Bergbaus im Harz.....	12
1.4 Problemstellung.....	13
1.5 Übersicht über die Arbeitsschritte.....	14
2 Untersuchungen an Sedimenten.....	15
2.1 Probennahme.....	15
2.2 Die bearbeiteten Proben.....	16
2.3 Strukturelle Untersuchung (Korngröße).....	18
2.4 Kompositionelle Untersuchung der Sedimente.....	22
2.4.1 Sedimentologische Untersuchungen.....	22
2.4.2 Organischer Inhalt der Proben (quantitativ).....	24
2.5 Chemische Analytik (AAS).....	26
2.5.1 Schwermetallgesamtgehalte.....	26
2.5.2 Diskussion der Ergebnisse mit Vergleich der Messmethoden.....	34
2.5.3 Schwermetallanalytik an Eluaten.....	37
2.5.4 Diskussion der Elutionsergebnisse.....	44
2.6 Bindungsformen.....	61
2.6.1 Theoretisches zu den Bindungspartnern.....	61
2.6.2 Versuche zu den Bindungspartnern.....	65

2.7 Zusammenfassende Diskussion zu den Bindungspartnern.....	74
3 Untersuchung an Schlacken.....	90
3.1 Beschreibung der Schlacken.....	90
3.2 Chemische Analytik (AAS).....	93
3.2.1 Allgemeines zur Buntmetall-Verhüttung.....	93
3.2.2 Schwermetallgesamtgehalte der Schlacken (AAS).....	94
3.2.3 Schwermetallgehalte der Elutionen der Schlacken (AAS)...	95
3.2.4 Untersuchungen mit Modellsubstanzen.....	106
3.2.5 Diskussion der Ergebnisse der Aufschlüsse und Elutionen..	112
3.3 Mineralogische Analytik (RFA, EPMA, TEM).....	117
3.3.1 Elementgehalte (RFA).....	117
3.3.2 Mikroskopische Untersuchungen und Mikrosonden- Analysen der Schlacken.....	120
3.3.3 Kristall-Analysen mit dem Transmissions- Elektronenmikroskop.....	169
3.3.4 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse.....	171
4 Zusammenfassung.....	177
Anhang.....	180
A.1 Spektrometrische Analytik-Geräte.....	180
A.1.1 Flammen-Atomadsorptions-Spektrometer.....	180
A.1.2 ICP-OES.....	180
A.1.3 Photometrie.....	181
A.2 Aufschlussgeräte.....	181
A.2.1 Säure-Druck-Aufschluss.....	181
A.2.2 UV-Aufschluss.....	182

A.3 Elutionsmethoden.....	182
A.3.1 Ammoniumacetat pH 7.....	182
A.3.2 Elutionsverfahren nach DIN 38 414 Teil 4 (kurz: DIN S-4).....	182
A.3.3 pH-stat-Elutionsverfahren (pH 4 und pH 11).....	183
A.4 Festkörper-Analytik-Geräte.....	183
A.4.1 Mikrosonde (EPMA).....	183
A.4.2 Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM).....	183
A.4.3 Röntgen-Floureszenz-Analyse (RFA).....	184
A.4.4 Durchlicht-Polarisationsmikroskop und Auflicht.....	184
A.5 Messergebnisse.....	184
A.5.1 Metallgehalte der Sedimente (AAS).....	184
A.5.2 Siliziumgehalte der Sedimente (photometrisch).....	185
A.5.3 Ergebnisse der S-4-Eluate.....	185
A.5.4 Silizium-und Aluminiumgehalte der Sedimentproben mit AAS.....	186
A.5.5 Metallgehalte der Elution mit Ammoniumacetat und Tensiden.....	186
A.5.6 Metallgehalte und pH-Werte der S-4-Eluate.....	187
A.5.7 Metallgehalte der pH-stat.-Elutionen und Säurepuffer-Konstante.....	187
A.5.8 Metallgehalte der Schlacken und Elutionen der Schlacken (AAS).....	188
A.5.9 Elementanalyse der Sedimente und Schlacken (RFA).....	190
A.5.10 Ergebnisse der energiedispersiven Elementanalyse (EDX) an Einzelkristallen (TEM).....	197

1 Einleitung

1.1 Schwermetalle in der Umwelt

Der natürliche durchschnittliche Bleigehalt in der Erdkruste beträgt etwa 15 mg/kg [1]. In den am häufigsten vorkommenden Gesteinen der Erdkruste ist Blei im Gabbro mit 5 mg/kg [2] vertreten, im Andesit mit 8,3 mg/kg und im Granit mit 16 – 27 mg/kg. Bei den Sedimenten können durch Anreicherung höhere Konzentrationen zu finden sein. So enthalten Tonschiefer und Mergel durchschnittlich 20 mg/kg [3], Kalksteine und Dolomite enthalten aber nach WEDEPOHL [4] aufgrund ihrer marinen Entstehung nur sehr wenig Pb (~10 ppb) In Evaporiten kann es jedoch stärker angereichert sein (bis 250 ppb) [4].

Der durchschnittliche Gehalt von Kupfer in der oberen Erd-Kruste wird auf 25 mg/kg geschätzt [3] und steht in der Häufigkeit der Elemente hinter Zink an 26. Stelle [5]. Kupfer ist für höhere Lebewesen ein lebenswichtiges Spurenelement, wird aber in hohen Konzentrationen toxisch. In der Lithosphäre schwanken die Hintergrundwerte für Kupfer zwischen 5,5 mg/kg in Kalkstein und 90 mg/kg in Basalt [6]. In Böden ist Kupfer vielfach in der organischen Fraktion als metallorganischer Komplex gebunden [7].

Der durchschnittliche Zinkgehalt der oberen Kruste wird auf 71 mg/kg geschätzt [3]. In magmatischen Gesteinen betragen die Zinkgehalte zwischen 40 mg/kg in Graniten und 100 mg/kg in Basalten [8]. In Tonschiefern ist es gegenüber anderen Sedimenten angereichert mit 80-120 mg/kg [9].

Durchschnittliche Hintergrundwerte im A-Horizont liegen je nach Bodenart bei 28 mg/kg bis 60 mg/kg [10]. Für Menschen und Tiere sowie für höhere Pflanzen ist Zink in vielen Enzymen vorhanden und damit lebenswichtig [9]. In manchen Gebieten der Erde, in denen im Laufe der Erdgeschichte vulkanische Aktivität herrschte, bilden sich im Zuge von Magmen-Intrusionen Ausscheidungen von bestimmten Mineralen in Gängen durch überkritische Lösungen und Gase. Während der pneumatolytischen und hydrothermalen Phase kristallisieren häufig Erz-Mineralen mit abbauwürdigen Konzentrationen von Schwermetallen aus [11]. Wenn in diesen Gegenden eine Bergbau-Industrie entsteht und die gewonnenen Schwermetalle verarbeitet werden, kann es neben der geogen bedingten Schwermetallanreicherung zu zusätzlicher anthropogener Verbreitung der jeweiligen Stoffe kommen. Blei, Zink und Kupfer werden industriell verarbeitet, um Legierungen herzustellen. Beispielsweise dienen Blei-Antimon-Legierungen zur Herstellung von Akkumulator-Platten und Schrotkugeln. Blei-Zinn-Legierungen werden als Lötstoff verwendet. Metallisches Blei findet zusammen mit Blei^{IV}-Oxid in Akkumulatoren (z.B. Autobatterien) Verwendung. Daneben weist Blei eine nutzvolle Wirksamkeit gegen Röntgen- und radioaktive Strahlung auf. Die nahezu globale Verbreitung von Blei wurde dadurch hervorgerufen, dass man Blei dem Autobenzin beimischte.

Kupfer dient vielfach zur Herstellung von Edelmetalllegierungen wie Messing oder Bronze, zudem wird die hohe elektrische Leitfähigkeit von Kupfer für Starkstromleiter ausgenutzt.

Zink dient zur Herstellung von Legierungen wie Messing, als Komponente von Anstrichfarbe sowie beim Verzinken von Stahl als Korrosionsschutz.

Eines der Gebiete in Deutschland, in denen bereits sehr früh damit begonnen wurde Blei und Kupfer abzubauen und zu verarbeiten, ist der Harz [12], [13]. Zink kam etwas später als industriell wichtiges Schwermetall dazu [14]. Wie in jüngerer Zeit festgestellt wurde, entstanden durch diese bergbaulichen Aktivitäten erhebliche Kontaminationen der Umgebung. Die in vorliegender Arbeit untersuchten Bodenproben entstammen deswegen dem Harz oder seiner unmittelbaren Umgebung.

1.2 Zum Erzvorkommen im Oberharz

Im westlichen Oberharz treten vor allem WNW-ESE (herzynisch) verlaufende Blei-Zink-Erzgänge auf [13]. Die Blei-Zinkerz-Lagerstätten besitzen hier einen hohen Zinkgehalt (5 – 6 % Blei, 12 – 14 % Zink und 1 % Kupfer [16]). Die Lagerstättenbildung ist einer sulfidischen hydrothermalen Phase im späteren Paläozoikum zuzuordnen. Häufigste Minerale aus der hydrothermalen Paragenese sind daher Bleiglanz (PbS) und Zinkblende (ZnS). Nach MOHR [10], und JACOBSEN+SCHNEIDER [17] lässt sich feststellen, dass sich im Laufe der geologischen Entwicklung bleireiche auf Kosten von zinkreichen Sulfiden auskristallisierten, die Zinksulfide also die früheren Kristallite darstellen. Eisensulfide wie Pyrit, Markasit (FeS_2) und Magnetopyrit (FeS) sind ebenfalls recht häufig vorkommende Bildungen. MEHNER [14] spricht zudem von reichen Kupfererzen in Form von Kupferkiesen am Rammelsberg. Kupfersulfide wie Chalkosin (Cu_2S), Kupferindig (CuS) und Chalkopyrit (CuFeS_2) treten relativ selten auf (vergl. [16] und [18]). Damit zeigt sich bereits die Tendenz, dass Kupferlagerstätten seltener im Harz anzutreffen sind als Blei- und Zinkerze. Neben den Sulfiden kommen auch Oxide vor. Zu

nennen sind hierbei Cerrusit (PbCO_3), Anglesit (PbSO_4), Hämatit (Fe_2O_3), Cuprit (Cu_2O) und Tenorit (CuO). Durch Verwitterung können hierbei die sedimentären Bildungen Malachit und Azurit ($\text{Cu}_2\text{O}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) sowie Goethit (FeOOH) entstehen. Die auftretenden Eisenerzbildungen sind neben hydrothermalen Bildungen wie die Kupfererze des Rammelsberges vulkanogen-sedimentärer Entstehung.

1.3 Zur Geschichte des Bergbaus im Harz

Die Erzlagerstätten des Harzes werden seit über 1000 Jahren abgebaut und enthalten Blei, Kupfer, Edelmetalle und Zink. Die Rammelsberger Blei-Zink-Kupfer-Erz-Lagerstätten bei Goslar werden seit etwa 1000 Jahren genutzt, die Oberharzer Erze seit etwa 100 Jahren. Blei wird seit langer Zeit an vielen Stellen des Harzes abgebaut [12], [13]. Wichtige Verhüttungsorte für Bleierze waren die Herzog-Julius-Hütte von Aistfeld, die Bleihütte Oker und die Frau-Sophien-Hütte in Langelsheim. Kupfererze wurden in der Frau-Marien-Saigerhütte in Oker zu Kupfer, Blei und Schwefelsäure verarbeitet [14]. Bei Zellerfeld an der Innersten wurden Rammelsberger Erze verarbeitet [13]. Nachdem zunächst nur Blei in großen Mengen abgebaut wurde, erkannte man auch die Nutzungsmöglichkeiten von Zink [14]. Als man das Blei nach dem Röst-Reduktionsverfahren (Entschwefelung, Reduktion mit Holzkohle) verhüttete, sah man die dabei anfallenden hohen Zinkgehalte zunächst noch als störend an. Die Schlacken aus Bleischmelzen enthalten im Durchschnitt: 0,5 – 0,75 % Pb, 20 % ZnO, 35 % FeO, 10 % BaSO_4 , 17 % SiO_2 und 12 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ [14]. Die Bleischlacken enthalten jedoch zumeist Kupfer-Gehalte von unter 1 %, deshalb wurden Kupfer und Edelmetalle aus den Melierterzen

gewonnen. Die bei deren Verhüttung anfallende Schlacke hatte hohe Gehalte von Zink und edleren Metallen, die aufbereitet und somit nutzbar gemacht wurden. Als man auch Zink zu nutzen wusste, wurden viele der alten Bleihüttenschlacken aufbereitet. So wurde Zinkoxid in der Zinkoxid-Anlage Oker GmbH von 1917-1945 nach dem Pape-Verfahren aus Schlacken gewonnen und vielfach zu Messing verarbeitet. Enthielt eine alte Bleihüttenschlacke vor der Aufbereitung 21-22 % Zn, so wurde ihr der Zinkgehalt nach dem Schachtofen-Verfahren bis auf 4-5 % entzogen [14]. Die Clausthale Bleihütte wurde erst 1968 stillgelegt. Daneben gab es bis in unser Jahrhundert hinein noch die Silberhütte Altenau und die Silberhütte Lautenthal.

1.4 Problemstellung

Im Boden können sich verschiedene ökotoxische Substanzen anreichern. Welche Substanzen das jeweils sind und in welchem Maße sie sich anreichern, hängt von vielen, teilweise nur schwer überschaubaren Faktoren ab. Neben polycyclischen- und polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen sind es vor allem die Schwermetalle, die sich im Boden und in den Sedimenten verteilen. Sie gelangen außer als Staub durch die Luft vor allem als gelöste Stoffe durch Regen oder fließende Gewässer in den Boden, wo sie sich ansammeln oder von wo aus sie weitertransportiert werden. In einem komplexen System wie dem Luft-Wasser-Boden-System interagieren die verschiedenen Schadstoffe sowohl miteinander, als auch mit anderen, natürlichen Stoffen, die in der Ökosphäre vorhanden sind (z.B.: gelöste Stoffe im Grund- und Regenwasser, Huminsäuren und Mikroben im Boden,

mineralische Bestandteile in den Sedimenten oder Aerosole aus der Luft). Die Masse der chemischen Reaktionen, die dabei ablaufen, können weder komplett erfaßt werden, noch können sie vollständig im Labor simuliert werden. Einen Teil davon aber soll die vorliegende Arbeit behandeln. Sie beschäftigt sich zum einen mit der Mobilisierbarkeit der im Boden gelösten Schwermetalle mittels verschiedener Elutionsmethoden, zum anderen wird durch unterschiedliche Verfahren (Ad- und Desorptionsversuche und Elutionsmethoden mit Modellsubstanzen, Arbeiten an Schlacken mit der Mikrosonde (EPMA)) untersucht, in welcher Form und in welchen Verbindungen die Schwermetalle vorliegen. Das Mobilitätsverhalten der Schwermetalle sowie das Bindungsverhalten der löslichen Stoffe spielt eine entscheidende Rolle zum Verständnis des Stoffkreislaufes.

1.5 Übersicht über die Arbeitsschritte

Bei Untersuchungen zur Ökotoxizität von Schwermetallen ist es nicht nur wichtig, die Gesamtgehalte zu ermitteln, sondern auch die Verfügbarkeit des Elements zu bestimmen. Entscheidend hierbei ist die Mobilität des Stoffes in seiner Umwelt. Das Wissen, inwieweit das Element am Stoffkreislauf teilnimmt, ist entscheidend für die Bewertung der Ökotoxizität. Das Mobilitätsverhalten wurde daher mit unterschiedlichen Elutionsmethoden untersucht, die verschiedene Umweltbedingungen berücksichtigen und simulieren sollen. Die Mechanismen von An- und Abreicherung von Schwermetallen innerhalb der unterschiedlichen Kompartimente sind entscheidend davon abhängig, in welcher Bindungsform der Stoff vorliegt [17]. Die Untersuchungen in vorliegender Arbeit sollen Wechselwirkungen unterschiedlicher Bindungspartner beschreiben und die Mechanismen zur

An- und Abreicherung in der Natur vorhersehbar machen. Durch geochemische und petrologische Untersuchungen an der Mikrosonde werden bestimmte Verbindungen charakterisiert und einzelne Verbindungen innerhalb der Sedimente und Schlacken definiert. Die Kenntnis über die Inhaltsstoffe von Sediment- und Gesteinsbestandteilen läßt eine differenziertere Forschung bezüglich der Schwermetall-Mobilitäten zu. So kann mit bestimmten Modellsubstanzen, die häufig vorkommenden Bestandteilen in den Sedimenten und Schlacken entsprechen, gezielter nach den Quellen der Schwermetallemissionen gesucht werden. Wie sich die gelösten Schwermetall-ionen oder -verbindungen im Boden weiter verhalten, wie sie adsorbiert und desorbiert werden, wird mit Modellsubstanzen erforscht, die in Böden häufig vorkommenden Stoffen entsprechen.

2 Untersuchungen an Sedimenten

2.1 Probennahme

Die Probennahme muß nach verschiedenen Kriterien erfolgen, denn die mineralogische Zusammensetzung, die organischen Bestandteile und die Korngrößen sowie die Korngrößenverteilung kann die Mobilität der zu untersuchenden Bestandteile entscheidend beeinflussen [7]. Die Bodenproben wurden deshalb so ausgewählt, dass sie aus unterschiedlichen geo-biologischen Kleinbereichen stammen, um eine große Spannbreite von Materialien zu erhalten. Sie stammen aus Flüssen und Teichen, von Wald- und Ackerböden, Weideflächen und Gärten. Diese spezifische Probennahme bedingt zudem, dass unterschiedliche Sedimentarten zur Bearbeitung gelangen. Die Sedimente unterscheiden sich

generell in Korngröße und Material: ein Lehm Boden aus einem Waldgebiet (B-Horizont) enthält hauptsächlich mineralische Bestandteile, vor allem Tonmineralien: Muskovite, Illite, Bentonite und in geringen Mengen Kalk. Die Korngröße von Tonmineralien liegt der Definition nach unter 0,002 mm. Dazu kommen durch Sickerwässer gelöste und wieder ausgefällte Stoffe aus dem A-Horizont. Sedimente, die von fließenden Gewässern abgelagert werden, unterscheiden sich je nach Strömungsenergie in ihrer Korngröße. Die Gleichmäßigkeit der Strömungsenergie entscheidet darüber, ob ein Sediment gleichkörnig ist oder ob die Bestandteile unterschiedliche Korngrößen aufweisen. Dieses ist wiederum entscheidend dafür, von wieviel Wasser das jeweilige Sediment durchflossen wird. So ist beispielsweise ein kiesiger Sand, dessen Zwischenräume von Ton-Partikeln ausgefüllt sind, weniger von den Lösungsmechanismen des fließenden Wassers beeinflusst als ein gleichkörniger Kies. Je nach Korngröße kann bei den submers abgelagerten Sedimenten zwischen Kies, Sand (Fein-, Mittel-, Grobsand), Silt und Ton (< 0,002 mm) unterschieden werden. Ein Waldboden (A-Horizont) enthält gröbere, aber leichtere Bestandteile, die meistens quellfähig sind und zum grösseren Teil aus organischen Bestandteilen bestehen. Der Raum zwischen den Körnern ist wesentlich größer und es treten dazwischen auch Sand und Ton auf. Ein Boden oder Sediment ist ein sehr komplexes System, auf das viele unterschiedliche Einflüsse einwirken. Wie bereits weiter oben angedeutet, enthält eine Bodenprobe eine Vielzahl von schwer differenzierbaren Komponenten, die jeweils spezifisch auf diese Einflüsse reagieren.

2.2 Die bearbeiteten Proben

Die 16 zur Bearbeitung ausgewählten Proben werden im Folgenden genauer charakterisiert.

Probe Sd-01: Quarzsand aus der Sandgrube Bodenstein (gut maturiert, gleichkörnig, Fein- bis Mittelsand)

Probe Sd-02: Quarz-Silt aus der Kohlegrube Bornhausen

Probe Sd-03: Sedimente aus dem oberen Flußlauf der Schalke (inhomogenes Sediment: Kies-, Sand-, Silt, und Tonfraktion)

Probe Sd-04: Sedimente aus dem Flußlauf der Oker (ebenfalls inhomogen, jedoch mit kleineren Kieskomponenten und etwas geringerem Kiesanteil).

Probe Sd-05: Sedimente aus dem unteren Flußlauf der Innersten (inhomogen: geringer Kiesanteil, hoher Sand- und Tonanteil).

Probe Sd-06: Sedimente aus dem Mündungsbereich der Innersten in die Talsperre (feinkörniger faulig riechender Schlamm).

Probe Sd-20: Sedimente aus dem Feinanteil der Kiesgewinnungsanlage nördlich von Langelsheim.

Probe B-01: Mansfelder Kupferschiefer (z.T. gelockertes Festgestein), (Mansfelder Kupferschiefer ist eine geol. Typlokalität aus dem Zechstein.)

Probe B-04: Waldboden B-Horizont aus Oberschulenberg (sandiger, zum Teil verfestigter Lehm)

Probe B-05: Haldenmaterial aus einer Halde in Oberschulenberg

Probe B-08: Bodenaushub unter der bodenbildenden Schicht (B-Horizont), Johanneser Schacht

Probe B-09: Gartenerde aus einem Garten in Langelsheim

Probe B-10: Kupferschiefer aus Seesen

Probe B-20: Boden aus dem Überflutungsgebiet der Schalke, das als Weidefläche genutzt wird.

Probe B-21: Boden von einem Acker nördlich von Langelsheim (lehmig, tonig, gleichkörnig).

Probe S-01: Bodenschlamm aus dem mittleren Zechenteich

Experimentelles - Probenvorbehandlung

Die Bodenproben kommen zunächst in den Trockenschrank, wo sie bis zur Gewichtskonstanz bei 40° C getrocknet werden. (Höhere Temperaturen würden die organischen Bestandteile denaturieren, zumindest aber verändern.) Bei besonders ungleichkörnigen Sedimentproben müssen größere Körner zerkleinert und die Probe danach gesiebt werden. Es werden dann nur die Kornfraktionen > 5 mm berücksichtigt, was den Vorteil hat, dass man eine repräsentative Auswahl hat. Bei kleinen Einwaagen, würden grössere schwere Partikel, die bestimmte Metalle enthalten die weiter untersucht werden sollen, die Durchschnittswerte stark beeinflussen.

2.3 Strukturelle Untersuchung (Korngröße)

Experimentelles – Sieben von Sedimentproben

Zum Erstellen von Kornsummenkurven, die der Charakterisierung der Korngrößenverteilung dienen, werden die Proben fraktioniert ausgesiebt und dann die jeweiligen Fraktionen gewogen. Gewogen wurde mit Edelstahl-Sieben nach DIN 4188 in den Sieblochdurchmessern **0; 0,05; 0,08; 0,3; 0,5; 0,83; 1,0; 2,0 und 5,0 mm.**

Die Ergebnisse der Einwaage aufsummiert gegen die Korngröße aufgetragen ergibt eine S-förmige Kornsummenkurve mit charakteristischem Verlauf für die jeweilige Probe. Weiterführende Untersuchungen mit der Korngrößenverteilung von Sedimenten lassen Schlüsse bezüglich der Transportwege und Ablagerungsräume zu [20], [21].

Ergebnisse:

Die Abbildungen 1 – 5 zeigen Proben mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen.

Kornsummenkurven von Proben mit guter Sortierung zeigen eine ausgeprägtere S-Form, da das Hauptgewicht auf der groben (**Sd-03**) oder der feinen Fraktion (**B-20**) liegt. Schlechte Größensortierung äußert sich in kontinuierlich ansteigenden Kurven (**B-05**).

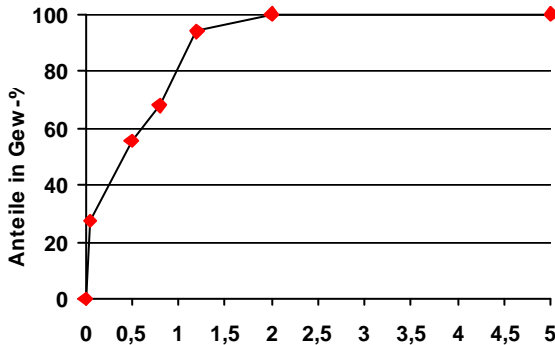


Abb.1: Korngrößen in mm von Sd-03

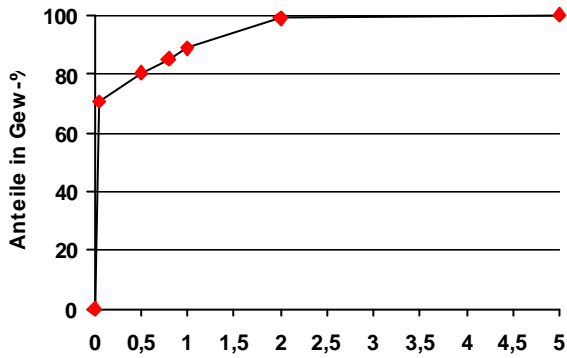


Abb.2: Korngrößen in mm von Sd-06

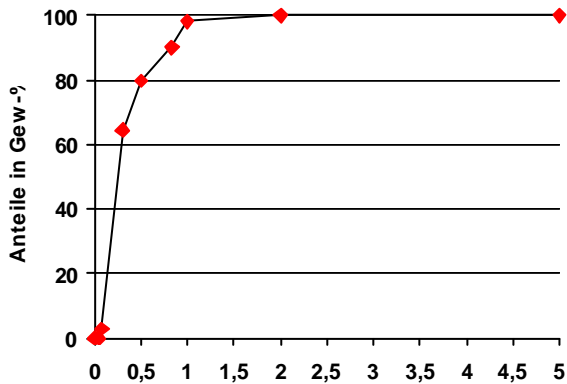


Abb.3: Korngrößen in mm von S-01

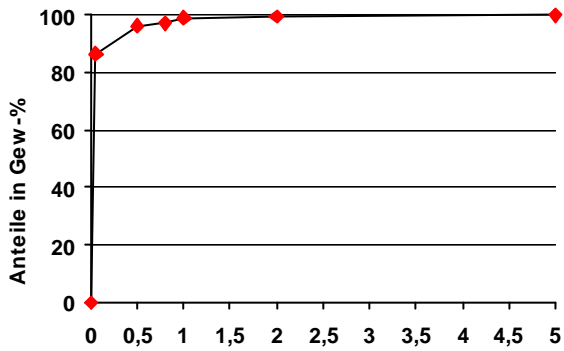
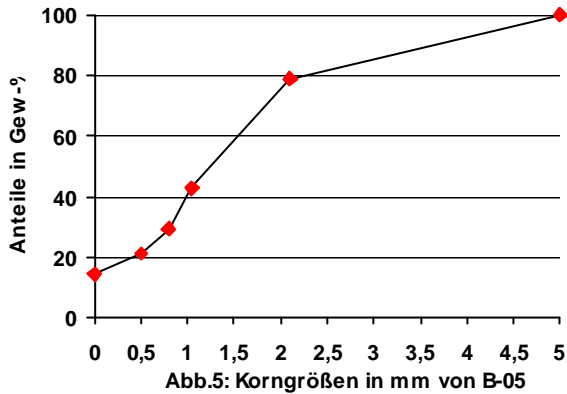


Abb.4: Korngrößen in mm von B-20



2.4 Kompositionelle Untersuchung der Sedimente

2.4.1 Sedimentologische Untersuchungen

Die Hauptbestandteile der einzelnen Proben, die sich je nach Ablagerungsraum teilweise erheblich in Korngröße und Zusammensetzung unterscheiden, lassen sich zunächst mit Lupe und Binokular näher untersuchen. Dabei fällt bei den Flusssediment-Proben neben den natürlichen Durchgangsmaterialen (Quarz, Feldspäte, verschiedene Glimmer und gelegentlichen opaken Mineralen, also Erzen) auf, dass sie hohe Anteile an unnatürlichen also anthropogenen Komponenten enthalten. Diese werden aufgrund ihrer häufig glasig erscheinenden Oberflächenstruktur und

Sd-05 (Sedimente aus der Innersten): Die Rundung ist wie bei Sd-03, jedoch ist die Sortierung etwas besser; die Sandkomponente ist stark sphärisch und besteht hauptsächlich aus hellen Mineralen (Quarze, Feldspäte), kaum Getseinsbruchstücke. Die opaken Bestandteile sind hauptsächlich anthropogenen Ursprungs, also Schlackenreste, sie sind weiter verwittert und besser kantengerundet als bei Sd-03 und Sd-04. Sie scheinen somit einen weiteren Transportweg hinter sich zu haben.

Sd-06 (Sedimente aus dem Mündungsbereich der Innersten in den Stausee): Sehr feinkörniges Material (Ton-Schlamm) aus dem ruhigen Abschnitt der Innersten beim Einfluß in den Stausee; hoher organischer Anteil (vor allem Ostracoden-Gehäuse) einzelne Quarze im Silt- bis Feinsandbereich, die gut gerundet sind; die opaken Komponenten sind ebenfalls kleiner, hierbei finden sich aber auch größere Komponenten (bis 1 mm). Die als Schlackenreste identifizierbaren Komponenten sind verwittert und kantengerundet. Die Probe Sd-06 ist zu feinkörnig um genauere mesoskopische Unterteilungen treffen zu können, der hohe Anteil an organischem Material (Pflanzenreste, Ostracodenschalen), ist typisch für eine Stillwasserfazies, in der dieses Sediment abgelagert wurde.

B-09 (Gartenerde aus Langelsheim): Ebenfalls sehr feinkörniges Material (toniger Lehm) aber auch eingestreute Komponenten im Sandbereich, die dann sehr gut gerundet sind; auch die magnetischen Bestandteile sind sehr feinkörnig, enthalten aber auch einzelne größere Schlackenreste, die gut zu unterscheiden sind (künstlicher Antransport).

S-01 (Teichschlamm aus dem mittleren Zechenteich): Sehr homogen durch gute Sortierung, feinkörnig (Tonschlamm) mit hohem Anteil an organischem Material, die wenigen größeren Komponenten sind gut gerundet; die magnetischen Komponenten sind auch sehr feinkörnig und enthalten einige Splitter von Schlacken.

2.4.2 Organischer Gehalt der Proben (quantitativ)

Die Bestandteile von oberflächlich abgelagerten Lockergesteinen lassen sich grob in organische und mineralische Komponenten einteilen.

Experimentelles - Glühverlust

Um die Menge der im Boden vorhandenen organischen Bestandteile zu ermitteln, läßt sich die Methode der Ermittlung des Glühverlustes anwenden.

Man verwendet dazu eine bis zur Gewichtskonstanz getrocknete (s.

Experimentelles aus Kap. 2.2) und genau eingewogene Menge der ursprünglichen Bodenprobe und glüht sie solange im Muffelofen bei einer Temperatur von 500°C, bis sich Gewichtskonstanz eingestellt hat.

Gewichtskonstanz ist dann erreicht, wenn nach einer Stunde Glühen der Probe im Muffelofen das Gewicht innerhalb einer Grenze von 1 mg konstant ist.

Gewogen wird zunächst nach zwei Stunden Glühen, danach wird das Gewicht stündlich kontrolliert. Die Gewichts Differenz zwischen der ungeglühten und der thermisch behandelten Probe ist die Menge an organisch verfügbarem Kohlenstoff, die während des Glühens als CO₂ entweicht. Mit dieser Methode läßt sich somit ermitteln, wie groß der Anteil an organischer Materie in den jeweiligen Boden- und Sedimentproben ist. Der Kohlenstoff, der als Karbonat mineralisch gebunden ist geht nicht in die Messung mit ein, da es höherer Temperaturen bedarf, um diesen thermisch zerstören zu können.

Ergebnisse:

In der Tabelle 1 ist eine Auflistung der Boden- und Sedimentproben mit ihrem prozentualen Glühverlust.

Probe	Differenz zu 20g Probe	Glühverlust in %
Sd-03	0,78g	3,90%
Sd-04	0,87g	4,36%
Sd-05	0,71g	3,56%
Sd-06	1,51g	7,55%
B-01	2,05g	10,24%
B-04	0,89g	4,44%
B-05	0,66g	3,29%
B-08	1,95g	9,73%
B-09	3,62g	18,08%
B-10	1,33g	6,65%
B-20	3,03g	15,16%
S-01	1,95g	9,75%

Tabelle 1: Glühverlust

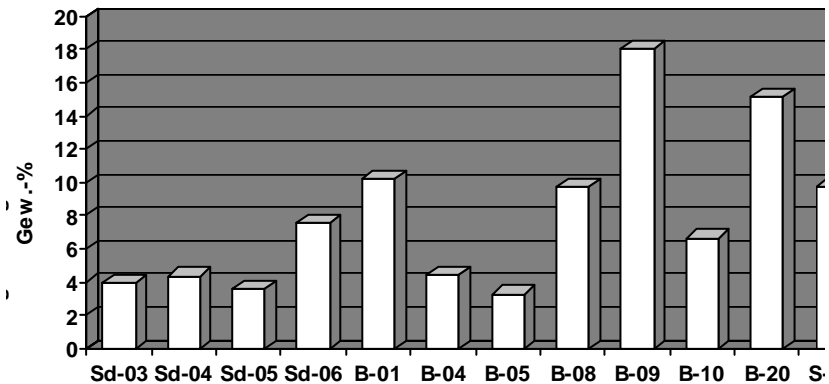


Abb.6: Prozentuale Anteile an organischem Material in den Sediment- und Bodenproben

2.5 Chemische Analytik (AAS)

2.5.1 Schwermetallgesamtgehalte

Die Gesamtmenge an Schwermetallen ist ein wichtiger Parameter zur Erforschung des Lösungs- und Migrationsverhaltens des Elementes aus den Sediment- und Bodenproben. Von entscheidender Bedeutung für die Umweltanalytik ist allerdings in diesem Fall nicht, wieviel von einem Schadstoff eine Probe enthält, sondern wieviel durch mechanische Abrasion, Lösungsmittel oder Milieuänderungen freigesetzt werden, und so in den Stoffkreislauf gelangen und von Lebewesen aufgenommen werden können. Aus der Beziehung zwischen dem Gesamtgehalt einer Probe und der durch verschiedene Extraktionsmethoden [22] freisetzbaren Mengen lassen sich jedoch wichtige Schlüsse bezüglich der Bindungsformen [23], der Emissionsquellen und des weiteren Verlaufs der Stoffwege ziehen. Deshalb wurden zunächst die Gesamtgehalte einiger Schwermetalle mit Hilfe des Königswasser-Flusssäure-Druckaufschlusses ermittelt. Im Gegensatz zur DIN 38 414 Teil 7 (S7) [24] wird hier zum Königswasser noch Flusssäure zugegeben um auch die silikatischen Anteile zu lösen, somit handelt es sich hierbei um einen Aufschluss und nicht um eine Extraktion, wie bei S7.

Experimentelles - Säuredruckaufschluss

Dabei werden 200 mg auf ~430 µm gemahlener und getrockneter Probe mit 2 ml HNO₃ (65 % ig), 6 ml HCl (37 % ig) und 1 ml HF(40 % ig) (suprapur, Fa. Merck) versetzt. Im drucksicheren Teflon-Behälter wird das Gemisch in der Mikrowelle unter hohen Temperaturen und den dadurch entstehenden hohen Drücken aufgeschlossen.

Nach dem Aufschluss werden die Proben-Lösungen auf 100 ml verdünnt und deren Schwermetallgehalte (Pb, Zn, Fe, Cu, Cr, Ni und Cd) mit der AAS, gemäß DIN 38 404-D18 gemessen (*PU 9200 Atomic Absorption Spectrophotometer (Fa.: Philips).*

Probenbezeichnung	Pb in Gew.-%	Zn in Gew.-%	Fe in Gew.-%	Cu in Gew.-%	Cr in Gew.-%	Ni in Gew.-%	Cd in Gew.-%
Sd-03	0,46	0,15	5,61	0,05	0,02	0,02	< Nwg.
Sd-04	0,12	0,08	4,10	0,01	0,01	0,00	''
Sd-05	0,47	0,44	4,31	0,02	0,02	0,01	''
Sd-06	0,63	0,43	4,78	0,03	0,03	0,01	''
B-01	0,53	0,24	3,32	0,03	0,04	0,02	''
B-04	0,12	0,02	4,80	0,01	0,03	0,01	''
B-05	0,16	0,23	2,28	0,02	0,04	0,02	''
B-08	0,09	0,06	5,91	0,01	0,04	0,01	''
B-09	0,30	0,22	3,82	0,02	0,04	0,01	''
B-10	0,32	0,23	3,80	0,14	0,04	0,02	''
B-20	0,60	0,09	4,47	0,03	0,04	0,01	''
S-01	0,22	0,08	5,61	0,01	0,03	0,01	''

Tabelle 2: Schwermetallgehalte (gemessen mit AAS)

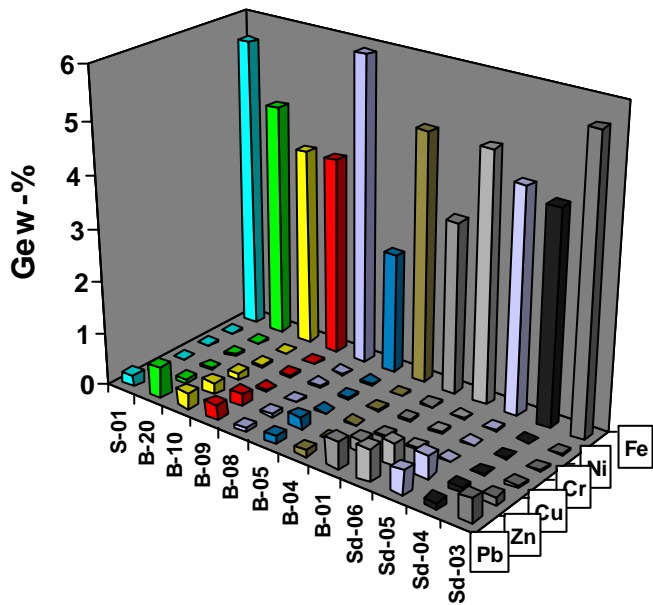


Abb.7: Schwermetallgehalte der Sedimentproben in Gew.-%

Gemessen wurden hier die Konzentrationen einiger wichtiger Schwermetalle, die zum einen in größeren Mengen häufig auftreten und zum anderen für ihre ökotoxische Wirkung bekannt sind. Eisen ist nur in deutlich höheren Mengen von schädlicher Wirkung, ist jedoch in den größten Konzentrationen unter den Schwermetallen in den Sedimenten vertreten und wichtig für spätere Untersuchungen, bei denen auf die Korrelation der Mengenverhältnisse der verschiedenen Schwermetalle eingegangen wird. Auffällig an den gemessenen Werten sind die fast ausnahmslos auftretenden hohen Gehalte an Blei und Zink. Die Mengen an Kupfer, Chrom und Nickel sind im Vergleich dazu zumeist eher klein. Der Seesener Kupferschiefer hat naturgemäß einen etwas höheren Kupfergehalt. Die Kupfergehalte sind bei allen Proben im Verhältnis zu den Blei- und Zinkgehalten relativ gering. Diese Tatsache wird durch ihre Herkunft erklärt, denn es sind ausnahmslos Proben, die aus dem Harz bzw. aus dessen näherer Umgebung stammen. Während der geologisch bedingte natürliche Gehalt an den Schwermetallen Zink und Blei in dieser vom Bergbau geprägten Gegend hoch ist, sind die Kupfererzvorkommen geringer und seltener in abbauwürdigen Mengen vorhanden. Da Zinkerzvorkommen oft an Bleierzgänge geknüpft sind, ist ein erhöhter Anteil dieser beiden Schwermetalle in den Harzer Sedimenten und Böden geologisch zu erklären (s. Kap. 1.3) [12], [14].

Eisen ist generell häufiger in der Natur vertreten als die anderen Schwermetalle, daher ist es einleuchtend, dass auch in den bearbeiteten Sedimenten die gemessenen Eisengehalte weit über den anderen Gehalten liegen. Aufgrund der besonders schädlichen Wirkung von Blei wird bei den

folgenden Elutionsversuchen zunächst dessen Mobilitäts-Verhalten genauer untersucht.

Silikat-Gesamt-Gehalte der Proben (photometrisch)

Der Hauptbindungspartner von Metallen in mineralischen Verbindungen ist das Siliziumdioxid. Die Bestimmung des Siliziumdioxids erfolgte zunächst photometrisch als Speziesanalytik, bevor eine Vergleichsmessung mit der AAS durchgeführt wurde. Neben Silizium wird bei letzterer Messmethode auch auf den Aluminiumgehalt eingegangen, da Aluminium Silizium im Silikatgitter bis zu einem grossen Anteil ersetzen kann und somit ebenfalls als Bindungspartner in schwermetallhaltigen Mineralen zur Verfügung steht. Die Photometrie ist eine einfache und schnelle Methode zur quantitativen Bestimmung von Silikaten [25]. Dazu wurden zunächst die Königswasser/Flußsäure-Aufschlüsse aus jeweils 200 mg Probe verwendet und dann die Lösungen der S-4-Eluate (s. Kap. 2.5.3). Ergebnisse s. A.5.2, A.5.3 (Anhang) u. Tabelle 3.

Experimentelles – Photometrische Bestimmung von SiO_2

Nach der *DIN-Vorschrift 38405 Anionen Teil 21 (Silicomolybdän-Blau-Verfahren)* wird 1 ml der Probelösungen mit 11 ml bidest. Wasser verdünnt, dazu kommt 4 ml Blindlösung, 1 ml H_2SO_4 und 5 ml Ammoniummolybdat-Lösung.

Nach 20 Minuten entsteht ein gelber Komplex, zu dem 50 ml bidest.

Wasser, 5 ml Oxalsäure und 3 ml Reduktionsreagenz gemischt werden.

Dann wurde mit bidest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt, in 1 cm

Plastikküvetten gefüllt und bei 815 nm gegen den Blindwert gemessen.

Probe	SiO₂-Gehalt in Gew.-%
Sd-03	0,35
Sd-04	1,38
Sd-05	0,25
Sd-06	0,88
S-01	1,25
B-01	0,20
B-04	0,30
B-05	0,20
B-08	0,20
B-09	1,67
B-10	1,38
B20	0,0

Tabelle 3: Wasserlösliche Silikate der Proben gemessen an den S-4-Eluaten (s. Kap.2.5.3)

Silizium- und Aluminium-Gehalte der Sedimentproben (spektrometrisch)

Die Silizium- und Aluminiumgehalte wurden zum Vergleich mit der AAS gemessen und die Siliziumgehalte auf Siliziumdioxid umgerechnet. Das zentrale Siliziumatom im Silikatgitter kann teilweise durch Aluminium ersetzt werden, wodurch dieses auch (wie Silizium) tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben wäre. In phyllosilikatischen Tonmineralien wechseln sich Tetraederschichten und Oktaederschichten ab [11], [26]. In diesen phyllosilikatischen Tonmineralien, die in der Regel den Hauptanteil

der Minerale in Sedimenten stellen, insbesondere wenn es sich um Korngrößen handelt, in denen sich die hier bearbeiteten Proben bewegen, kann das Aluminium neben anderen Elementen auch die Oktaederplätze besetzen, wo sie in sechsfacher Koordination von OH-Gruppen umgeben sind [26]. Das Si/Al-Verhältnis könnte also Hinweise auf den Stoffbestand der Sedimente und Böden liefern. So enthalten beispielweise Sande ein grösseres Si/Al-Verhältnis als pelitische Sedimente, die aus der Verwitterung plutonischer feldspatreicher Gesteine stammen. Im Zuge der späteren Maturierung und weiteren Verwitterung der Sedimente wird das Verhältnis verschoben. Je nach Art der Verwitterung, die wiederum vom Klimabereich abhängig ist, werden die Sedimente an Silizium oder Aluminium angereichert. Endpunkte sind der gut maturierte reine Sand und der lateritische Boden, bei dem in Folge der tropischen Verwitterung das als Quarz vorliegende Silizium gänzlich weggelöst wird und als Endprodukt $\text{Al}(\text{OH})_3$ übrigbleibt (allitische Verwitterung). Die Oberharzer Sediment- und Bodenproben sind von feuchtgemäßigtem Klima beeinflusst, unter dem Si-Oxide stabiler sind als Al-Oxide und unterliegen somit der sialitischen Verwitterung, deren Endprodukt der Kaolinit ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$) ist [27]. Dieser hat ein Si/Al-Verhältnis von 1. Der Kaolinit als alleiniges Endprodukt wird jedoch nur theoretisch erreicht, so dass in realen Böden ein hoher Prozentsatz anderer Minerale, vor allem Quarz, vorhanden ist, was das Si/Al-Verhältnis stark vergrößert.

Probe	SiO₂-Gehalt Gew.-%	Aluminium-Gehalt Gew.-%	Si/Al-Verhältnis
Sd-03	79,75	3,35	11,30
Sd-04	42,23	1,82	11,01
Sd-05	89,64	1,81	23,50
Sd-06	77,50	2,16	17,03

B-01	54,16	0,41	62,69
B-04	98,50	4,88	9,58
B-05	59,23	3,23	8,70
B-08	68,13	2,68	12,06
B-09	49,75	< 0,1	23,61
B-10	35,04	< 0,1	16,63
B-20	48,29	0,56	40,92
S-01	37,41	< 0,1	17,75

Tabelle 4: Si- und Al-Gehalte der Proben nach spektrometrischer Bestimmung

Bei dem Vergleich der Ergebnisse der Siliziumbestimmung an den Aufschlüssen der photometrischen mit der spektrometrischen Meßmethode fällt auf, dass bei der Spektrometrie bis zu viermal höhere Werte ermittelt werden. Der Diskrepanz ließ sich auch nach wiederholter Messung nach beiden Methoden nicht eliminieren. Aus diesem Grunde wurden weitere Analyse-Methode auf drei unterschiedliche Proben angewandt, um Vergleichswerte zu schaffen: die ICP-OES und die RFA als mineralogische Analyse-methode.

Gehalte gemessen mit ICP-OES:

Probe	gemessen mit ICP-OES	gemessen mit RFA
B-09	62 Gew.-%	68 Gew.-%
B-04	73 Gew.-%	77 Gew.-%
Sd-05	78 Gew.-%	71 Gew.-%

Tabelle 5: gemessene Werte mit ICP-OES und RFA

2.5.2 Diskussion der Ergebnisse mit Vergleich der Messmethoden

Die AAS ist eine Analysenmethode, die für Spurengehalte ausgelegt ist [28]. Ihr Vorteil besteht einerseits darin, dass die Elemente als absolute Konzentrationen gemessen werden, unabhängig davon in welcher Spezies oder Verbindung das Element vorliegt, und andererseits in der Genauigkeit der Ergebnisse. Daraus lässt sich der Nachteil schlussfolgern, dass die Konzentrationen von Haupt- oder Nebengemengteilen für die AAS-Analytik zu groß sind. Die angewendete Photometrie-Methode hingegen ist speziell für Siliziumdioxid ausgelegt. Andere Spezies und Verbindungen in denen Silizium vorliegt, werden nicht erkannt. Nach HEINRICHS, HERRMANN [29] bildet SiO_2 in Wasser nur bis zu einer bestimmten Konzentration eine echte Lösung, während darüber hinausgehende SiO_2 -Anteile kolloidal in Lösung gehen und so als SiO_2 -Polymere nicht mit dem Ammoniumheptamolybdat unter Bildung des Molybdosilikat-Komplexes reagieren. Somit entstehen bei der photometrischen Meßmethode deutliche Minuswerte bei den SiO_2 -Anteilen. Die photometrische Messmethode eignet sich deshalb nicht für Proben, deren SiO_2 -Gehalte Größenordnungen von Hauptgemengteilen haben. Die Silikatgehalte der S-4-Eluate, die die Menge der in Wasser gelösten Silikate anzeigen bewegen sich jedoch in photometrisch messbaren Größenordnungen.

Sowohl mit der AAS als auch mit der ICP-OES wurden durchschnittlich etwa die vierfachen Mengen gemessen. Die Unterschiede zwischen den beiden Meßmethoden AAS und ICP-OES sind auf System-Ungenauigkeiten zurückzuführen, da bei diesen spurenanalytischen Meßmethoden die Verdünnungen sehr hoch sein müssen. Die Ergebnisse der RFA-Messung und der ICP-OES-Messung der drei Versuchsproben stimmen soweit überein, dass auf weitere Messungen mit der ICP-OES und AAS verzichtet

wurde. Stattdessen wurden alle Boden- und Sedimentproben mit der RFA mit einem kompletten Elementspektrum gemessen (Ergebnisse siehe A.5.8). Während die RFA zunächst einen Überblick über die Elementverteilung der Probe liefern soll, wird die AAS hauptsächlich für die Spurenanalytik eingesetzt, wo sie genauere Ergebnisse liefert, so dass in diesem Bereich Messungen für die wichtigsten Schwermetalle mit der AAS durchgeführt wurden (s. Abb.7). Die Ergebnisse zwischen den Analysemethoden AAS und RFA unterscheiden sich bei einigen Proben in bestimmten Elementen. Dies ist bei den Sedimenten sicherlich teilweise auf die Inhomogenität der Proben zurückzuführen. Die Flusssedimente Sd-3 – Sd-6 weisen sehr unterschiedliche Schlackenreste auf, die sich wiederum in ihrer Menge an Spurenelementen unterscheiden. Ein größeres Bruchstück einer Bleischlacke wird den Gesamtgehalt von Blei, Zink oder Kupfer merklich heraufsetzen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass bei der RFA alle Elemente als Oxide mit größter Oxidationszahl umgerechnet werden. Das entspricht nicht immer den realen Gegebenheiten. Die Werte der Spuren- und Hauptelemente stimmen jedoch zumeist soweit mit den Messwerten der AAS überein, dass sie als realistisch angesehen werden können. Messungenauigkeiten die bei der RFA-Analytik vor allem durch Matrixeffekte hervorgerufen werden können, können anhand eines Standards dokumentiert werden, der unter gleichen Bedingungen mitgemessen wird. Die Standardabweichungen zwischen den Soll- und den Ist-Werten liegen dabei in einem angemessenen Rahmen (s. Abb.A.1 u. A.2 des Anhanges A.5.9, S. 125). Messungenauigkeiten bei der AAS hervorgerufen durch Matrixeffekte sind hingegen in den vorliegenden Fällen durch die Verdünnungen zu vernachlässigen.

Vergleicht man die mit der RFA gemessenen Schwermetall-Gehalte einiger Sedimentproben mit den vom Niedersächsischen Landesamt für

Bodenforschung (NLfB) [30] herausgegebenen durchschnittlichen Hintergrundwerten verschiedener Sedimenttypen, so fallen die bei einigen Elementen deutlich erhöhten Werte auf. Die für Sand/Kies als Hintergrundwerte angegebenen 10 mg/kg Pb für das 50. Perzentil (das bedeutet, dass 50 % aller Hintergrundwerte kleiner sind) werden von den meisten hier untersuchten Bachsedimenten, die als Sande angesprochen werden müssen, um ein Vielfaches überschritten. Beispielsweise enthalten die Sedimentproben Sd-03 und Sd-06 338,2 bzw. 359,3 mg/kg Blei. Der Wert der Bodenprobe B-20 kann am besten mit den Hintergrundwerten von Ton oder Lehm verglichen werden, die bei Pb bei 32 mg/kg für das 50. Perzentil liegen. Bei B-20 wurden dagegen 422,7 mg/kg Pb mit der RFA gemessen. Die Hintergrundwerte für das 50. Perzentil für Kupfer liegen bei Sand und Kies bei 10mg/kg und bei Zink bei 16 mg/kg, Fe₂O₃ ist mit 1,04 Gew.-% vertreten. Die Sedimentproben Sd-03 und Sd-06 liefern für Kupfer den Wert 543 bzw. 187 mg/kg und für Zink 1517 bzw. 2723 mg/kg. Die Fe₂O₃-Gehalte der beiden Sedimentproben liegen bei 5,08 bzw. 4,1 Gew.-%. Diese Vergleiche machen die hohen Schwermetallgehalte der Harzer Flusssedimente in Beziehung zu ihrer Umgebung deutlich. Die EU-Richtlinie für Grenzwerte in Böden und Schlämmen (86/278/EWG) sieht bei Blei einen 20 mal kleineren Wert vor als beispielsweise von der Probe Sd-03 erreicht wird (mit AAS gemessen). Bei Zink und Kupfer ist der Wert von Sd-03 gegenüber den EU-Grenzwerten um das 10 fache überschritten. Bei den meisten anderen Flusssedimenten verhält es sich ähnlich.

2.5.3 Schwermetallanalytik an Eluaten

Elutionsmethoden

Um die Mobilität eines Elementes aus Proben zu erfassen, werden im allgemeinen DIN-Verfahren zum Herstellen von Eluaten verwendet. Diese DIN-Verfahren werden u.a. dazu angewandt, Grenzwert-Belastungen zu ermitteln, die vom Gesetzgeber festgelegt sind. Das geläufigste DIN-Verfahren ist das DIN 38 414 Teil 4, kurz: „S-4-Verfahren“, bei dem eine bestimmte Feststoff-Probenmenge 24 Stunden lang mit destilliertem Wasser durch eine Drehung um die Querachse („Überkopf-Drehung“) bewegt wird [31], [32]. Dieses Verfahren soll eine Lösung von Stoffen durch Sickerwässer im Boden simulieren. Obwohl dieses Verfahren durch den Einsatz von destilliertem Wasser nur unzureichend natürlichen Bedingungen entspricht ist es zum Beispiel ein dem Regelwerk der LAGA [33] zugrunde liegendes Verfahren zur Ermittlung von Grenzwertbestimmungen löslicher Schadstoffe aus Abfallprodukten wie beispielsweise Schlacken [34].

Eine andere Anwendung ist das Schütteln von einer Feststoff-Probe mit 1 molarer Ammoniumacetat-Lösung bei pH 7. Das gelöste Ammoniumacetat erhöht die Ionen-Menge des Lösungsmittels und somit die Löslichkeit der Substanzen aus dem Probenmaterial. Vor allem aber werden hierbei Metall-Kationen zu basischen Acetaten gebunden. Je nach Element können zudem $(\text{NH}_4)_x$ -Komplexe gebildet werden. Das NH_4 -Ac.-Verfahren kann mit der Elutionsmethode mit NH_4NO_3 (DIN V 19 730) [35] und der in [32] beschriebenen Na-Ac.-Elution verglichen werden. Die Ergebnisse der beiden Verfahren belegen das unterschiedliche Lösungsverhalten an der Menge der nachweisbaren Elemente im Eluat. Auch hierbei kann kritisiert werden, dass das beschriebene Verfahren nicht den realen Reaktionsbedingungen im gesamten ökologischen Kreislauf entspricht. Bindungsverhalten und Stoffübergänge im Wasser/Boden-Kreislauf sind aufgrund der kaum erfassbaren Menge an sowohl organischen als auch anorganischen

Bindungspartnern sehr komplex. Hier wurde noch eine neue Variante der Acetat-Elution angewandt: zu der 1 molaren Ammoniumacetat-Lösung wurden zusätzlich verschiedene Lösungsmittel (unterschiedliche Tenside) zugesetzt. Diesem Arbeitsschritt lag zum einen die Idee zugrunde, die Wirkung unterschiedlicher Schadstoffe aufeinander zu ermitteln, und zum anderen die Wirkung von ionischen (kationisch und anionisch) und nichtionischen Bindungspartnern zu erforschen. Ein weiteres Elutions-Verfahren ist das sog. pH-stat.-Verfahren [32], [36], [37]. Diese Methode ist ein automatisierter Elutionsvorgang, bei dem eine bestimmte Probemenge 24 Stunden lang auf einem Horizontal-Schüttler bewegt wird, wobei der pH-Wert mittels 2 molarer HNO_3 konstant auf einem Wert von 4 gehalten wird. Dieser Arbeitsschritt simuliert eine Übersäuerung des Bodens, wie sie beispielsweise durch den Eintrag von saurem Regen entsteht. Als Variation dieses Arbeitsschrittes kann auch im alkalischen eluiert werden. Dabei wird der pH-Wert 24 Stunden lang mit 2 molarer NaOH auf 11 gehalten. Reale Beispiele hierfür sind seltener, man kann sich jedoch einen hohen Karbonatgehalt von Wässern durch gesteigerte Kalklösung oder eine lokal begrenzte pH-Wert-Erhöhung durch Abbau organischen Materials vorstellen. Die Arbeiten [22], [32], [36] und [38] behandeln weitere Elutionsmethoden und deren Variationen und diskutieren ihre Ergebnisse.

Elution mit Ammoniumacetat

Als erste Elutionsmethode wurde das Verfahren mit Ammoniumacetat angewendet. Die 1 molare Ammoniumacetat-Lösung wird als Elutionsmittel verwendet, weil Ammoniumacetat zum einen durch seine hohe Ionenstärke und zum anderen durch die hohe Affinität der Acetat-Ionen mit Metallen Bindungen einzugehen eine hohe Löslichkeit der Blei-Ionen aus der

Bodenmatrix bedingt. Um die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Schadstoffen, in diesem Falle Tenside und Blei, untersuchen zu können. Das differenzierte chemische Verhalten der einzelnen Tenside lässt außerdem Schlüsse auf die Bindungsparameter und –partner in den Bodenproben zu. Die Ergebnisse sollten Aufschlüsse darüber liefern, ob sich die oberflächenaktiven Substanzen auf die Mobilität der Blei-Ionen oder - Komplexe auswirken.

Experimentelles – NH₄-Ac.-Elution

Von den homogenisierten Proben wiegt man exakt zweimal 5 g einer jeden Bodenprobe ab und gibt pro 5 g 100 ml einer 1 molaren Ammoniumacetat-Pufferlösung dazu, die man zuvor mit HNO₃ (p.a.) auf pH 7 eingestellt hat. Die Proben kommen dann für zwei Stunden auf den Horizontalschüttler, wo sie bei 300 U/min. gerührt werden.

Als Variante dieser Elutionsmethode wurden nach der beschriebenen Elutionslösung nacheinander drei verschiedene Tenside zugesetzt. Es wurde ein kationisches Tensid (Heptansulfonsäure (Fa.: *Fluka*)), ein anionisches Tensid (Hexadecyltrimethyl-Ammonium-Bromid (Fa.: *Fluka*)) und ein organisches nichtionisches Tensid (Brij 35 (Fa.: *Sigma*)) angewendet. Dabei wurde der Pufferlösung jeweils 2 g/l des jeweiligen Tensides zugesetzt.

Elution nach DIN 38 414 Teil 4 „S-4-Elution“

Experimentelles – S-4-Elution

Bei dem zweiten Verfahren, der S-4-Elution, wiegt man 100 g Bodenprobe

Elution nach dem pH-stat-Verfahren

Experimentelles – „pH-stat-Elution“

Hierbei wird ebenfalls 100 g Bodenprobe abgewogen, in ein 2-l-Glas überführt und 1 l destilliertes Wasser zugesetzt. Das Glas wird zusammen mit einer Elektrode und einem Titrierschlauch auf einen Horizontalschüttler gestellt und ebenfalls 24 Stunden geschüttelt. Der pH-Wert wird auf pH 4 eingestellt, so dass bei höherem pH-Wert automatisch 2 molare HNO_3 zugesetzt wird. Nach den Elutionsvorgängen wird jeweils durch 0,45 μm Kohle-Nitrat-Filterpapier filtriert und die Eluate mit konz.- HNO_3 (p.a.) auf einen pH-Wert < 1 stabilisiert.

Der pH-Wert wird während der Dauer des Versuches registriert, und nach Beendigung der Elution kann der jeweilige Säureverbrauch abgelesen werden. Der Säureverbrauch korreliert mit der Säureneutralisationskapazität (ANC) des jeweiligen Bodens. Die Säureneutralitätskapazität gibt Aufschluss über die Pufferkapazität der Bodenbestandteile. Ein karbonatreicher Boden hat beispielsweise eine deutlich höhere Pufferkapazität als ein Quarzsand. Der Säureverbrauch ist dann wesentlich größer.

Elementanalyse (AAS)

Die Konzentrationen an Blei in den Eluaten wurden mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie gemessen (Flammen-AAS). Bei den Ammoniumacetat- und den Tensid-Elutionen musste die Kalibrierung der unterschiedlichen Matrix angepaßt werden, d.h. die Standardlösungen mussten mit der entsprechenden Menge des jeweiligen Tensides angereichert werden. Die Messergebnisse zeigen, dass durch die verschiedenen Elutionsmethoden sehr unterschiedliche Mengen von Blei mobilisierbar sind.

Ergebnisse der NH₄-Acetat-Elutionen und deren Variationen

Probe	absolut mobilisierbare Menge von Pb in mg/kg bei NH ₄ -Ac.	absolut mobilisierbare Menge von Pb in mg/kg bei NH ₄ -Ac.+Katione ns..	absolut mobilisierbare Menge von Pb in mg/kg bei NH ₄ -Ac.+Anion.e ns	absolut mobilisierbare Menge von Pb in mg/kg bei NH ₄ -Ac.+nichtiont ens.
Sd-03	401	299	334	370
Sd-04	56	43	41	55
Sd-05	304	280	344	414
Sd-06	582	504	600	750
B-01	597	542	548	624
B-04	193	257	212	249
B-05	36	280	306	350
B-08	48	64	60	49
B-09	85	83	85	74
B-10	29	25	31	33
B-20	1106	898	988	1097
S-01	228	155	166	158

Tabelle 6: Pb-Gehalte der Eluate mit Ammoniumacetat und Tensiden

Ergebnisse der S-4-Eluate

Die Bleikonzentrationen wurden nach diesem Elutionsverfahren ebenfalls mit der Flammen-AAS gemessen. Wichtig ist hierbei auch der pH-Wert der Lösungen nach dem Eluieren, da dieser Aufschluss über den Boden-pH sowie die durchfließenden Sickerwässer liefert.

Probe	pH-Wert	Absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg
Sd-03	5,8	1,95
Sd-04	5,6	1,05
Sd-05	6,1	1,45
Sd-06	6,1	3,05
B-01*	7,8*	1,35
B-04*	4,7*	7,70
B-05*	5,7*	1,05
B-08*	7,4*	0,15
B-09*	6,7*	2,85
B-10*	7,3*	0,10
B-20	4,6	3,95
S-01*	6,0*	2,45

**Tabelle 7: Pb-Gehalte der S-4-Eluate
Ergebnisse des pH-stat.-Verfahrens**

Die Messung der Eluate des pH-stat.-Verfahrens brachte folgende Ergebnisse:

Probe	ANC (Säurepufferkapazität) in mol/kg	absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg
Sd-03	0,50	39,6
Sd-04	0,51	5,6
Sd-05	2,35	131,8

Sd-06	2,9	111,0
B-01*	1,04*	165,1
B-04*	0,05*	57,9
B-05*	0,16*	18,0
B-08*	0,55*	9,1
B-09*	0,74*	1,9
B-10*	2,51*	13,7
B-20	0,28	17,7
S-01*	0,21*	16,4

Tabelle 8: Pb-Gehalte der pH-stat-Eluate

?? Die mit * markierten Ergebnisse der pH-Wert-Messungen und ANC-Messungen weichen teilweise von denen von BLUM [5] ab, der die mit * markierten Proben für die Kupferanalytik ebenfalls verwendet hat, zeigen aber generell die gleiche Tendenz.

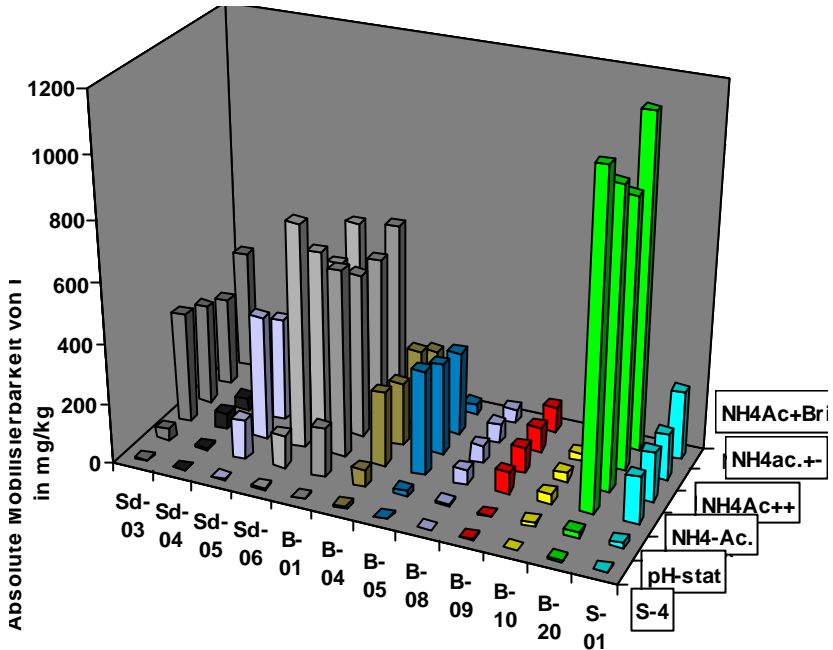


Abb.8: In dem Diagramm sind alle absoluten Pb-Konzentrationen der Messungen der unterschiedlichen Elutionsmethoden zusammengestellt: v.v.n.h.: S-4, pH-stat, NH₄-Ac., NH₄-Ac.+ Heptansulfonsäure (kationisch)(+), NH₄-Ac.+Hexadecyltrimethylammoniumbromid (anionisch)(-), NH₄-Ac.+Brij (nichtionisch).

2.5.4 Diskussion der Elutionsergebnisse

Erfahrungsgemäß werden bei der Elution mit Ammoniumacetat oder anderen Variationen der Acetat-Elution gegenüber den anderen Elutionsmethoden am meisten Schwermetall-Ionen freigesetzt (vergl. [7], [32]). Mit der konstant

sauren Elution pH-stat (pH 4) lassen sich teilweise noch erhebliche Mengen freisetzen, während das S-4-Verfahren grundsätzlich die geringsten Konzentrationen freisetzt. Schwermetallhaltige Verbindungen in den Böden sind zumindest teilweise säurelöslich. Dadurch werden größere Mengen der Metalle freigesetzt und sind in den Elutionslösungen wiederzufinden. Die Ergebnisse der S-4-Elutionen weisen insgesamt die geringsten Bleikonzentrationen auf, was die geringe Wasserlöslichkeit der bleihaltigen Verbindungen dokumentiert. Die photometrische Messung zur Silikatbestimmung hat jedoch eine geringe Löslichkeit der Silikate bei destilliertem Wasser gezeigt. Veränderungen im pH-Wert der Bodenlösungen der S-4-Elutionen gegenüber H₂O-dest. (pH 7) werden durch Bodenbestandteile hervorgerufen und bedingen eine geänderte Löslichkeit der Partikel gegenüber derjenigen in wässriger Lösung bei pH 7. Die Sedimentproben sind möglichst unverändert für die Untersuchungen verwendet worden. Außer einer vorsichtigen Entwässerung (bei 40° C), um die Einwaagen konstant zu halten, wurden die Proben unbehandelt für die Elutionsversuche verwendet. Ein niedriger pH-Wert eines S-4-Eluates zeigt also, dass die Probe von Natur aus einen niedrigen pH-Wert hat, wenn sie von Sicker- oder Oberflächenwasser durchflossen wird. Ursachen hierfür können Bestandteile sein, die durch das Regenwasser mit der Probe in Kontakt kommen, z.B. Sulfate (saurer Regen) oder Bodenbestandteile aus der Probensubstanz, die in wässriger Lösung sauer reagieren. Der erste Fall wäre eine externe Ansäuerung, die somit in der Natur auch erneuerbar ist. Der zweite Fall wäre eine pH-Wert-Erniedrigung durch interne Reaktion, die die Wasserlöslichkeit bestimmter Bestandteile, die in wässriger Lösung sauer reagieren, anzeigt. Hier wäre die Säurereaktion gewissermaßen erschöpflich. Eine Bodenprobe, die von Natur aus, also beim S-4-Versuch, sauer reagiert

wie z.B. B-20, gibt zwar beim S-4-Versuch eine durchschnittliche Menge Blei frei, bei der pH-4-Elution wird jedoch nur noch, relativ zum Gesamtgehalt (s. Abb.7), wenig Blei mobilisiert. Die Bodenprobe B-01 ist diejenige mit dem höchsten pH-Wert bei der S-4-Elution (pH 7,8) und diejenige mit der größten Bleimobilisierung beim pH-stat-(pH 4)-Elutionsversuch (165,1 mg/kg). Bei dieser Probe fand während der pH-stat-Elution also die größte Milieuänderung statt, was sich in hoher Bleimobilisierung äußert. Dagegen musste bei B-20 der pH-Wert nur um 0,6 gesenkt werden, um pH 4 zu erreichen. Die leicht säurelöslichen bleihaltigen Verbindungen der Probe sind also größtenteils bereits vorher während der langen Dispositionszeit im Gelände in Lösung gegangen. Die geringfügige pH-Wertabsenkung von 4,6 auf 4,0 konnte nicht mehr viel Blei in Lösung bringen. Die Elutionsergebnisse stellen also einen Jetzt-Zustand der Proben dar, wieviel Schwermetalle zuvor im Gelände während der langen Lebensdauer der Sedimente freigesetzt wurden, ist hieraus nicht ersichtlich. Die Vergleiche zwischen S-4- und pH-stat-Elution machen jedoch zum einen die Menge der Schadstoffemission bei Milieuänderungen abschätzbar und zum anderen mit Blick auf die Gesamtgehalte die Löslichkeiten der Verbindungen unter bestimmten Bedingungen erkennbar. Die Menge an verbrauchter Säure (HNO_3) beim pH-stat-Versuch, um den pH-Wert konstant auf 4 zu halten, korreliert außer mit dem Ausgangs-pH-Wert, mit der Säurepufferkapazität (ANC) der einzelnen Proben. Deren Puffervermögen ist davon abhängig, wieviel puffernde oder basisch reagierende Bestandteile enthalten sind. Da das pH-stat-Elutionsverfahren eine „worst-case-Simulation“ darstellt, kann die Säurepufferkapazität als Maß der Wahrscheinlichkeit des Eintreffens einer „worst-case-Situation“ angesehen werden. In der Anwendung wird damit die Möglichkeit einer Bodenübersäuerung abschätzbar [37]. Als

wichtigster Puffer ist sicherlich das Karbonat und Bikarbonat zu nennen, jedoch können auch andere Bodenbestandteile (Metallverbindungen) basisch reagieren und somit den Säureverbrauch steigern. Säureeintrag während der Elution zeigt an, dass säureneutralisierende Bestandteile in Lösung gegangen sind. Handelt es sich dabei um Bleiverbindungen (z.B.: Bleicarbonat), so ist das im Eluat nachweisbar. Bei den Sedimentproben Sd-05 (Flusslauf der Innersten) und Sd-06 (Stillwasserbereich der Innersten-Mündung in den Stausee) ist eine hohe Säurepufferkapazität feststellbar. Obschon ihr pH-Wert im S-4-Versuch im leicht sauren liegt, können die wahrscheinlich karbonathaltigen Bestandteile, die sich im Flussbett angesammelt haben, noch einen relativ hohen Anteil an Säure bis zur pH-Wert-Absenkung auf 4 puffern. Entsprechend ist die Blei-Mobilisierung von der S-4- zur pH-stat-Elution deutlich erhöht (Abb.8). Fraglich bleibt die deutlich erhöhte Mobilisierbarkeit der Probe B-04 (Waldboden) trotz sehr geringer Pufferkapazität. Es ist jedoch hierbei auffällig, dass auch schon beim S-4-Versuch aufgrund des niedrigen Ausgangs-pH-Wertes deutlich erhöhte Freisetzungen erfolgen. In der Dissertation von BLUM [7], der unter anderem auch die Elutionsversuche mit den beiden Kupferschiefen B-01 (Mansfelder Kupferschiefer) und B-10 (Seesener Kupferschiefer) zur Kupferanalytik durchgeführt hat, wird festgestellt, dass die hohe Säurepufferkapazität dieser beiden Proben mit erhöhter Kupfermobilisierbarkeit korreliert. Entgegen dieser Untersuchungen ist die Bleimobilisierbarkeit in vorliegender Untersuchung nicht so eindeutig, was auf andere Bindungspartner schließen lässt. Da jedoch Blei eher als Kupfer karbonatisch gebunden ist, ist zu erwarten, dass hierbei andere Verbindungen die hohe Pufferkapazität verursachen.

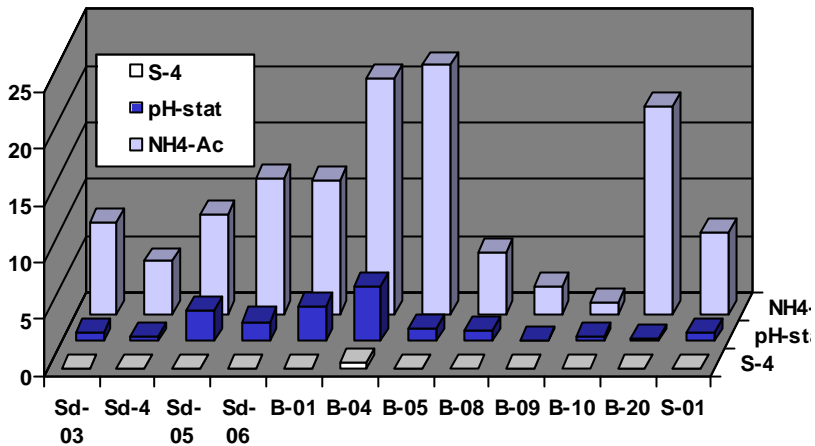


Abb. 9: Durch Elution freisetzbare Pb-Anteile bezogen auf den Gesamtgehalt der jeweiligen Probe

Die Abbildung 9 zeigt, wie hoch die Unterschiede der Mobilisierungen zwischen den Elutionsmethoden sind. Die Proben B-05 (Haldenmaterial), B-20 (Boden aus der Schalke-Aue) und S-01 (Teichschlamm) haben nur geringe mobilisierbare Pb-Anteile bei den pH-stat- und S-4-Elutionen, was mit ihrem sauren feuchten Dispositionsmilieu zu erklären ist, weisen aber hohe Mobilisierbarkeiten mit Ammoniumacetat auf. Das bedeutet, dass ein hoher Anteil der in sauren wässrigen Lösungen stabilen Pb-Bindungen durch Ammoniumacetat austauschbar ist. Die Proben B-08 (Bodenaushub B-Horizont), B-09 (Gartenerde) und B-10 (Kupferschiefer Seesen) haben jeweils nur sehr geringe Mengen an austauschbaren Blei-Ionen, d.h.: es lassen sich nur sehr geringe Anteile ihres Gesamtgehaltes an Blei bei allen drei Elutionsversuchen freisetzen. Die Proben B-04 (Waldboden) und S-01

(Teichschlamm) weisen vor allem bei der Ammonium-Acetat-Elution relativ hohe lösliche Bleianteile auf, obwohl ihr Gesamt-Bleigehalt gering bleibt. Diese deutlichen Unterschiede im Lösungsverhalten machen für die Anwendung deutlich, dass es notwendig ist verschiedene Elutionsmethoden einzusetzen um ein Gefährdungspotential sinnvoll einschätzen zu können. Unabhängig von den hier angestellten Vergleichen der unterschiedlichen Elutionsmethoden sei darauf hingewiesen, dass die Blei-Gehalte bereits der S-4-Elutionen so gut wie aller untersuchten Proben die LAGA-Zuordnungswerte für die DIN-S-4-Eluate bei Böden verschiedener Einbauklassen [33] um durchschnittlich das zehnfache überschreiten.

Ammoniumacetat-Elution und der Einfluss der Tenside

Die Ergebnisse der Ammoniumacetat-Elutionen unter dem Einfluss verschiedener Tenside ist unter anderen Gesichtspunkten zu betrachten. Vergleicht man die unterschiedlichen Meßergebnisse der AAS-Messungen bei den verschiedenen Tensid-Elutionen, so fällt sofort auf, dass sich die Ergebnisse in zwei Gruppen einteilen lassen: Bei der größeren Menge der Proben konnten bei der Elution mit reinem Ammoniumacetat und bei den Elutionen mit Brij eine größere Blei-Menge gemessen werden, als bei dem positiv ionischen Tensid Heptansulfonsäure und dem negativ ionischen Hexadecyl-Trimethyl-Ammoniumbromid. Bei der zweiten Gruppe der Proben ist das Ergebnis nicht so eindeutig, jedoch lässt sich grob betrachtet ein gegenteiliges Verhalten feststellen.

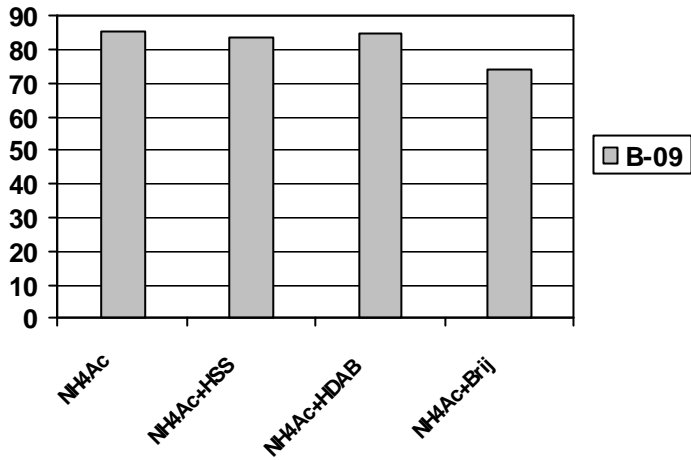


Abb.10: absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg

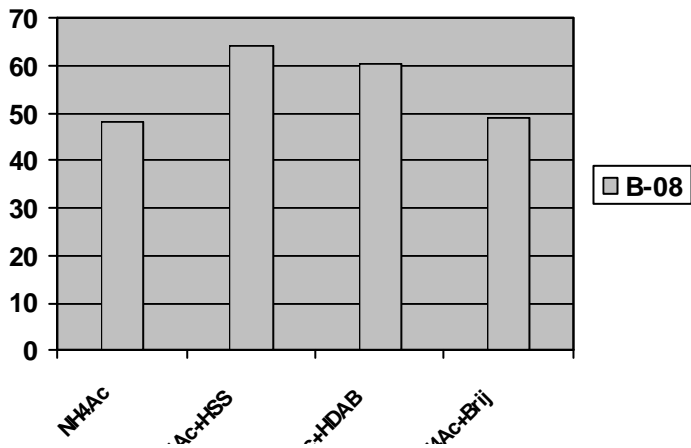


Abb. 11: absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg

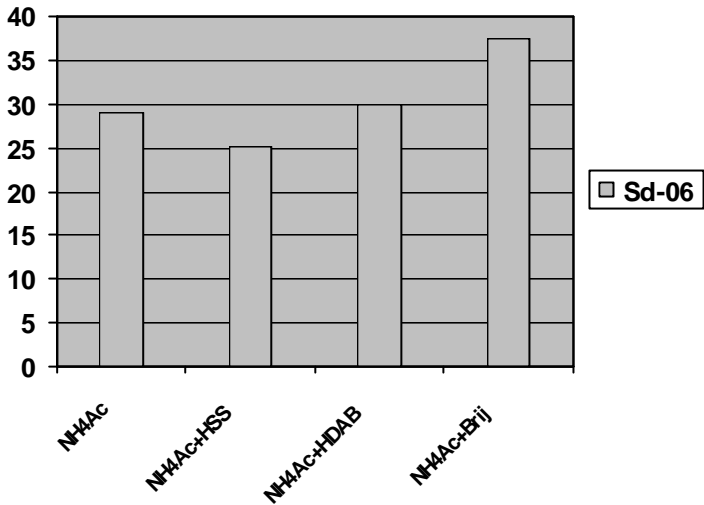


Abb.12: absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg

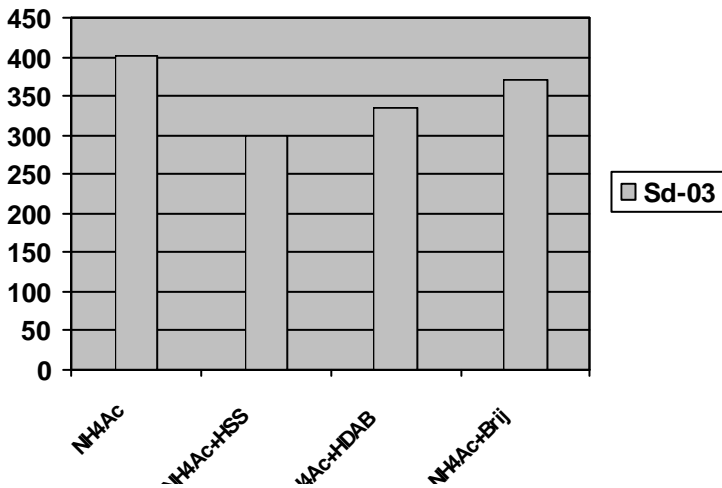


Abb.13: absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg

Die Abbildungen 10 – 13 zeigen, dass die zugesetzten Tenside einen Einfluß auf die Mobilität der Blei-Ionen haben. Je nach Art der Proben wirken sich die ionischen und die nichtionischen Tenside jeweils entweder positiv oder negativ auf die Mobilisierbarkeit aus. Zum Verständnis, warum die Proben sich mehr oder weniger einheitlich, aber in zwei Gruppen getrennt unterschiedlich verhalten, muss näher untersucht werden, worin die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Proben liegen. Die Proben, bei denen die ionischen Tenside eine Hemmung der Mobilisierbarkeit bewirken, sind alle Flusssedimente (Sd-03 – Sd-06), die feinkörnige Bodenprobe B-20 aus dem Überflutungsbereich des Oberharzer Flusses Schalke und solche Proben, die vom Bergbau auf unterschiedliche Weise beeinflusst wurden: die Kupferschiefer aus Mansfeld und Seesen. Diese Sedimente unterscheiden sich zum Teil stark in ihrer Korngröße. In ihrer mineralischen Zusammensetzung und ihren Gesamtgehalten an Schwermetallen unterscheiden sie sich nur geringfügig, lediglich die Probe Sd-04 fällt wegen ihrer geringeren Schwermetallkonzentrationen auf (s. Abb.: 7). Die Proben lassen bei reinem Ammoniumacetat und bei dem nichtionischen Tensid Brij die stärksten Blei-Mobilisierungen erkennen. Bei sowohl kationischen wie auch anionischen Tensiden ist die Mobilisierbarkeit gehemmt und zwar bei dem kationischen Tensid in stärkerem Maße als bei dem anionischen. Dieses Verhalten ist mit einer Ausnahme einheitlich, unabhängig von der Korngröße. Da Blei, wenn es aus einem Feststoff in Lösung geht, als Kation in wässriger Lösung vorliegt, ist einsehbar, dass die Bindung dieser Kationen zum anionischen Pol des Tensides stärker ist. Das erklärt die höhere Mobilisierbarkeit bei anionischem Tensideinfluss gegenüber dem kationischen, es erklärt aber noch nicht die

geringere Löslichkeit des Schwermetalls in der Lösung mit dem anionischen Tensid und dem Ammoniumacetat gegenüber der reinen Ammoniumacetat-Lösung. Die Erklärung hierzu liefern Überlegungen zu den Wechselbeziehungen zwischen den Tensiden und dem Ammoniumacetat. Da die Hauptwirkung bei der Ammoniumacetat-Elution in der Lösung der Schwermetall-Kationen durch das Acetat-Anion besteht, ist einsichtig, dass bei Zusatz von kationischem Tensid die beiden unterschiedlichen Kationen miteinander in Konkurrenz treten und somit die Wirkung aufheben. Bei dem anionischen Tensid werden die Metallkationen mit den H^+ -Ionen, die aus der Dissoziation von NH_4^+ zu NH_3 stammen, konkurrieren. Die Elutionen mit Brij zeigen bei den Sediment-Proben wieder deutlich erhöhte Mobilisierbarkeiten, da hier die zugesetzten Stoffe nicht untereinander konkurrieren.

Dieser Effekt tritt jedoch bei einigen der anderen Proben zurück, wo Brij die Mobilisierbarkeit hemmt. Diese Proben weisen einen erhöhten Gehalt an organischem Material gegenüber der mineralischen Komponente auf. Es sind die Gartenerde (B-09), der Teichschlamm (S-01) und der Waldboden (B-08) (s.: Abb.6). Der höhere Anteil an organisch gebundenem Blei hat unter dem Einfluss von nichtionischem Tensid hier offensichtlich aufgrund des ähnlichen Verhaltens von nichtionischem Tensid und organischen Bodenpartikeln eine höhere Bindungsstabilität, so dass sich die Löslichkeit durch die Acetat-Lösung verringert. Die Probe B-08 zeigt als Ausnahme ein gesteigertes Löslichkeitsverhalten unter Anwesenheit von ionischen Tensiden, was auf kinetisch geänderte Prozesse aufgrund von anderen Bodenpartikeln beim Elutionsvorgang zurückzuführen sein könnte.

Einfluß der Korngröße

Entscheidend bei der Beurteilung der Elementkonzentrationen in den Eluaten generell ist der Einfluß der Korngröße auf die Wirksamkeit der bei der Elution verwendeten Lösungen [39], [40]. So lässt sich ganz allgemein sagen, dass bei allen Elutionsmethoden die Wirkung bei kleineren Korngrößen deutlicher ist als bei größeren. Das liegt an der größeren Menge an verfügbarer Oberfläche der Partikel. Je kleiner die Durchschnittskorngröße der Sedimente umso größer wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Bei besonders schlecht sortierten Proben wie einigen Flusssedimenten wurden die Partikel größer 5 mm aussortiert, da sonst bei einer Menge von 5 g in Frage gestellt wäre, ob die Proben repräsentativ sind. Bei besonders feinkörnigen Proben wie beispielsweise S-01 (Bodenschlamm Zechenteich) oder B-20 (Auelehm der Schalke) (s. Abb. 1 - 5) ist davon auszugehen, daß die bei der Elution eingesetzten Lösungen wirksamer die Mobilität der Pb-Ionen unterstützen und somit die Konzentration im Eluat erhöhen (vergl. [39]). Bei den genannten Proben wird dies besonders bei den Ammonium-Acetat-Elutionen deutlich.

Sortierung der Sedimente

Zur weiteren Untersuchung wurden die Sedimentproben B-9, Sd-03, Sd-04, Sd-05 und Sd-06 unter dem Binokular nach ihren Bestandteilen getrennt. Dabei wurde nur die Kornfraktion < 5 mm berücksichtigt. Über einer Petrischale wurde das Sediment möglichst einschichtig ausgelegt. Da in den Flusssedimenten mikroskopisch erkennbar ist, dass sie eine große Anzahl unnatürlicher, also anthropogener Komponenten enthalten und diese

aufgrund ihrer häufig glasig erscheinenden Oberflächenstruktur als Schlackensplitter zu deuten sind, wurde, der Annahme folgend, dass diese Partikel viel Eisen und andere ferromagnetische Bestandteile (z.B. Chrom-Eisen-Spinell, Eisenspinell und andere Eisenoxide) enthalten [41], aus den Proben diese Fraktion mit einem Magneten abgetrennt. Auf diese Weise kann zwar keine vollständige Trennung der humösen und mineralischen Komponenten von Schlackensplittern erzielt werden, das Gleichgewicht wird jedoch deutlich in die eine bzw. andere Richtung verschoben. Die Analysen der Ammoniumacetat-Elutionen der Proben nach der Trennung lassen dazu eindeutige Schlüsse zu. Der ferromagnetische Anteil der Proben beträgt durchschnittlich nur etwa 5 Gew.-%. Insgesamt stellen die ferromagnetischen Bestandteile der Proben bis zu 18 Gew.-% dar:

Sd-03 = 6 Gew.-%

Sd-04 = 18 Gew.-%

Sd-05 = 2 Gew.-%

Sd-06 = 1,2 Gew.-%

B-09 = 2,8 Gew.-%

S-01 = 0,4 Gew.-%.

Die an der magnetischen Fraktion abgereicherten Proben wurden nach den bekannten NH_4 -Acetat-Verfahren sowie mit den bekannten Tensiden eluiert. Die Ergebnisse der Elutionsanalysen zeigten, dass die Proben durch das Abtrennen der ferromagnetischen Bestandteile deutlich weniger Blei enthalten:

Sd-03: 7,90mg/l entgegen 20,03mg/l bei der unbehandelten Probe

Sd-04: 1,35mg/l entgegen 2,82mg/l bei der unbehandelten Probe

Sd-05: 9,70mg/l entgegen 15,22mg/l bei der unbehandelten Probe

Sd-06: 20,82mg/l entgegen 29,12mg/l bei der unbehandelten Probe

B-09: 1,63mg/l entgegen 4,17mg/l bei der unbehandelten Probe

S-01: 7,31mg/l entgegen 11,4mg/l bei der unbehandelten Probe.

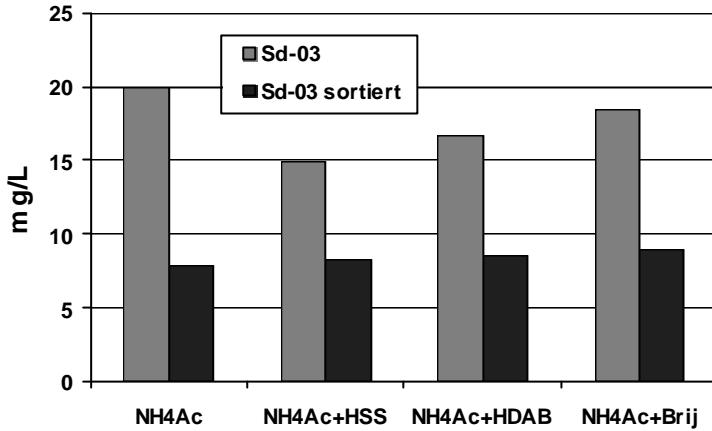


Abb.14: Unterschiede in den Bleigehalten der Elutionen vor und nach der magnetischen Sortierung bei Sd-03

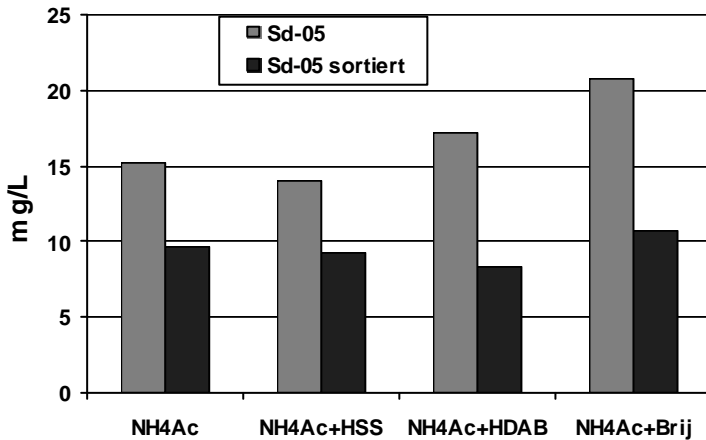


Abb.15: Unterschiede in den Bleikonzentrationen der Elutionen vor und nach der magnetischen Sortierung bei Sd-05

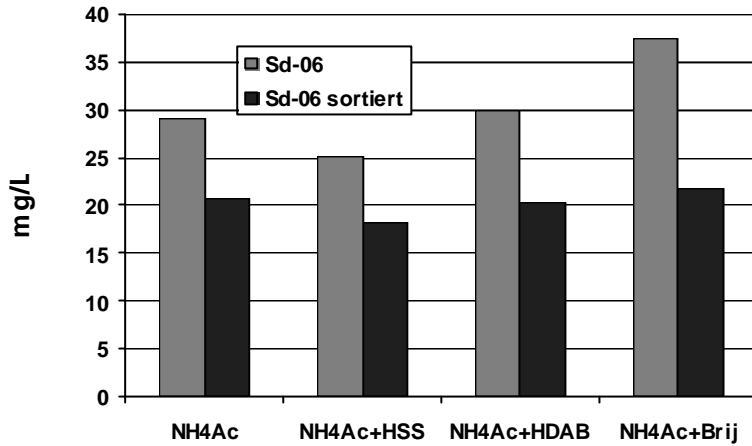


Abb.16: Unterschiede in den Bleigehalten der Elutionen vor und nach der magnetischen Sortierung bei Sd-06

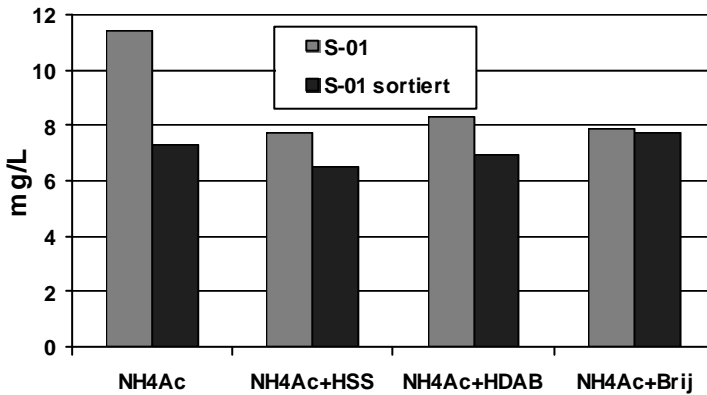


Abb.17: Unterschiede in den Bleigehalten der Elutionen vor und nach der magnetischen Sortierung bei S-01

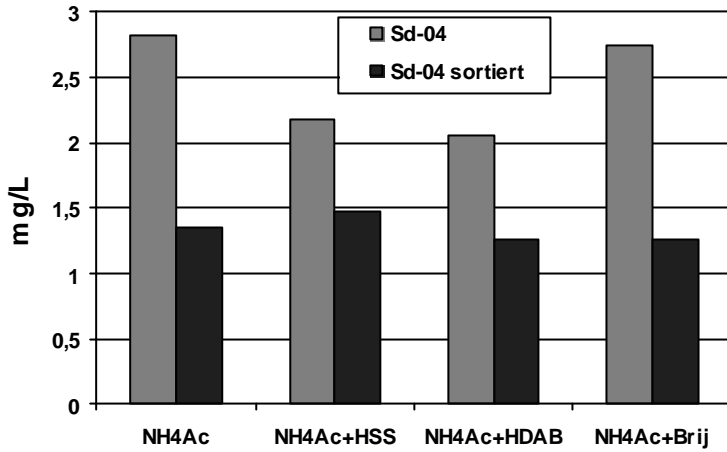


Abb.18: Unterschiede in den Bleigehalten der Elutionen vor und nach der magnetischen Sortierung bei Sd-04

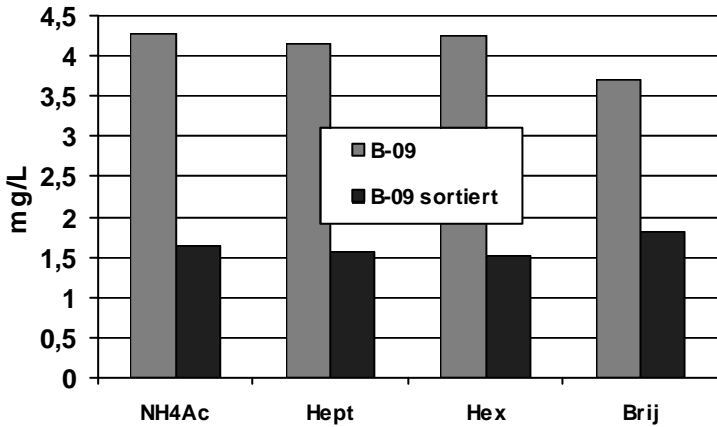


Abb.19: Unterschiede in den Bleigehalten der Elutionen vor und nach der magnetischen Sortierung bei B-09

Die Proben Sd-03, Sd-04, Sd-05, Sd-06, B-09 und S-01 wurden nach dem Abtrennen der ferromagnetischen Bestandteile zusätzlich mit den Tensiden Heptansulfonsäure, Hexadecyltrimethyl-Ammoniumbromid und Brij 35 eluiert:

Probe	Heptansulfonsäure:	Hexadecyltrimethyl:	Brij 35:
Sd-03:	8,30mg/l	8,60mg/l	8,99mg/l
Sd-04:	1,48mg/l	1,26mg/l	1,26mg/l
Sd-05:	9,22mg/l	8,33mg/l	10,64mg/l
Sd-06:	18,28mg/l	20,35mg/l	21,83mg/l
B-09:	1,56mg/l	1,51mg/l	1,81mg/l
S-01:	6,54mg/l	6,91mg/l	7,70mg/l

Tabelle 9: Bleigehalte der Elutionslösungen nach der magnetischen Trennung

Die Bleigehalte in den Eluatn haben sich nach der Abtrennung der magnetischen Fraktion bis zu einem Drittel des ursprünglichen Wertes verringert. Bei den Proben Sd-06 und S-01 war die Trennung wegen der geringen Korngröße schwierig. Bei diesen Proben ist der Unterschied in den Bleigehalten zwischen den beiden Elutionsreihen auch entsprechend geringer.

Die Proben mit dem größten Anteil ferromagnetischer Bestandteile haben zugleich die geringsten gemessenen Anteile an Blei in der Elution nach der Trennung. Eine direkte Beziehung zwischen der Blei-Mobilität und den ferromagnetischen, also eisenhaltigen Bestandteilen liegt auf der Hand. Ein Zusammenhang zwischen hohen Eisen- und Bleigehalten ist bereits auf der Abb.7 erkennbar. Die Sedimentproben Sd-03, Sd-04, Sd-05 und Sd-06 sowie

die Bodenproben B-09 und B-10 lassen da erkennen, dass ein hoher Eisengehalt mit einem hohen Bleigehalt oder anderen hohen Schwermetallgehalten korreliert. Diese differenzierteren Untersuchungen insbesondere an den Flusssedimenten führen somit gleich zu dem Thema Metallhüttenschlacken. Untersuchungen zu den Schwermetallmobilitäten der Schlacken in isolierter Form sind in Kapitel 3 aufgeführt. Weitere Zusammenhänge werden im Kapitel 3.3 diskutiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Elutionen nach dem Abtrennen der ferromagnetischen Partikel eine deutlich geringere Bleimenge aufweisen. Daraus ist zu folgern, daß die mobilisierbaren Bleigehalte zu einem grossen Anteil aus den magnetisch abgetrennten Partikeln, also Schlackenresten, stammen. Das Elutionsverhalten unter dem Einfluss der Tenside ist jedoch weitestgehend gleich geblieben. Die Ergebnisse zeigen, dass zwar ein Großteil, aber nicht alles des vorhandenen Bleis an die ferromagnetischen „Schlacken“-Reste gebunden ist (Die 6 Gew.-% Schlackenanteil in Probe Sd-3 enthalten immerhin ca. 50 % des gemessenen Bleis). Außerdem ist davon auszugehen, dass nach der Magnet-Trennung noch ein Anteil an bleihaltigen Schlackenpartikeln in der Rest-Probe zurückbleibt weil er nicht eisenhaltig und somit ferromagnetisch ist. Andererseits werden bei der magnetischen Trennung auch einige natürliche ferromagnetische Komponenten mit aussortiert, die kein Blei enthalten. Unter der Fragestellung, warum die Bleigehalte zum größten Teil aus den Schlackenresten, zum Teil aber auch aus den natürlichen Sediment-Partikeln stammen, werden in den folgenden Kapiteln Bindungsformen sowie Ad- und Desorptionsverhältnisse diskutiert.

2.6 Bindungsformen

2.6.1 Theoretisches zu den Bindungspartnern

Mineralische Bindungsformen

In den Sedimenten und Bodenproben ist das Blei als Bestandteil der natürlichen Komponenten vor allem in der Feinkorn-Fraktion zu suchen [42]. Das hängt damit zusammen, dass Blei-Ionen aufgrund ihres Ionenradius von 124 pm in Silikatgittern das K^+ (133 pm) ersetzen können und in Karbonaten das Ca^{2+} (106 pm) [43]. Kalium ist in Feldspäten und vor allem aber in Schichtsilikaten vorhanden, die die Tonminerale und somit in Sedimenten die Feinkornfraktion stellen. Aufgrund der lockeren Bindung des Kaliums und anderer Kationen an die Oberflächen der Schichten in den Schichtsilikaten kann hier relativ einfach ein Austausch stattfinden, während die Bindungen in den Tektosilikaten stabiler sind. Tonminerale, die im Boden häufig vorkommen wie beispielsweise der Montmorillonit, weisen einen negativen Ladungsüberschuss von bis zu zwei Dritteln pro Elementarzelle auf, was durch austauschbare Kationen ausgeglichen wird, die teilweise nicht in der theoretischen Zusammensetzung vorkommen [44]. Das sind zumeist Ionen, die in Sickerwässern immer in ausreichender Anzahl vorhanden sind, wie K, Na oder Ca. Wenn Blei aufgrund geogener oder anthropogener Gegebenheiten reichlich vorhanden ist, kann auch sein Einbau in das Gitter

der Schichtsilikate möglich sein. Desweiteren kommt Blei in der natürlichen Mineral-Phase Galenit (PbS) vor. Dieses Mineral tritt gerade im Harz als sog. Gangmineral aufgrund der besonderen geologischen Gegebenheiten, die mit der Granit-Intrusion im Karbon zusammenhängen, häufig auf und ist ein Grund für die jahrhundertealte Bergbauaktivität in der Gegend. Hierdurch ist eine geologisch bedingte, natürliche überdurchschnittliche Bleianreicherung zu erklären. Eine sekundäre Folge der Bergbau-Aktivität ist das Vorhandensein von bleihaltigen Schlackenresten, die sich vor allem durch Regen- und Flusswasser ubiquitär verteilen. Solche unnatürlichen Mineralphasen lassen sich manchmal unter dem Binokular erkennen, da sie nicht die natürlichen Kristallstrukturen aufweisen, sondern als Folge der schnellen Abkühlung ein oberflächlich glasiges Erscheinungsbild aufweisen. Sie sind stets opak und die Korngrößen liegen hauptsächlich im Bereich von psamitischen Sedimenten (0,063 – 2 mm). Bei kleinerer Durchschnittskorngröße der Sedimente sind auch die Schlackenreste kleiner und liegen etwa bei Siltkorngröße (0,002 – 0,063 mm). Sichere Hinweise darauf, dass es sich hierbei um Schlackensplitter handelt, liefern die Untersuchungen mit der Mikrosonde (s. Kapitel 3.3.2). Schlacken enthalten neben einer nicht natürlich vorkommenden Metall-Zusammensetzung vor allem aus Silizium- und Metalloxiden zusammengesetzte Silikate, wodurch die Stabilität der Phasen heraufgesetzt wird. Die Untersuchungen an der Mikrosonde zeigen, dass vor allem in den Flusssedimenten viele Mineralphasen auftreten, die diese unnatürlichen Elementzusammensetzungen aufweisen. Mitunter treten dabei Körner auf, die fast ausschließlich aus Blei- und Eisensilikat bestehen. Solche Körner können aufgrund ihrer hohen spezifischen Dichte in den Flusssedimenten nach dem Prinzip der Seifen-Lagerstätten-Bildung angereichert sein. In

natürlichen sedimentären Blei-Lagerstätten tritt Blei fast ausschließlich als Bleiglanz (Galenit, PbS) auf und ist dabei vorwiegend von Zink in Form von Zinkblende (ZnS) begleitet. Die Vergesellschaftung ist offensichtlich durch den chalkophilen Charakter der beiden Schwermetalle bedingt, die sich ansonsten in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich unterscheiden [45]. Während Blei in der Natur hauptsächlich in sulfidischen Verbindungen auftritt kommen natürlich gebildete Blei-Karbonate und Blei-Silikate sehr selten vor. Bis auf wenige Funde von natürlichen Bleisilikaten unterschiedlicher Beimengungen in Namibia (freundl. Mittlg. Prof. P. Keller Universität-Stuttgart) ist kaum etwas bekannt. Aufgrund der oben angesprochenen unnatürlichen Metallzusammensetzung sind hingegen Bleisilikate in Schlacken aus der Buntmetallverhüttung ein häufiges Phänomen. Mikrosondenuntersuchungen (s. Kapitel 3.3.2) haben gezeigt, dass Blei je nach Verhüttungsweise und Ausgangserzen oft auch gediegen oder in Form von Legierungen mit anderen Buntmetallen auftritt. Nach KHORASANI [46], [47] ist jedoch ein geringer diadocher Einbau von Blei in Olivinen ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$) und Magnetiten möglich. Blei-Ionen, die durch Lösung bleihaltiger Verbindungen, wie sie in Schlacken vorkommen, in wässriger Lösung vorliegen, können wieder von natürlichen Mineralen wie Schichtsilikaten adsorbiert werden.

Organische Bindungspartner

Neben den nachweislich vorhandenen Bleigehalten in den mineralischen Komponenten des Bodens sind es organische Partner, an die sich das Blei im Boden bindet. Diese organischen Bestandteile des Bodens sind vor allem Humus und Humussäuren. Sie stellen eine Vielzahl von Verbindungen, die

mit den Blei-Kationen Komplex-Verbindungen eingehen. Bestandteile des Humus sind unter anderem Huminstoffe und Huminsäuren. Sie weisen als funktionelle Gruppen Carboxyl-, Carbonyl-, Hydroxyl- und Methoxygruppen auf, an denen ein Austausch von Kationen, vorzugsweise H^+ , gegen Metall-Kationen stattfindet [48]. Humus bezeichnet die Gesamtheit aller Abbauprodukte organischen Materials sowie deren Zwischenstufen. Die hohe Affinität zu organischen Komplexbildnern spielt bei der Bindung von Schwermetallen generell eine große Rolle. Jedoch sind die Affinitäten und somit die Metall-Komplex-Stabilitäten der verschiedenen Schwermetalle sehr unterschiedlich. Komplexbildner unter den organischen Säuren sind vor allem die Fulvo- und die Huminsäuren [48]. Ist ihre Bindung zum Blei stärker als die von Blei zu silikatischen Verbindungen, so können sich auch ionische Metallkomplexe bilden, die so die Mobilität der Pb-Ionen erhöhen. Andererseits können auch organo-mineralische Verbindungen gebildet werden. Es kommt dabei zunächst zu Ionenbindungen zwischen dem Humusmaterial und den Außenschichten der Phyllosilikate [27]. Am anderen Ende der organischen Verbindungen können sich dann Schwermetall-Ionen wie Blei binden. Diese Bindungsform würde einer Mobilisierung entgegenwirken. In Wasser gelöste, nicht ausgefällte Bleikomplexe hingegen können durch Fließgewässer oder Sickerlösungen weit transportiert werden. Der Anteil an organischer Substanz in Tongesteinen beträgt im Mittel 1,1 %. In Lockersedimenten, die auf der Bodenoberfläche abgelagert sind, ist jedoch mit deutlich erhöhten Anteilen organischen Materials zu rechnen [26]. Darüber, in welchem Maße die organischen Komponenten im Boden die Adsorptionsfähigkeit beeinflussen, herrschen in der Fachliteratur sehr unterschiedliche Meinungen. Nach ZIMDAHL u. SKOGERBOE [49] sind es hauptsächlich diese Bodenbestandteile, die dem Blei als Bindungspartner

dienen. In sandigen Böden findet aufgrund von mangelndem Kationenaustauschvermögen nach ZIMDAHL und SKOGERBOE wenig Pb-Adsorption durch die mineralischen Komponenten statt, da in diesen Sedimentarten kaum Schichtsilikate vorkommen, so dass der Hauptanteil der Bleiadsorption durch die organischen Komponenten stattfindet. Nach HILDEBRANDT u. BLUM [50] trägt der Bodenumus am meisten zur Immobilisierung des Bleis bei. HARTER [51] zufolge hat jedoch das organische Material keinen großen Einfluß auf die Adsorption von Blei.

Um sich der Frage zu nähern, in wie fern und in welchen Quantitäten sich Blei an organische oder anorganische Bindungspartner anlagert, wird im Folgenden ein UV-Aufschluss durchgeführt. Anschließend werden Adsorptionsversuche mit verschiedenen Schwermetallen an Böden und Bodenbestandteilen durchgeführt.

2.6.2 Versuche zu den Bindungspartnern

UV-Aufschluss

Um die Boden- und Sedimentproben grob in ihre zwei Hauptgruppen von Bindungspartnern für Blei (organische und anorganische) zu trennen, wird ein UV-Aufschluss durchgeführt. Der UV-Aufschluss zerstört die organischen Bestandteile der Proben, während die mineralischen Komponenten unverändert bleiben. Durch die Zerstörung der organischen Bindungspartner wird das daran gebundene Blei freigesetzt, geht in Lösung und wird nach dem Filtrieren im Filtrat wiedergefunden. Die Quantifizierung

des in Lösung gegangenen Bleis lässt erkennen, welcher Anteil des Gesamtbleigehaltes organisch gebunden ist.

Experimentelles – UV-Auflschluss

Für den UV-Auflschluss werden 2 g der jeweiligen Probe in einem Reagenzglas mit 20ml dest. Wasser und stündlicher Zugaben von 100µl H₂O₂ (30%ig) mehrere Stunden von einem speziellen UV-Strahler bestrahlt (*Gerät: 705 UV-Digester, Fa. Metrohm*). Nach eigenen Untersuchungen bleibt der Messwert für Blei in der Lösung nach 4 Stunden konstant, so dass der Auflschluss nach dieser Zeit beendet werden kann. Danach wird membranfiltriert, mit dest. Wasser auf 100ml aufgefüllt und mit der AAS der Bleigehalt des Filtrates gemessen.

Ergebnisse

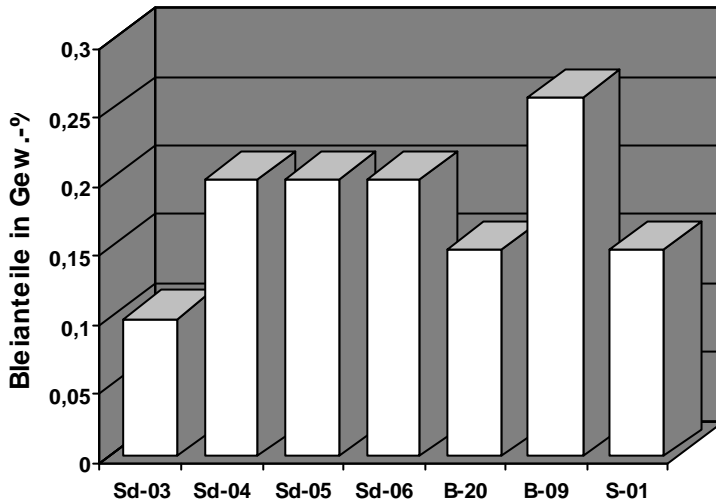


Abb. 20: Anteile an organisch gebundenem Blei bezogen auf den Gesamtgehalt

Adsorptions- und Desorptionsvorgänge

Um zu untersuchen, ob neben den leicht als schwermetallhaltige Stoffe identifizierbaren Schlackensplittern auch die natürlichen Sediment- und Bodenpartikel schwermetallführend sind und somit auch als Emmissionsquellen zur Verfügung stehen, werden Adsorptionsversuche durchgeführt. Dabei bedient man sich zunächst Modellschubstanzen, um die Systeme einfach zu halten und die ablaufenden Prozesse möglichst überschaubar zu machen.

Es wurde die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Modellsubstanzen bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Dabei kamen die Stoffe Bentonit, FeOOH (Goethit), eine humusreiche Bodenprobe (Gartenerde B-09) und zwei verschiedene Huminstoffe (Huminstoff A und Huminstoff ST) zum Einsatz.

Experimentelles – Adsorptionsversuche mit Modellsubstanzen

Es werden jeweils 200 ml einer 1000mg/l-Pb-Standardlösung (*aus $Pb(NO_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l (Fa. Merck)* in der Konzentration 10 mg/l verwendet. Diese werden zusammen mit jeweils 2 g der jeweiligen Festsubstanz (Bentonit, (*Fa.: Fluka*) Gartenerde, FeOOH (eigene Herstellung)) 24 h auf dem Horizontalschüttler langsam bewegt (200 U/min), nachdem zuvor der pH-Wert auf jeweils 2, 4, 6 und 8 eingestellt wurde. Bei einem pH-Wert > 4 entstand leichte Trübung durch ausfallendes $Pb(OH)_2$. Deshalb wurde bei den pH-Werten 6 und 8 zusätzlich Citronensäure (*Citronensäure-1-hydrat, Fa.: Merck*) als Komplexbildner in gleicher stöchiometrischer Konzentration zugesetzt (Stöchiometrie Pb-Citronens.: 1:1).

Die Citronensäure dient als organischer Komplexbildner, der die Bedingungen im Labor möglichst realitätsnah werden lässt, da auch in der Natur kein $Pb(OH)_2$ ausfällt, sondern die Pb^{2+} -Ionen von unterschiedlichen Bindungspartnern komplexiert bzw. gebunden werden. Für die Versuche mit den Huminstoffen (*Huminstoff A: aus Torf extrahiert, Fa.: Serva, Huminstoff ST aus Ton extrahiert, Fa.: Serva*) müssen diese zunächst in Lösung gebracht werden. Dazu wird jeweils eine gehäufte Spatelspitze (ca. 20 mg) der Huminstoffe auf 1 l dest. Wasser im Becherglas gegeben und unter Bewegung gehalten auf $50^\circ C$ erhitzt.

Als Weiterführung der Versuchsreihe wurden die durch die Adsorption künstlich kontaminierten Stoffe nach dem bekannten Ammoniumacetat-Verfahren eluiert.

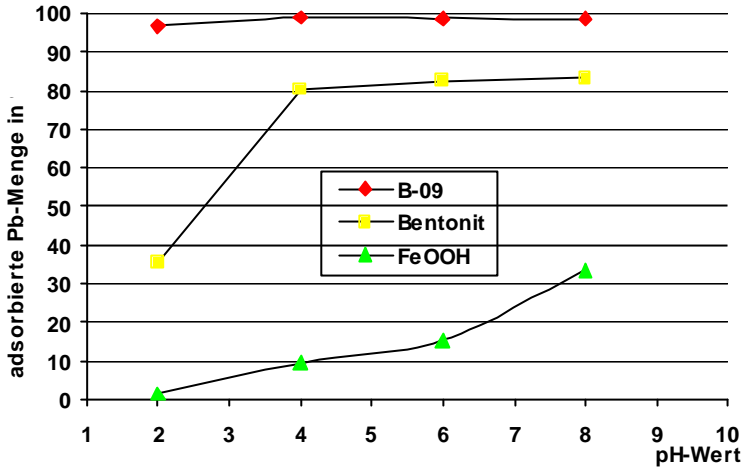
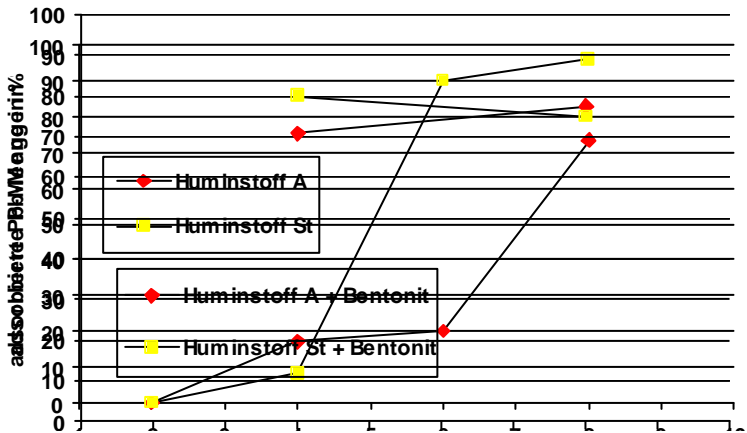


Abb.21: Menge an adsorbierten Pb²⁺-Ionen bei verschiedenen pH-Werten an eine Bodenprobe und zwei Modellsubstanzen



Adsorption von verschiedenen Kationen an unterschiedliche Modellsubstanzen

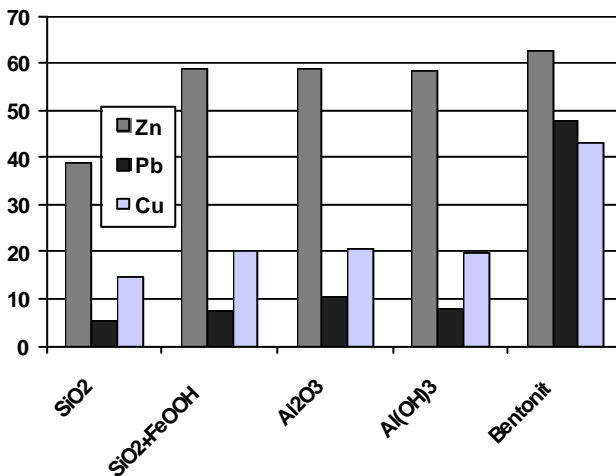
Die nächste Versuchsreihe geht einen Schritt weiter. Hier werden neben Blei-Ionen noch Zink- und Kupfer-Ionen in das System eingebracht. Neben einem Vergleich des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens der unterschiedlichen Schwermetalle soll diese Versuchsreihe aufklären, ob die unterschiedlichen Schwermetall-Ionen miteinander um die Adsorptionsplätze konkurrieren. Als zusätzliche Erweiterung der Versuchsreihe werden weitere Modellsubstanzen eingesetzt, um auch diesbezüglich weitere Vergleiche anstellen zu können.

Experimentelles – Ad- und Desorptionsversuche mit Modellsubstanzen

Die Schwermetalllösungen von Zn^{2+} , Pb^{2+} , und Cu^{2+} aus den Standardlösungen: $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Pb(NO_3)_2$ jeweils 1000 mg/l Fa.: Merck in bekannten Konzentrationen werden mit definierten Mengen von Modellsubstanzen über 24 h bewegt. Es werden jeweils 200 ml einer Versuchslösung, die je 10 mg/l Pb^{2+} , Zn^{2+} und Cu^{2+} enthält, auf jeweils 4 g Modellsubstanz gegeben. Dann werden die Probe-Lösungen 24 h auf dem Horizontalschüttler in Bewegung gehalten, filtriert und das Filtrat auf seine Pb, Zn und Cu Gehalte hin mit der Flammen-AAS vermessen. Die Differenz zwischen den gemessenen Werten und 10 mg/l ist die von den Modellsubstanzen adsorbierte Menge. Die so kontaminierten Modellsubstanzen werden danach mit dest.H₂O wieder 24 h mit dem Horizontalschüttler verrührt und danach mit AAS die erneut freigewordenen Mengen gemessen. Die dabei gemessenen Mengen zeigen die durch H₂O wieder desorbierte Menge.

Sie wird ins prozentuale Verhältnis zur zuvor adsorbierten Menge gesetzt.

Dass diese Adsorptionsverhalten pH-abhängig sind, zeigen Adsorptionsversuche mit unterschiedlichen pH-Werten. Der Adsorptionsvorgang wurde einmal bei pH 11 und einmal bei pH 4 durchgeführt. Der Desorptionsvorgang wurde bei den zuvor bei pH 11 adsorbierten Stoffen mit pH 5 durchgeführt und bei den zuvor bei pH 4 adsorbierten Stoffen wurde der pH-Wert beibehalten. Die Modellsubstanzen waren: SiO_2 , FeOOH auf SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Bentonit. Diese Stoffe wurden ausgewählt, da sie mögliche Verwitterungsendprodukte darstellen und somit in Böden in großen Mengen vorhanden sein können. Al_2O_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ bilden meistens ein Gemisch, vor allem in lateritischen Böden.



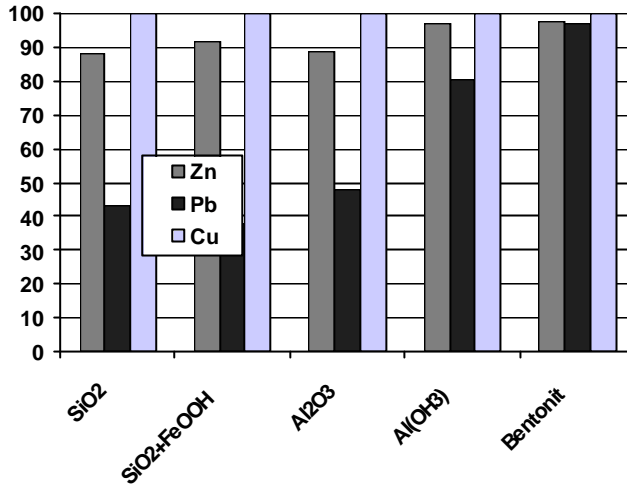


Abb.25: Menge an adsorbierten oder ausgefällten Kationen in % bei pH11

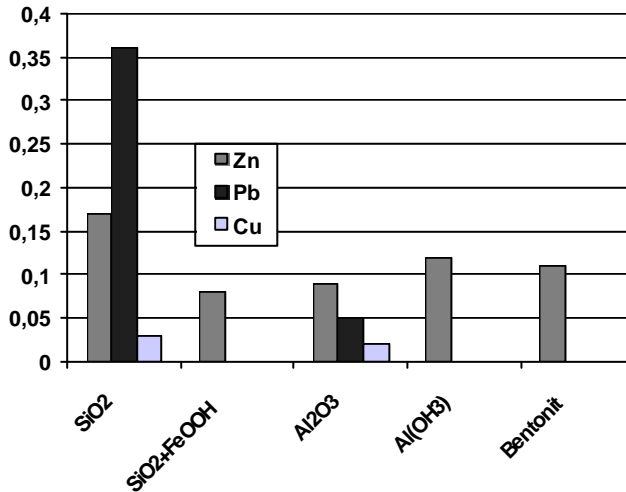


Abb.26: Menge an desorbierten Kationen in % bei pH4

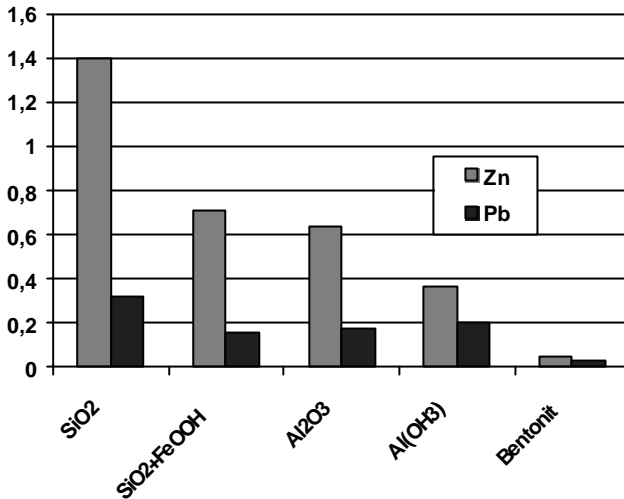


Abb.27: Menge an desorbierten Kationen in % bei pH5

2.7 Zusammenfassende Diskussion zu den Bindungspartnern

Adsorptionsverhalten natürlicher und künstlicher Substanzen

Beim UV-Aufschluss (s. Abb. 20) wird das organische Material zerstört, Silikate (und Erze) werden jedoch dabei nicht verändert, somit sollte im Filtrat nur das zuvor organisch gebundene Blei gefunden werden. Der hohe Pb-Gehalt in der UV-Aufschlusslösung der humusreichen Gartenerde (Abb.20) zeigt deutlich, dass bei höherem Humusgehalt auch mehr Blei organisch

gebunden wird. Es wird jedoch zugleich deutlich, dass nur ein geringer Anteil des Gesamtbleigehaltes an den Humus gebunden ist. Dennoch zeigen die Versuche mit der Blei-Lösung und der Gartenerde sowie der Huminstoffe, dass freie Pb-Ionen an Humusbestandteilen adsorbiert werden. Diese werden nach TILLS und ALLOWAY [52] als metallorganische Komplexe gebunden, der Hauptteil liegt jedoch zumindest in sauren Böden kationisch vor. Eluiert man diese kontaminierten Proben danach wieder nach dem Ammoniumacetat-Verfahren, so wird bei der Gartenerde fast alles zuvor gebundene Pb wieder ausgewaschen, während bei der Bentonit-Probe nur etwa zwei Drittel der zuvor gebundenen Blei-Menge wieder in Lösung gehen. Demnach sind die durch Bentonit anorganisch gebundenen Ionen mit Ammoniumacetat nicht so leicht austauschbar wie die der Gartenerde, die zumindest zum Teil organisch gebunden sind. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass durch die komplexierende Wirkung der hoch-molekularen organischen Verbindungen der Humusstoffe die Pb-Ionen gebunden werden [27], und zwar wahrscheinlich in noch stärkerem Ausmaße als bei den Tonmineralen, dass jedoch diese Bindungen nicht so fest sind wie bei den Tonmineralen und infolgedessen bei der Ammoniumacetat-Elution wieder gelöst werden können. Insofern bietet sich ein Modell an, nach dem Huminstoffe und –säuren für die Blei-Ionen eher als temporäre Bindungspartner, also als eine Art „Transportmedium“, dienen, während der Hauptteil der dauerhaft gebundenen Blei-Ionen an und in den Silikaten lokalisiert ist.

Die Austauschkapazität der Bodenpartikel hängt von Größe und Art der Tonminerale und organischen Substanzen sowie der zur Verfügung stehenden Oberfläche ab. Von den Tonmineralien haben die Vermiculite und Smectite die größte spezifische Oberfläche. Sie sind wie die Illite

Dreischichtsilikate, weisen aber im Gegensatz zu diesen eine hohe Aufweitfähigkeit auf, so dass bei ihnen auch die Zwischenschichten als Ionenaustauscher fungieren können [48], [27]. Die Versuche mit den Modellsubstanzen bestätigen diese Überlegungen. Der Bentonit, der zu den Smectiten gehört, adsorbierte bis zu 80 % der in der Standardlösung vorkommenden Pb^{2+} -Ionen. Bei der humusreichen Gartenerde B-09 waren die Ergebnisse noch deutlicher: hier wurden die vorhandenen Pb^{2+} -Ionen fast komplett von den Bodenpartikeln adsorbiert. Der limonitreiche Quarzsand dagegen ließ sich nur schlecht kontaminieren, die verwendete Pb -Standardlösung zeigte nach dem Versuch nur geringe Erniedrigung in der Konzentration.

Die Diagramme Abb.21 – 23 zeigen die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit verschiedener Modellsubstanzen und einer Bodenprobe. Es wird deutlich, dass die Adsorptionsfähigkeit von Bentonit deutlich höher liegt als die von Limonit ($FeOOH$), während zwei verschiedene Huminstoffe je nach pH-Wert noch höhere Adsorptionsfähigkeit aufweisen (Huminstoff A ist ein aus Torf extrahierter Huminstoff, Huminstoff St aus tonhaltigem Boden). Bemerkenswert ist die pH-Wert-Abhängigkeit der Modellsubstanzen bei der Adsorption. Alle Modellsubstanzen zeigen ein mit steigendem pH-Wert positiv korreliertes Adsorptionsverhalten (s. Abb.21 - 23). $FeOOH$ und die Huminstoffe weisen bei pH 2 noch keine Bindungsfähigkeit zu Blei auf, während der Bentonit bei diesem pH-Wert bereits ein Drittel der vorhandenen Blei-Ionen adsorbiert hat. Seine Adsorptionsfähigkeit steigt im pH-Bereich von 2 bis 4 sehr stark an. Der Huminstoff A hat die größte Steigerung seiner Bindungsfähigkeit im pH-Bereich 6 bis 8, während die von Huminstoff St schon im Bereich von pH 4 bis 6 liegt. Insgesamt ist die Adsorptionsfähigkeit der beiden Huminstoffe

stärker pH-Wert-abhängig als bei den anorganischen Modellsubstanzen. Im für die Adsorption von Blei günstigsten gemessenen pH-Wert (pH 8) weist der Huminstoff St den höchsten Adsorptionswert von über 95 % auf. Bentonit hat bei pH 8 über 80 % Blei adsorbiert und Huminstoff A über 70. Goethit zeigt mit über 30 % bei pH 8 deutlich geringere Adsorptionsfähigkeit. Die von SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL [48] beschriebenen spezifischen Adsorptionsprozesse die mit zunehmendem pH-Wert an Stärke gewinnen scheinen sich hierin deutlich zu machen.

Eine Ausnahme bildet die Bodenprobe (B-09). Deren Bindungsfähigkeit liegt bei allen pH-Werten über 90 % und ist weitaus weniger pH-Wert-abhängig als die Modellsubstanzen. Dieses unerwartete Verhalten kann in der Kombination von anorganischen und organischen Bestandteilen, die in der Probe in nicht näher bestimmbarer Vielfältigkeit vorhanden sind, begründet liegen. Betrachtet man die (Abb. 23), bei der die beiden unterschiedlichen Huminstoffe in Kombination mit Bentonit bei unterschiedlichen pH-Werten auf die Bleilösung einwirken, so liegt eine Erklärung auf der Hand. In der Kombination mit der anorganischen Substanz Bentonit sind die beiden Huminstoffe nicht nur weitaus weniger pH-Wert-abhängig in ihrem Adsorptionsverhalten, ihre pH-Abhängigkeit verhält sich sogar gegenläufig. Diese gemessenen Effekte könnten sich bei der Bodenprobe (B-09), in der verschiedenste organische und anorganische Bestandteile miteinander wechselwirken, überlagern. Untersuchungen von BLUME und HELLRIEGEL [53] haben gezeigt, dass 80 % des Bleis in den obersten 20 cm des Bodenprofils gebunden ist und auch nach 10 Jahren noch 99 % des einmal zugeführten Bleis in den oberen 50 cm des Bodens gebunden ist [54]. Da die für diesen Adsorptionsversuch eingesetzte Gartenerde dem A-Horizont zugehört erklärt das beschriebene Adsorptionsverhalten die

Untersuchungen an den Bodenprofilen. Nach HERMS und BRÜMMER [55], die ebenfalls verschiedene Löslichkeiten von Blei in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht haben, zeigen Bodenproben mit hohen Gehalten an organischem Material wesentlich geringere Pb-Löslichkeit. Die organische Substanz der Böden wirkt in stark saurem Milieu also stärker löslichkeitserniedrigend als mineralische Komponenten [55]. Wie auch weitere Untersuchungen zeigen, ist die pH-Abhängigkeit der Adsorptionsfähigkeit proportional zur pH-Abhängigkeit des Löslichkeitsverhaltens (vergl. [48]).

Ad- und Desorptionsverhalten mineralischer Substanzen

Die Diagramme Abb. 24 - 27 zeigen nicht nur die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit der einzelnen Modellsubstanzen, sondern sie vergleichen auch die unterschiedlichen adsorbierten Mengen bei den verschiedenen Metall-Kationen. So wird zum Beispiel bei pH 4 deutlich, dass Bentonit insgesamt viel mehr Kationen adsorbiert als die anderen Stoffe, die untereinander relativ gleiche Adsorptionsfähigkeit aufweisen. Diese Beobachtung ist konform mit den Ergebnissen aus der Versuchsreihe in Abb. 21. Auch hier zeigt ja Bentonit eine deutlich höhere Bindungskapazität als das Eisenhydroxid. Die verschiedenen Oxide untereinander weisen ähnliche Aufnahmefähigkeit auf, weil sie zum einen aus den oben angeführten Gründen weniger Oberfläche für die Reaktion mit den Schwermetallen haben und zum anderen aufgrund ihrer Kristallstrukturen inerte sind. Quarz (SiO_2) ist über einen großen pH-Bereich ein stabiles Mineral und sehr verwitterungsbeständig. Lösungsvorgänge finden in der Natur bei gewöhnlich auftretenden pH-Werten nur sehr langsam in

geologischen Zeiträumen statt. Da das Oxid einen ungeladenen Festkörper darstellt, ist eine Kationenadsorption schwer vorstellbar. Trotzdem findet sie innerhalb eines gewissen Rahmens statt. Die Löslichkeit von SiO_2 steigt mit zunehmendem pH-Wert an. Im Alkalischen bilden sich in geringem Maße polymere, zumeist negativ geladene Si-OH-Komplexe [56]. Bei Überschreiten ihrer Löslichkeit geht die gelöste Kieselsäure dann in einen „Sol-Zustand“ über, d.h. es fallen kolloide Teilchen aus [11], die dann aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften die Fähigkeit zum Ionenaustauschen besitzen. Eine chemische Bindung an negativ geladene Si-OH-Komplexe ist möglich, jedoch bleibt die Löslichkeit von SiO_2 , wie oben angeführt bei pH 4, in so engem Rahmen, dass fraglich bleibt, ob für die gemessene Adsorption der Kationen diese Erklärungen ausreichen. Ein Teil der adsorbierten Kationen liegt sicherlich an den SiO_2 -Kristalloberflächen in Form von koagulierten Schichten vor, wobei Kristallgitterdefekte die Anlagerung der Kationen positiv beeinflussen. Die Löslichkeit von SiO_2 beträgt bei pH 4 etwa 130 g/t, bei pH 7 sinkt sie auf lediglich etwa 100 g/t ab [11]. Al_2O_3 hingegen fällt in pH-Bereichen von 5 – 8 aus, da seine Löslichkeit hier stark begrenzt ist, sie steigt jedoch unterhalb pH 4 und oberhalb pH 8 stark an, so dass die Bildung adsorptiver Hydroxide bei diesen pH-Werten der Grund für die Ionenaustauschfähigkeit und somit den Schwermetall-Kationen-Verlust der Lösung darstellt. Das erklärt die höhere Bindungsfähigkeit der Schwermetallkationen an die Al_2O_3 -Lösung. Der Limonit zeigt etwa die gleiche Adsorptionsfähigkeit für Kationen. Hierbei ist die pH-Wert-Abhängigkeit, wie bereits oben diskutiert und in Abb.21 dokumentiert, sicherlich ein entscheidenderer Faktor als bei SiO_2 , da Eisenhydroxid im stark sauren Milieu gar nicht mehr beständig ist. Bei niedrigeren pH-Werten liegt der Eisenanteil als freie hydratisierte Fe^{2+} -Ionen

vor. Fe-Hydroxide können sich als Überzüge oder Filme auf anderen Mineralkörnern anlagern und sind dann wichtige Substrate, an denen sich Wechselwirkungen mit gelösten Metall-Ionen abspielen [23]. Für die Hydroxide und den Bentonit als Schichtsilikat gilt, dass sie im sauren Milieu negativ geladen sind, so dass sich Kationen an ihre Oberflächen anlagern, die zudem bestrebt sind, in die Gleichgewichtslösung zu diffundieren, um den Konzentrationsunterschied auszugleichen [57].

Außerdem bleibt die Tendenz bei allen Stoffen (mit Ausnahme des Bentonits) gleich, dass Zink in viel stärkerem Maße gebunden wird als Kupfer, das wiederum etwas stärker gebunden wird als Blei. Die freien Bindungsstellen werden also zunächst von Zink eingenommen. Das erklärt, warum bei einer reinen Pb-Lösung bei pH 4 80 % der Pb-Kationen von Bentonit adsorbiert werden, während bei Vorhandensein von Cu- und Zn-Ionen bei gleichem pH-Wert nur noch ca. 48 % der Pb-Ionen gebunden werden. Die Schwermetall-Ionen konkurrieren um ihre Bindungsplätze an den Bodenpartikeln. Welche Ionen an den Bindungsplätzen bevorzugt werden, hängt unter anderem von dem Ionenpotential (Ladung/Radius) ab. Demnach hat Blei mit dem größten Ionen-Radius das kleinste Ionenpotential und ist schlechter bindungsfähig für die adsorptiven Oberflächen. Der Bentonit zeigt bei pH 4 ein anderes Bild bei der selektiven Adsorption als die Oxide und Hydroxide. Auch dabei wird Zink stärker adsorbiert als die anderen Schwermetalle, im Gegensatz zu den Oxiden und Hydroxiden wird aber hier Blei gegenüber Kupfer bevorzugt. Einschränkend ist dazu jedoch zu erwähnen, dass bei allen Adsorptions- und Desorptionsversuchen der Faktor der Kinetik außer acht gelassen wird. Möglicherweise ändern sich die Mengenverhältnisse bei einer deutlich längeren Versuchszeit.

Bei dem Desorptionsversuch bei pH 4 wird deutlich, dass nur sehr geringe Mengen der zuvor adsorbierten Schwermetalle mit dest. Wasser wieder freigesetzt werden können. Auch hier ist es wichtig anzumerken, dass sich die Versuchsdauer auf 24 Stunden beschränkt. Längere Einwirkzeit des Wassers, wie sie auch in der Natur vorkommt, würde die Ergebnisse vielleicht stark verändern. Die im Labormaßstab durchgeführten Versuche liefern jedoch wichtige Ergebnisse: Das Kupfer scheint bei den Modellsubstanzen stärker gebunden zu sein als die anderen Schwermetalle. Nach BAKER u. SENFT [5] ist Kupfer eines der am wenigsten mobilen Schwermetalle. Der prozentuale Anteil der zuvor adsorbierten Metalle liegt bei Zink am höchsten, mit der Ausnahme des SiO_2 , wo der adsorbierte Bleianteil wieder am besten mobilisiert werden kann. Kupfer konnte lediglich bei den Oxiden und nur in sehr geringen Mengen remobilisiert werden. SiO_2 zeigt mit den Desorptionsversuchen, dass die zuvor adsorbierten Schwermetalle von allen Modellsubstanzen hier zu den größten Anteilen wieder zu lösen sind, was ein Argument dafür ist, dass hier die Bindungsform, wie oben diskutiert, zum Teil eine andere ist als bei den Hydroxiden und dem Korund (Al_2O_3), welches aber wiederum aus den oben angeführten Gründen in ein Hydroxid übergeht. Der oben beschriebene Mechanismus, nachdem sich ein Teil der von Quarz adsorbierten Kationen als Koagulationsschicht in und um Kristallgitter-Defekte anlagert, kann ein Grund für die höhere Desorptionsrate dieser Modellsubstanz sein.

Die Versuchsreihe bei pH 11 ist nicht so aussagekräftig, da hier nicht nur Adsorptionsvorgänge auftreten, sondern auch Ausfällungen der Schwermetalle in Form von Hydroxiden. Eine Trennung der adsorbierten Bestandteile von den ausgefällten wird durch die Filtration sehr schwierig.

Beim anschließenden Desorptionsversuch bei pH 5 lösen sich die Hydroxide zum größten Teil wieder, dieser Vorgang setzt je nach Element bei pH 6 ein. Es werden auch hier Unterschiede zwischen den Schwermetallen deutlich, während die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellsubstanzen verwaschen und wahrscheinlich durch den Ausfällungsvorgang überschattet werden. Deutlich ist hierbei der amphotere Charakter von Zink und Blei zu erkennen [58]. Da diese beiden Metalle bei pH 11 bereits wieder teilweise in Hydroxokomplexe übergehen, werden sie filtergängig. Interessant ist, dass trotz des höher amphoteren Charakters von Blei mehr Zink im Filter verblieben ist. Dieser Effekt dürfte dann wohl wieder auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen sein. Das Kupfer zeigt keinen amphoteren Charakter und ist deshalb auch vollständig als Hydroxid ausgefallen, auch eine pH-Wert-Absenkung auf pH 5 reicht in diesem Fall nicht aus, um einen Teil des Kupfers wieder in die Lösung zu bringen.

Beim Desorptionsversuch der bei pH 11 adsorbierten Metallionen wird der pH-Wert auf pH 5 abgesenkt, um eine Milieu-Änderung zu simulieren. Dabei wird der Hauptteil der als Hydroxide ausgefällten Schwermetalle wieder in Lösung gebracht und geht so ins Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht mit ein. Auch hierbei wird, wie beim Versuch mit pH 4, deutlich, dass Zink in den größten prozentualen Anteilen wieder mobilisiert werden kann. Im Gegensatz zu Blei und Kupfer die generell schwerer zu mobilisieren sind [48], ist Zink also das Metall, welches von den dreien zur Verfügung stehenden Metallen am meisten adsorbiert wird, deren adsorptive Bindungen aber auch am instabilsten sind. Der Bentonit zeigt die stärksten Adsorptionsbindungen, da sich hier die wenigsten Schwermetallionen desorbieren lassen. Blei wird im Filtrat dieses Desorptionsversuches in größeren Anteilen gefunden als bei der Desorption mit pH 4. Das liegt daran,

dass sich die Hydroxide gelöst haben und die resultierenden freien Pb^{2+} -Ionen nicht mehr adsorbiert wurden. denn nach SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL [48] weist Blei ab pH 5 nur sehr geringe Löslichkeit auf. Das Kupfer, dass zuvor als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vorlag, wird bei der pH-Wertabsenkung ebenfalls wieder größtenteils als freies Cu^{2+} in Lösung gebracht, es wird jedoch im Filtrat nicht mehr gefunden, da es an vakant gewordene Kationenplätze tritt. Es zeigt sich auch hier wie bei pH 4, dass Kupfer stabilere Bindungen mit den Bodenpartikeln eingeht.

Die beiden Versuchsreihen mit pH 4 und mit pH 11 wurden gewählt, um Milieu-Extremfälle (worst case) darzustellen. Inwieweit die gebildeten Hydroxide mobil sind, zeigt die Untersuchungsreihe nur teilweise. Die ausgefällten Hydroxide liegen in der wässrigen Lösung vor und werden durch sie zunächst weitertransportiert. Ob und wodurch diese Hydroxide durch Organismen aufgenommen werden, müssen andere Untersuchungen zeigen. Amphoter reagierende Elemente sind hierbei sicherlich mobiler und leichter durch Organismen aufzunehmen.

Die Bindungsarten der Modellsubstanzen

Da bei den Versuchsreihen jeweils 4 g der Modellsubstanzen eingewogen wurden, ist das Volumen-Verhältnis Lösung/Modellsubstanz immer unterschiedlich. Mehr Volumen bedeutet auch gleichzeitig mehr Oberfläche, und dies ist zum allergrößten Teil die Stelle, die für eine Adsorption in Frage kommt. Je kleiner die Korngröße ist, umso größer ist das Verhältnis von Oberfläche zur Masse. Also vergrößert sich mit geringerer Korngröße auch die chemisch aktive Oberfläche der Substanzen. Extrem ist dieser Effekt beim

Bentonit, da diese Substanz nicht nur extrem feinkörnig ist, sondern beim Kontakt mit Wasser zudem die einzelnen Schichten aufgeweitet werden, so dass zusätzliche Oberflächen entstehen [26] [48]. Die Versuche haben gezeigt, dass die Adsorptionsfähigkeit von Bentonit größer ist als die der anderen Modellsubstanzen. Bei tonigen Schichtsilikaten wie dem Bentonit werden die an den Außenseiten befindlichen H^+ -Ionen durch Metallkationen ersetzt. Dieser Vorgang beschreibt die *variable Austauscherkapazität*, die im Gegensatz zur *permanenten Austauscherkapazität* pH-abhängig ist. Bei Erhöhung des pH-Wertes bewirkt die Erhöhung der OH^- -Ionen-Konzentration das Herauslösen der H^+ -Ionen aus den Oberflächen. Dieses Ladungsdefizit kann dann durch Metallkationen ausgeglichen werden. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Herabsetzung des pH-Wertes ein Herauslösen der OH^- -Ionen, wodurch die Mineraloberflächen zu Anionenaustauschern werden können [48]. Eine Erhöhung des pH-Wertes bewirkt also eine höhere Austauscherkapazität für Kationen. Der Effekt ist bei den pH-abhängigen Adsorptionsversuchen der Bleilösung mit $FeOOH$ und Bentonit (Abb: 21) zu erkennen. Auch bei den Oxiden des Siliziums und des Aluminiums sowie bei den Hydroxiden des Eisens werden zur Vervollständigung der Koordination OH^- - und OH_2^- -Gruppen angelagert, so dass deren Oberfläche ebenfalls wie bei den Tonmineralen mit OH^- -Gruppen bedeckt ist und auch hier eine variable Austauscherkapazität entsteht [48].

Da bei reinen Fe- und Al-Oxiden der Ladungsnullpunkt bei pH 7-8 liegt [48], bei höheren pH-Werten also eher Kationen adsorbiert werden, dürfte bei den Adsorptionsversuchen bei pH 11 bei den Oxiden wohl ein höherer Anteil der ausgefilterten Metalle adsorbiert worden sein als bei den Hydroxiden und dem Bentonit, wo die Ausfällung überwiegt.

Die spezifische, d.h. elementabhängige Adsorption eines Kations durch mineralische Bodenkomponenten besteht nach diesen Beobachtungen also aus drei Schritten und lässt sich nach ALLOWAY [59] folgendermaßen beschreiben:

Oberflächenadsorption

Diffusion ins Innere

Fixierung an bestimmten Gitterplätzen.

Die Fixierung an Gitterplätzen stellt die stabilere Verbindung gegenüber der Oberflächenadsorption dar.

Da in Böden der gemäßigten Klimate aufgrund der Gesteinsverwitterung die Dreischicht-Tonminerale überwiegen, zu denen auch der Bentonit (Smectit) gehört, ist sein Ad- und Desorptionsverhalten zumindest für den Unterboden (B-Horizont) modellhaft anwendbar. Die Ladung der Dreischichtminerale ist innerhalb des vorkommenden pH-Wertbereichs (3-8) negativ [48], d.h., dass ihre Ladung in natürlicher Umgebung eine permanente ist. Im Oberboden (A-Horizont) greift das Vorhandensein von organischem Material (Huminstoffe) entscheidend in den Bodenchemismus ein und verleiht dem Boden eine zusätzliche variable Ladung und somit zusätzliche Ionenaustauscherkapazität. Die Modellschubstanzen haben gezeigt, dass sowohl Bentonit, hier stellvertretend für Tonminerale, als auch die Humussäuren pH-Wert-abhängig adsorbieren und desorbieren. Jedoch sind die Beständigkeiten von Humussäuren und somit die metallorganischen Komplexbindungen stärker pH-Wert-abhängig als die anorganischen Bindungen. Da die organischen Bestandteile im Bodenprofil

anteilmäßig nach oben hin zunehmen, sollte im A-Horizont die Austauscherkapazität deutlich durch den pH-Wert zu beeinflussen sein. Der Adsorptionsversuch mit reinem Huminstoff und einer Pb-Lösung (Abb. 22) bei variablem pH-Wert bestätigt die höhere Kationenaufnahmefähigkeit von Huminstoffen mit Erhöhung des pH-Wertes. Jedoch zeigt die Adsorptionsfähigkeit von Gartenerde, die eindeutig dem A-Horizont zuzuordnen ist, keine so große pH-Abhängigkeit wie der reine Bentonit, der hier modellhaft für einen B-Horizont steht. Die bereits oben angeführten organo-mineralischen-Verbindungen spielen hier eine entscheidende Rolle. Nach Versuchen von ZIECHMANN [27], [60], bei denen verschiedene organische Verbindungen (Huminsäuren und deren mögliche Vorstufen) an Tonminerale gebunden werden, reagieren diese Verbindungen unterschiedlich in Bezug auf die Kationenaustauscherkapazität. Festgestellt wurde eine Gitteraufweitung der Tonminerale durch die Anlagerung der Humussäuren und dadurch bedingt eine Erhöhung der Kationenaustauscherkapazität des Tonminerals. Bei der Herstellung von Ton-Lignin-Komplexen stellte sich eine Abnahme der Kationenaustauscherkapazität heraus, die darauf zurückzuführen ist, dass die Austauschplätze durch die adsorbierten organischen Substanzen blockiert wurden [27]. Es ist jedoch einzuräumen, dass die große Vielfalt organischer Verbindungen im Zusammenwirken mit den Tonmineralen sehr unterschiedlich reagieren. Die Eigenschaften der Ton-Lignin-Komplexe weichen deutlich von denen ihrer Komponenten ab [27]. Hier hängt es von den jeweiligen Komplexstabilitäten ab, ob sich zuvor gebildete Tonmineral-Humussäure-Verbindungen bei bestimmten pH-Werten lösen, so dass jede einzelne Bindungsstelle für die Adsorption von Kationen zur Verfügung steht, was die Kationenaustauscherkapazität erhöht, oder ob sich zuvor an

Humine und Schichtsilikate gebundene Schwermetalle zugunsten einer organo-mineralischen Verbindung lösen, was die Ionenaustauscherkapazität verringert. In jedem Falle sind Wechselwirkungen der unterschiedlichen Bindungspartner bei verschiedenen pH-Werten denkbar, die sich in ihrer Wirkung verstärken oder ausgleichen können. Der Modellversuch, bei dem Huminstoffe und Bentonit zur Adsorption von Pb-Ionen eingesetzt werden (Abb. 23) bestätigt das.

In tropischen und subtropischen Böden überwiegen durch die andersartige Verwitterung vor allem allophanreiche Verbindungen und Zweischichtsilikate wie Kaolinit. Zweischichtsilikate haben einen Ladungsnulldpunkt im schwach sauren Bereich [48]. In den sauren tropischen Böden werden dadurch eher Anionen adsorbiert. Auch hier kommt jedoch im Oberboden die Wirkung der Huminstoffe hinzu, die durch die negative Ladung den Ladungsnulldpunkt senken, wodurch eher Kationen adsorbiert werden [48]. Durch die höhere Acidität und die Abwesenheit von Dreischichtsilikaten zugunsten der weit weniger oberflächenaktiven Zweischichttone weisen die tropischen und subtropischen Böden eine weitaus geringere Adsorptionsfähigkeit auf, was sich auch in ihrer Nährstoffarmut ausdrückt.

Anwendbarkeit der Ergebnisse

Die Kenntnis über die Adsorptions- und Bindungsvorgänge von Bodenpartikeln erklärt eine Anreicherung von Schwermetallen aus Wässern in Sedimenten. Elutions- und Desorptionsversuche liefern Aufschlüsse zu Bindungsfestigkeiten und Bindungsarten. Um die tatsächliche Umweltgefährdung durch Stoffkreisläufe zu erfassen, ist jedoch das Wissen

über die Verwitterungsabläufe in der natürlichen Umwelt vonnöten. Denn diese bedingen die Zersetzung der schwermetallhaltigen Minerale und die Lösung der Schwermetall-Kationen, die daraufhin am natürlichen Kreislauf teilnehmen. Blei liegt in tieferen Bodenhorizonten hauptsächlich silikatisch gebunden vor [53]. Bei der Verwitterung der Silikate kann es von dort aus von Pflanzen aufgenommen werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Blei in den höheren Bodenschichten aufgrund der geringen Löslichkeit und hohen Adsorptionsfähigkeit bei gemeinsamem Auftreten von tonmineralischen und organischen, also komplexierenden Komponenten, vor allem im A-Horizont, weniger mobil ist und demnach auch nicht so leicht pflanzenverfügbar ist oder in tiefere Bereiche bis ins Grundwasser absinkt. Eine merkliche Adsorptionsfähigkeit der Bodenkomponenten von Blei findet erst ab pH 4 statt. Das bedeutet, dass geringere pH-Werte ein Fixieren der Bleiionen weitgehend verhindern, wodurch das gelöste Blei ökotoxikologisch wirksamer ist. In der Praxis ließe sich eine Bleimobilisierung in Böden durch Pufferung beispielsweise durch Karbonate sowie durch die Kombination von komplexierenden Huminstoffen und adsorptionsfähigen Tonmineralen verhindern.

Für Zink und Kupfer gelten ähnliche Hinweise da auch deren Mobilität bei geringen pH-Werten (<6) stark ansteigt [48], wobei Zink deutlich stärker mobilisierbar ist als Kupfer. Die Desorptionsversuche lassen aber auch erkennen, dass gerade eine Milieu-Änderung, also plötzliche pH-Wert-Absenkung einer Mobilisierung förderlich ist. Auch hier sei auf die puffernde Wirkung der Karbonate in Böden und die starke Adsorptionsfähigkeit von Dreischicht-Tonmineralen verwiesen. Jedoch gibt SCHILD [61] hierzu den Hinweis, dass durch Übersäuerung in Lösung gegangene und migrierte Schwermetalle an karbonatreichen Böden, in denen

noch genug Pufferkapazität vorhanden ist, wieder ausgefällt werden können. Bei zu hohen pH-Werten entstehen jedoch in wässriger Lösung lösliche Hydroxokomplexe, die ebenfalls mobilisierend für die amphoter reagierenden Elemente wirken. Gleiches gilt für geladene und somit ebenfalls lösliche metallorganische Komplexe.

3 Untersuchungen an Schlacken

3.1 Beschreibung der Schlacken

Wie die Untersuchungen an den Sedimenten und Böden aus dem Harzer Umfeld ergeben haben, sind die ermittelten hohen Schwermetallgehalte zu einem sehr großen Teil auf Schlackenreste zurückzuführen. Die Abreicherung der häufig magnetischen Schlackenreste, vor allem der Flusssedimente durch magnetische Sortierung haben gezeigt, dass dadurch auch die Schwermetallgehalte der Sedimente deutlich abnehmen (s. Kapitel 2.5.4, Abschnitt „Sortierung der Sedimente“). Neben den Schwermetallgehalten, die durch oben diskutierte Adsorptionsvorgänge organischer und mineralischer Komponenten in den Sedimenten und Böden vorliegen, sind die mineralischen Verbindungen, aus denen die Schlacken bestehen, die schwermetallhaltigen Bestandteile und somit auch mögliche Emissionsquellen für Schwermetalle. Wahrscheinlich stammen die durch organische Verbindungen und Silikate adsorbierten Schwermetalle in den Böden und Sedimenten zu einem großen Teil sogar direkt aus der Zersetzung der Schlacken bzw. der Erze. Im Folgenden wird deshalb auf die Mineralogie und das chemische Verhalten verschiedener Schlackentypen eingegangen. Es werden drei verschiedene Schlackentypen im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung und ihr chemisches Lösungsverhalten bei Elutionsversuchen sowie ihre genaue mineralogische Zusammensetzung untersucht. Es wurden Proben einer Kupferschlacke, einer Aufbereitungsbleischlacke und einer Bleihüttenschlacke ausgewählt, da so ein Spektrum verschiedener Schlackentypen bearbeitet werden kann. Über die Methoden und Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen geben

die Kapitel unter 3.3 Auskunft. Zur chemischen Analytik wurde auch hier die AAS angewandt. Es folgt zunächst eine kurze makroskopische Beschreibung der drei untersuchten Schlackentypen anhand von Handstücken, die aus dem Gelände stammen.

Kupferschlacke (aus dem Verbindungskanal Leybuchtziel an der niedersächsischen Nordseeküste)

Im Handstück sind diese Proben massige, wenig poröse Gesteine hoher Dichte. Die Oberfläche ist grau-schwarz, es treten jedoch blau-grünliche Krusten von Kupferkarbonaten (nachgewiesen mit HCl) (Azurit, Malachit) und Kupferhydroxiden als Verwitterungserscheinungen auf. Diese und andere sedimentäre Neubildungen an Schlacken sind in den Arbeiten von SCHNORRER [62 – 65] detailliert beschrieben.

Im Anschnitt zeigen die Schlackensteine der Kupferschlacke makroskopisch nur wenige erkennbare Kristallgrenzen, jedoch nimmt in Richtung Zentrum der Schlacken die Porosität zu. Die frische Farbe ist braun-grau-schwarz.

Bleischlacke (von der Bleihütte Clausthal, Clausthal-Zellerfeld)

Die Handstücke der Clausthaler Bleischlacke sind in ihrem äußeren Erscheinungsbild nicht so einheitlich wie die Kupferschlacke. Massige Probestücke wechseln mit porösen Stücken ab, bei denen noch deutliche Fließstrukturen erkennbar sind, vergleichbar mit einer zähflüssigen Lava. Die oberflächliche Farbe der Blei-Schlacke ist einheitlich braun-schwarz, im Anschnitt etwas dunkler. Verwitterungserscheinungen sind nur selten und in Form sehr dünner brauner Krusten als Limonit (FeOOH) vorhanden. Im

Anschnitt zeigt die Bleischlacke ebenfalls ein homogenes Bild ohne makroskopisch erkennbare Kristallgrenzen, allerdings ist auch hier ein Wechsel im Grad der Porosität feststellbar.

Aufbereitungs-Bleischlacke (aus Nordenham, Niedersachsen)

Die Gesteine dieser Schlacke fallen durch ihre sehr starke Porosität auf. Bereits äußerlich erkennbar bestehen sie aus sehr vielen unterschiedlichen Komponenten, die körnig im 2 – 5 mm-Bereich verwachsen sind. Die ursprüngliche Farbe ist da, wo sie noch erkennbar ist, mattschwarz, einzelne Komponenten sind glänzend schwarz oder weiß-grau, jedoch überwiegt an der Oberfläche der Gesteine eine dicke (bis 2 mm) gelblich- bis rötlich-braune Verwitterungskruste aus Limonit. Im Anschnitt sind die frischen Farben der einzelnen Bestandteile deutlicher zu erkennen. Es gibt klar erkennbare Kristall- bzw. Korngrenzen. Die Farben wechseln von hellgrau über rotbraun nach schwarz. Auch hier ist eine deutliche Porosität erkennbar, die jedoch nicht auf runde Entgasungsblasen zurückzuführen ist, sondern durch die unvollkommene Verwachsung der einzelnen Komponenten entstand.

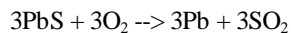
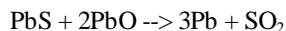
3.2 Chemische Analytik (AAS)

3.2.1 Allgemeines zur Buntmetall-Verhüttung

Je nach Art und Herkunft der Schlacken variiert das Ausgangsmaterial (meistens Erz), die Aufbereitung des Erzes und damit die Entstehung der Schlacken. Diese Faktoren nehmen wiederum Einfluss auf ihre chemische Zusammensetzung und mineralische Struktur. Bei der Untersuchung isolierter Schlacken ist mit weitaus größeren Schwermetallgehalten zu rechnen, als bei natürlichen Proben, da es sich um das Produkt künstlicher Anreicherung von metallhaltigen Ausgangsgesteinen (Erzen) handelt. Zur Anreicherung werden mechanische und flotative Methoden angewandt.

Bei der Buntmetallverhüttung wird das Erz zunächst mechanisch von dem sog. tauben Gestein getrennt. Daraufhin wird das metallhaltige Gestein durch flotative Zusätze, in denen sich die nutzmetallhaltigen Minerale durch Lösung sammeln, weiter an den Metallen angereichert. Die Verhüttung der Flotationskonzentrate erfolgt dann in der Regel mit dem getrockneten Erzkonzentrat und Zusätzen wie SiO_2 oder Silikaten.

Nach BROCKNER [66] gehen die Bleischlacken, die aus dem Röst-Reaktionsverfahren entstanden sind, auf frühere Zeiten zurück als die aus dem später entwickelten Röst-Reduktionsverfahren:



Röst-Reduktionsverfahren: $\text{PbO} + \text{Zuschlag aus Verbindungen von Si, Al, Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{O}_2 + \text{Schlacke}$

Das letztere Verfahren wurde beispielsweise bis 1966 in der Clausthaler Bleihütte angewandt [66]. Da bei der Verhüttung auch andere Zusätze wie Quarz, Silikate (Feldspäte), Baryt, Zink- und Eisensulfide mitverschmolzen wurden, entstehen in Schlacken sehr häufig Schwermetallverbindungen unnatürlicher Zusammensetzung.

Bei der chemischen Analyse werden zunächst die Gesamtgehalte wichtiger Schwermetalle der Schlacken behandelt. Danach wird auf die Gehalte derselben Schwermetalle in den Elutionslösungen der Schlacken eingegangen. Das Interesse liegt auf den Schwermetallen Pb, Zn, Cu, Fe und Cr, die auch bei der chemischen Analyse der Sedimentproben behandelt wurden.

3.2.2 Schwermetallgesamtgehalte der Schlacken (AAS)

Zur Ermittlung der Gesamtgehalte in den Schlacke-Proben wurde genau so verfahren wie bei den Sedimentproben (s. Kap. 2.5.1): der mit Königswasser und Flusssäure durchgeführte Druckaufschluss wurde verdünnt und mit AAS analysiert. Die Ergebnisse sind der Abb. 28, bzw. Kapitel A.5.8 im Anhang zu entnehmen.

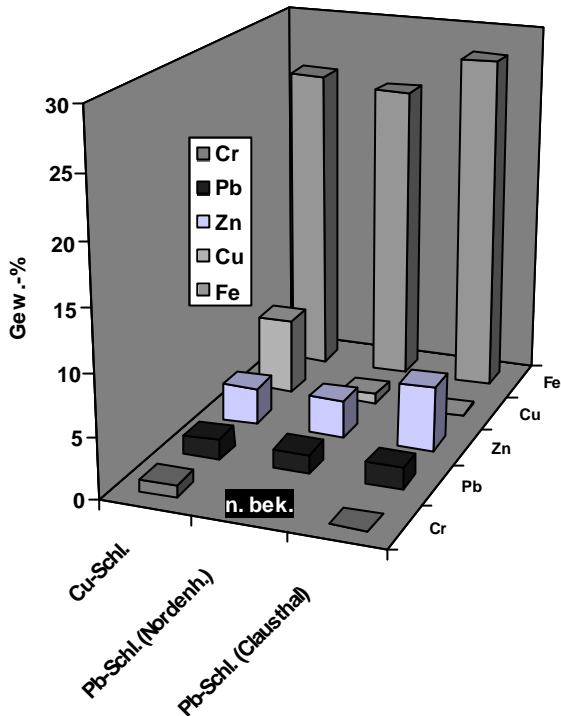


Abb. 28: Gesamtgehalte wichtiger Schwermetalle der untersuchten Schlackentypen

3.2.3 Schwermetallgehalte der Elutionen der Schlacken (AAS)

Als Elutionsmethoden für die Ermittlung der Mobilisierbarkeiten der Schwermetalle der Schlacken wurden ebenfalls die aus den Sedimentuntersuchungen bekannten Verfahren S-4, pH-stat und die

Extraktion mit Ammonium-Acetat eingesetzt. Über die Ergebnisse gibt die Tabelle in A.5.8 im Anhang sowie die Abb.29 - 33 Auskunft.

Bei der pH-stat-Elution wurden zwei unterschiedliche Varianten angewandt: zum einen die bereits aus den Elutionsversuchen mit den Sediment- und Bodenproben bekannte Elution bei pH 4 und zum anderen eine alkalische Extraktion bei pH 11 (s. Kapitel 2.5.3).

Die Schlacken liegen, anders als die Sedimente, als größere Handstücke vor. Um dem Elutionsvorgang zugeführt werden zu können, müssen sie deshalb mechanisch zerkleinert werden. Diese Vorgehensweise entspricht der Simulation einer Extremsituation (worst case). Dieses Verfahren wird angewendet, um Situationen im Labormaßstab nachzuahmen, die sich unter natürlichen Umständen in langen Zeiträumen abspielen. HIRNER [67] weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass das Zerkleinern zwar die Testdauer reduziert, weil das Gleichgewicht schneller erreicht wird, aber den Nachteil hat, dass die Auslaugung der Stoffe überschätzt werden kann. Im vorliegenden Fall wird die Zerkleinerung deshalb auch nur so weit durchgeführt wie notwendig ist, um die Proben in die Elutionsgefäße überführen zu können. Beim Einwiegen der zerkleinerten Schlacke-Stücke wird auf vergleichbare Größenverhältnisse geachtet. D.h., die Gewichtsprozent der jeweiligen Größenfraktionen sollen nicht zu stark voneinander abweichen. So liegen in der Größenfraktion von 11 – 5 mm 50 – 60 Gew-%, von 3,15-1 mm 30 – 40 Gew-% und < 1 mm 0 – 10 Gew-% vor.

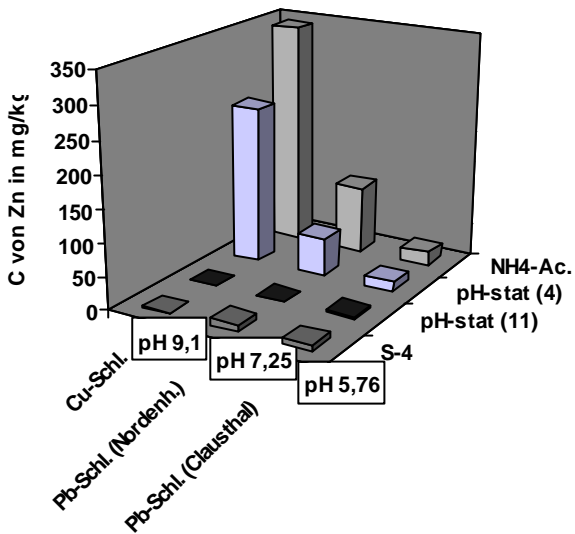
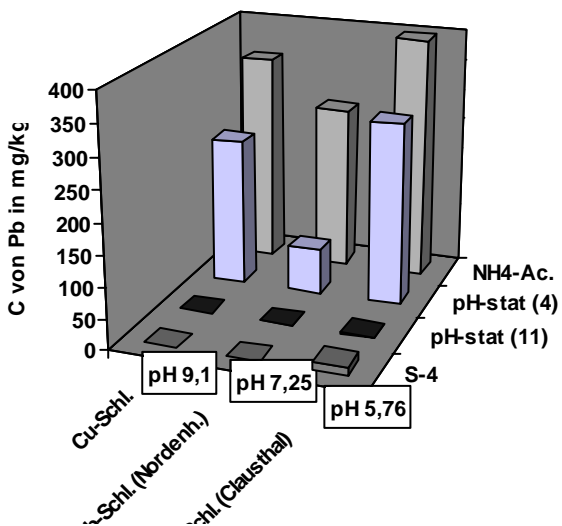


Abb. 29: Aus Schlacken eluierte Zinkgehalte



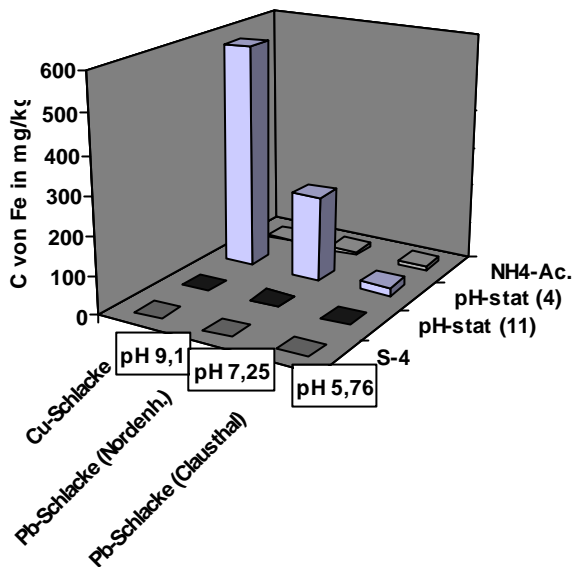


Abb. 31: Aus Schlacken eluierte Eisengehalte

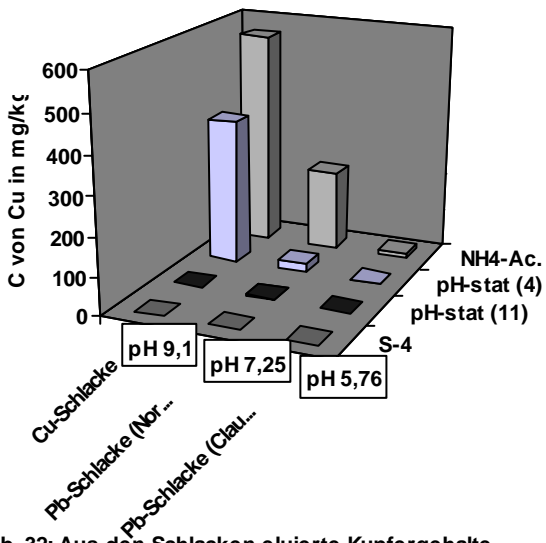


Abb. 32: Aus den Schlacken eluierte Kupfergehalte

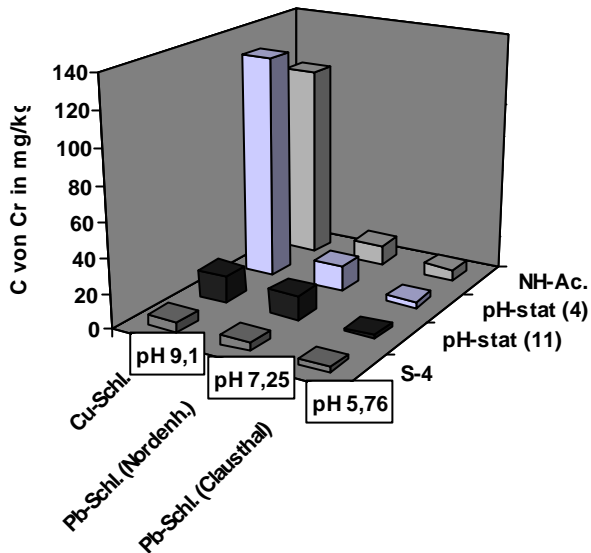


Abb. 33: Aus Schlacken eluierte Chromgehalte

Wie bei den Sedimenten ist auch bei den Schlacken das unterschiedliche Lösungsverhalten der Schwermetalle bei den einzelnen Elutionsmethoden deutlich zu erkennen. Die Abbildungen 29-33 (s.o.) geben Auskunft über die Gesamtmenge der aus den Schlacken jeweils extrahierten Schwermetalle und machen durch die Darstellungsweise die Mengenunterschiede zwischen den einzelnen Schlacken vergleichbar. Die Gesamtmenge an extrahierbaren Stoffen ist der entscheidende Faktor zur Abschätzung eines Gefährdungspotentials, das von den im Gelände liegenden Schlacken ausgeht. Die verschiedenen Elutionsmethoden geben Hinweise auf die Stabilitäten der Verbindungen in den Schlacken bei unterschiedlichen Umweltbedingungen. Wichtig für die Erforschung des Lösungsverhaltens der Schlackenbestandteile ist aber auch, in welchen Anteilen im Verhältnis

zum Gesamtgehalt sich die Schwermetalle lösen. Die Anteile der gelösten Schwermetalle wurden aus den Gesamtgehalten und den eluierten Anteilen bestimmt (s. Abb. 34-36).

Ergebnisse

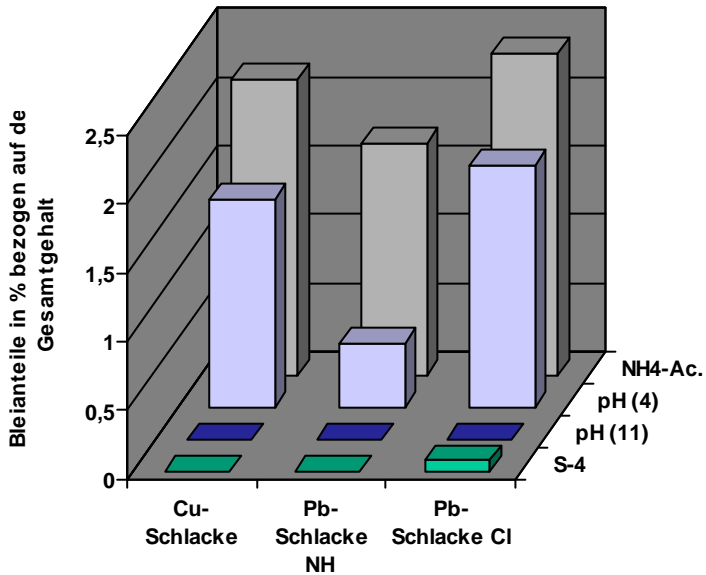


Abb. 34: Durch verschiedene Elutionsmethoden mobilisierte Bleianteile aus den Schlacken

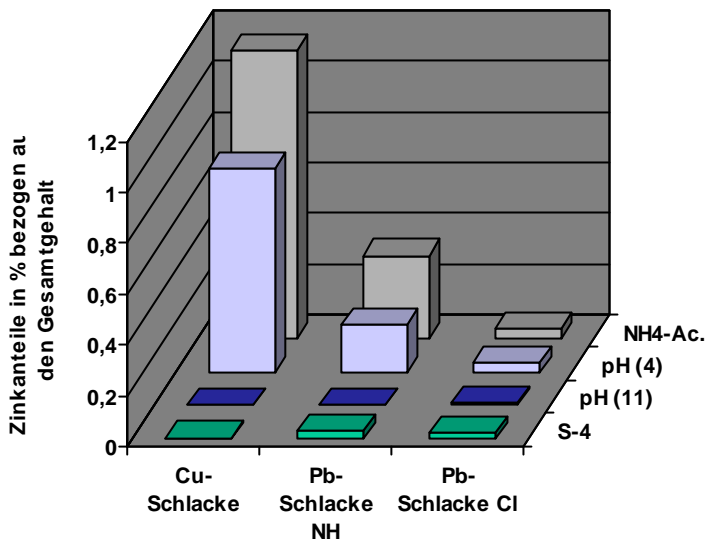
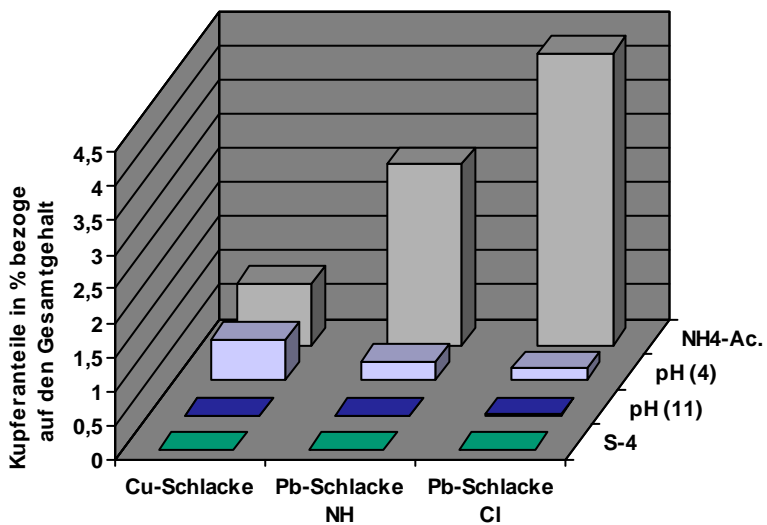


Abb. 35: Durch verschiedene Elutionsmethoden eluierte Zinkanteile aus den S



Die Elution nach dem S-4-Verfahren ergibt bei den drei unterschiedlichen Schlackentypen stark voneinander abweichende pH-Werte (s. Abb. 29-33). Zusammen mit den pH-stat-Elutionen bei pH 4 und pH 11 können die Lösungsverhalten einiger Schwermetalle in Abhängigkeit zum pH-Wert betrachtet werden. Neben Kupfer, Zink und Blei wird hierbei auch Chrom betrachtet. Die ökotoxische Relevanz

einer seiner Oxidationsformen steht außer Frage und es weicht im Lösungsverhalten von den anderen untersuchten Schwermetallen ab. (s. Abb. 37 - 48)

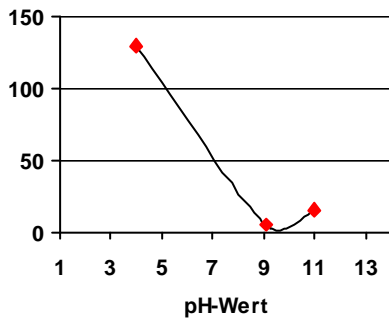


Abb. 37: Mobilisierte Cr-Gehalte in mg/kg der Cu-Schlacke

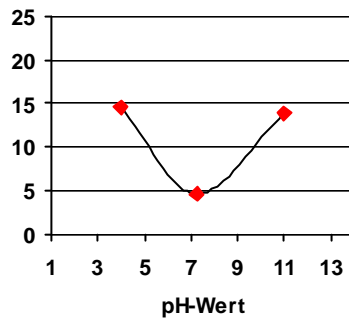


Abb. 38: Mobilisierte Cr-Gehalte in mg/kg der Pb-Schlacke NH

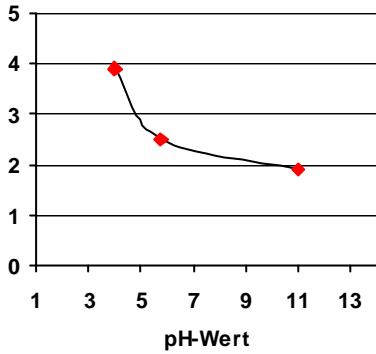


Abb. 39: Mobilisierte Cr-Gehalte in mg/kg der Cl. Pb-Schlacke

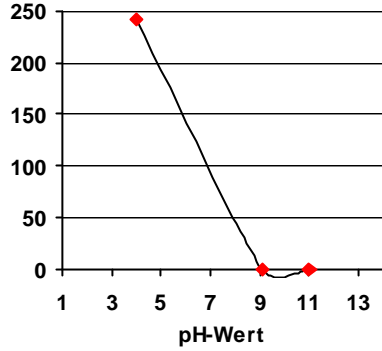


Abb. 40: Mobilisierte Pb-Gehalte der Cu-Schlacke

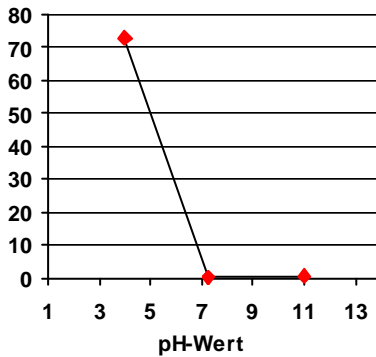


Abb. 41: Mobilisierte Pb-Gehalte der Pb-Schlacke NH

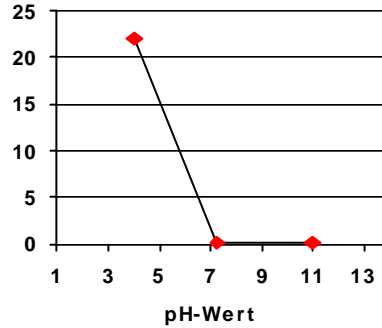


Abb. 47: Mobilisierte Cu-Gehalte in mg/kg der Pb-Schlacke NH

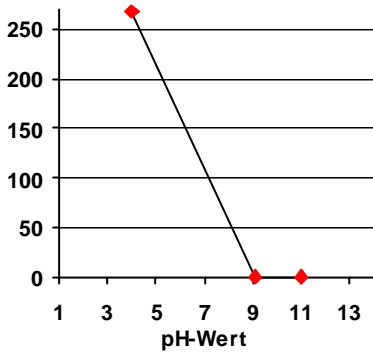


Abb. 43: Mobilisierte Zn-Gehalte der Cu-Schlacke

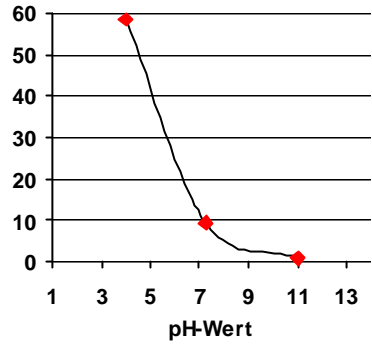


Abb. 44: Mobilisierte Zn-Gehalte der Pb-Schlacke NH

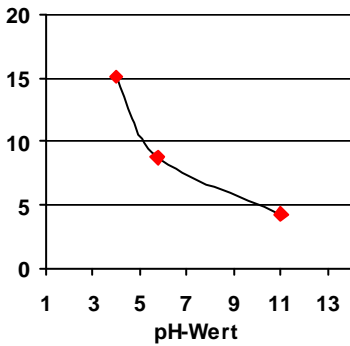


Abb. 45: Mobilisierte Zn-Gehalte der Cl.-Pb-Schlacke

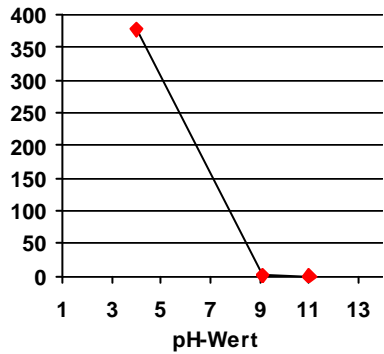


Abb. 46: Mobilisierte Cu-Gehalte der Cu-Schlacke

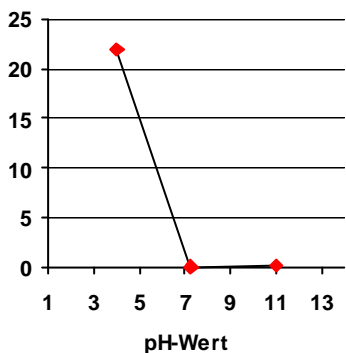


Abb. 47: Mobilisierte Cu-Gehalte in mg/kg der Pb-Schlacke NH

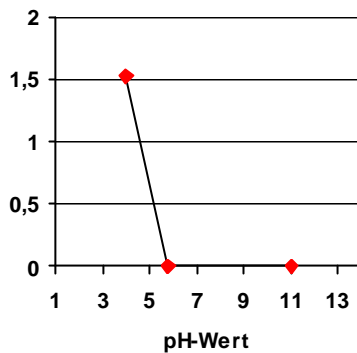


Abb. 48: Mobilisierte Cu-Gehalte der Cl. Pb-Schlacke

Die Darstellungsweise, bei der die freigesetzten Metallgehalte gegen den pH-Wert aufgetragen sind, macht die teilweise erheblichen Unterschiede deutlich. Die gefundenen Schwermetallkonzentrationen in den pH-4-Elutionen liegen stets sehr deutlich über denen aus dem S-4- und dem pH-11-Verfahren. Die deutliche Säurelöslichkeit der Metallverbindungen in den Schlacken setzt sich über die S-4-Elutionen fort, denn die gefundenen Konzentrationen der S-4-Eluate ändern sich ebenfalls deutlich mit dem pH-Wert, der bei den S-4-Elutionen variabel ist. So sind in den sauren S-4-Eluaten der Clausthaler Bleischlacke mit einem pH-Wert von 5,76 höhere Konzentrationen aller Metalle im Vergleich zur pH-11-Elution meßbar. Die S-4-Eluate der Kupferschlacke mit einem pH-Wert von 9,1 hingegen weisen gegenüber der pH-11-Elution keine erhöhten Konzentrationen auf. Bei Zink, Blei und Kupfer liegen die Konzentrationen beider Elutionslösungen

unterhalb der Nachweisgrenze der Flammen-AAS. Bei der Bleischlacke Nordenham, deren S-4-pH-Wert zwischen den beiden anderen bei 7,25 liegt, ist bei den Elementen Kupfer und Blei bereits bei diesem pH-Wert keine Lösung mehr meßbar. Die Zinkverbindungen der Bleischlacke Nordenham zeigen im neutralen Bereich noch meßbar größere Löslichkeit als bei pH 11. Eine Ausnahme bildet das Element Chrom sowohl bei der Kupfer-Schlacke als auch bei der Blei-Schlacke Nordenham. Hier wird die Löslichkeit um den Neutralpunkt auf ein Minimum reduziert, während sie sowohl bei pH 4 als auch bei pH 11 deutlich meßbar ist. Entscheidend hierfür ist die Tatsache, dass Chrom im pH-Bereich zwischen 6 und 10 als Cr^{III} in Form von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vorliegt, während es im stärker sauren bzw. stärker alkalischen Bereich als Ion gelöst in wässriger Lösung vorliegt [68]. Je nachdem, in welcher Spezies Chrom in den Schlackenproben vorliegt, entscheidet sich, ob Cr^{III} in Lösung geht oder ob es in anderer Oxidationszahl unlöslich bleibt. Deshalb treten bei Chrom innerhalb der drei Schlacken-Proben unterschiedliche Lösungsverhalten auf.

3.2.4 Untersuchungen mit Modellsubstanzen

Vergleicht man die in den Abbildungen 34 – 36 dargestellten extrahierbaren Anteile der Elemente Zink, Blei und Kupfer, so wird klar, dass deren Löslichkeit innerhalb der drei Schlackentypen bei den unterschiedlichen Elutionsmethoden variiert. Eine Erklärung hierfür ist der unterschiedliche Mineralbestand und somit die unterschiedlichen Verbindungen, in denen die drei Schwermetalle jeweils vorliegen. Der mineralische Bestand der Schlacken und somit die chemischen Verbindungen, aus denen sie bestehen,

sind Gegenstand der Untersuchungen die in Kapitel 3.3 (Mineralogische Analytik) diskutiert werden. Zur Klärung der Frage, warum die Schlacken unter gleichen Bedingungen ungleiche Anteile ihres Schwermetallgehaltes freisetzen, wird analog zu den Untersuchungen zu Ad- und Desorptionsvorgängen in Sedimenten verfahren. Es ist wichtig, komplexe Systeme, in denen viele Faktoren auf das chemische Gleichgewicht Einfluss nehmen, durch einfache Systeme zu ersetzen, in denen die Reaktionen überschaubar sind. Die Bestandteile der Schlacken sind etwas weniger vielseitig als die der Sedimente und Böden. Die große Vielfalt organischer Verbindungen, die in Böden die chemischen Reaktionen mitbestimmen, ist in Schlacken größtenteils auszuschließen. Die mineralischen Bausteine von Schlacken sind durch Ausgangsmaterial, Redox-Reaktionen in schmelzflüssigem Zustand und Stabilitätsbeziehungen der Kristallite untereinander sowie zur Restschmelze beeinflusst. Vergleiche zu Kristallbildungen in natürlichem Magma sind durchaus angemessen. Die resultierenden Endprodukte, aus denen die Schlacken bestehen, lassen sich in erster Annäherung auf einige Verbindungen reduzieren (Details s. Kapitel 3.3.2) [40]. Wählt man hiervon diejenigen aus, die als Schwermetall-Emissionsquellen in Frage kommen, so lässt sich eine Auswahl treffen, mit der in isolierter Form das Lösungsverhalten unter definierten Bedingungen untersucht werden kann. Auch hier ist jedoch einschränkend anzumerken, dass diese Auswahl keinesfalls erschöpfend ist und dass die genauere mineralogische Untersuchung der Schlacken durchaus eine große Vielfalt an möglichen Schwermetall-Emissionsquellen offenbart. Blickt man jedoch zurück auf mögliche Reaktionen, wie sie unter atmosphärischen Bedingungen ablaufen, so erscheint es wichtig die Hauptbestandteile und deren mögliche Verwitterungsprodukte aus den mineralischen Bausteinen

der Schlacken einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Es wurden deshalb einfache Verbindungen der im Interesse stehenden Schwermetalle (Pb, Zn, Cu) den gleichen Elutionsmethoden unterzogen, wie sie bei den Schlacken zur Anwendung kamen. Neben den sulfidischen und oxidischen Verbindungen wurden die Elemente auch in elementarer Form eingesetzt, da die mineralogischen Analysen ergeben, dass diese Form in den Schlacken frequent ist. Aus dem gleichen Grund wurde Bleisilikat eingesetzt.

Experimentelles – Elution von Modellsubstanzen

Cu ged.
 Cu^{II}O (*Fa.: Riedel de Haen*)
 Cu₂^IO (*Fa.: Riedel de Haen*)
 CuS (selbst gefällt, s.u.)
 Pb ged. (*aus Blei-Folie, Fa.: Merck*)
 PbO (*Fa.: Riedel de Haen*)
 PbS (*Fa.: Riedel de Haen*)
 PbSiO₃ (selbst hergestellt, s.u.)
 Zn ged.
 ZnS (*Fa.: Merck*)

Alle hier aufgeführten Modellsubstanzen wurden nach den unter Kapitel 2.5.3 beschriebenen Elutionsmethoden eluiert. Um bei der pH-stat-Elution einen pH-Wert unter 4 auszuschließen wurden die Modellsubstanzen beim pH-stat-Versuch mit jeweils 30 ml 2 molarer NaHCO₃ (*Fa.: Merck*) gepuffert.

Experimentelles – Darstellung von Bleisilikat

Die Darstellung von Bleisilikat erfolgt aus Pb(NO₃)₂ (*Fa.: Merck*) und Na₂SiO₃ (*Fa.: Fluka*) nach der Reaktion: Na₂SiO₃ + Pb(NO₃)₂ => PbSiO₃ + 2NaNO₃. Sie kann als Fällungsreaktion stattfinden [69], hier wurde allerdings ein „Schmelzverfahren“ durchgeführt, nach dem die beiden Stoffe im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei 600°C im Muffelofen reagieren. Die völlige Umsetzung ist erreicht, wenn keine nitrosen Gase

Experimentelles – Fällung von CuS

Die Fällung von CuS erfolgt aus einer CuSO₄(aqua.)-Lösung (*Fa.: Riedel de Haen*) und NaS (*Fa.: Fluka*). Die Kupfersulfat-Lösung wird mit einem Magnetrührer in Bewegung gehalten und Natriumsulfid zugegeben. Nach dem Abfiltrieren wird mehrfach mit Sulfid-Wasser gewaschen.

Die Analytik von Bleisilikat erfolgte als Röntgenstrukturanalyse mit der RDA. Danach ergibt sich als Silikat kein reines PbSiO₃, sondern ein „Metasilikatgemisch“ unbestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung, dessen Hauptbestandteil allerdings die einfachste Bleisilikatform PbSiO₃ ist. Im Folgenden wird deshalb das hergestellte Produkt unter der Bezeichnung „PbSiO₃“ geführt. Das Aufschmelzverfahren ist in seiner Herstellungsweise dem in Schlacken vorkommenden Bleisilikat am ähnlichsten, da ja auch hierbei die Minerale beim Schmelzprozess entstehen und ist deshalb im Hinblick auf die Vergleichbarkeit am besten geeignet. Auf den alkalischen pH-stat Versuch mit pH 11 wurde verzichtet, da die Versuche an den Realproben gezeigt haben, dass damit keine nennenswerten Unterschiede zur S-4-Elution auftraten. PH-stat bezieht sich also, wenn nicht anders angezeigt, auf pH 4 (s. Abb. 29 - 33). Da Realproben stets gepuffert sind, wird bei ihnen während der pH-stat-Elution ständig Säure (2 molare HNO₃)

bzw. Lauge (2 molare NaOH) zutitriert, um den pH-Wert konstant zu halten. Bei den ungepufferten Modellsubstanzen ist das meistens etwas anders. Durch die automatische Titration sinkt teilweise der pH-Wert sehr schnell auf einen Wert unter pH 4. Deshalb wurde zu den Elutionslösungen zusätzlich jeweils 30 ml 2 molare NaHCO_3 als Puffer zugesetzt. So kann sich

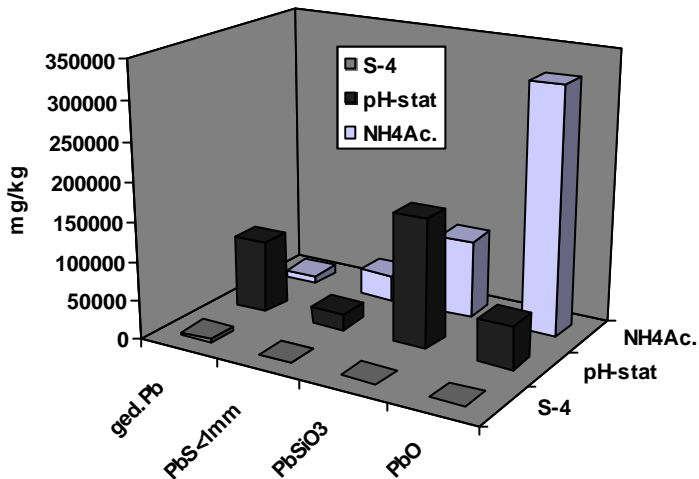
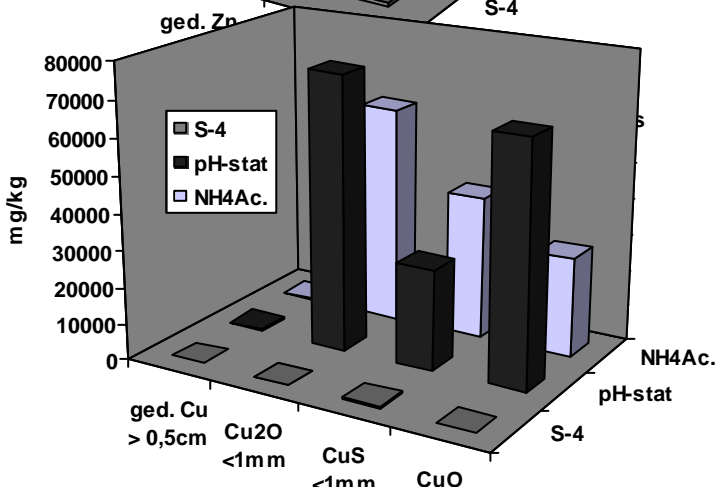
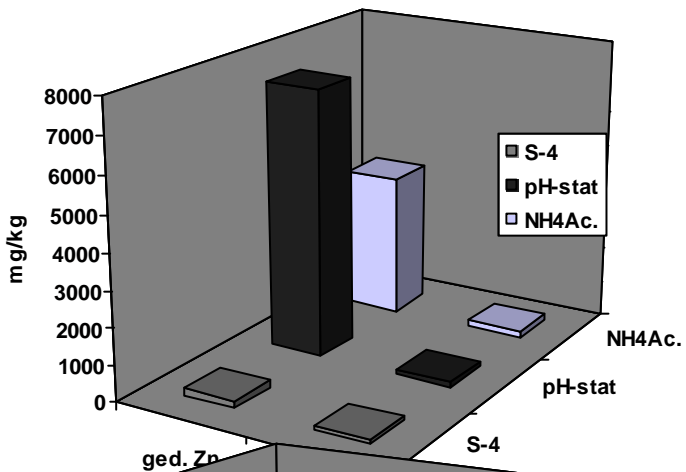


Abb. 49: Durch Elution freigesetzte Bleigehalte aus bleihaltigen Verbindungen

der pH-Wert auf 4 einstellen. Die Modellsubstanzen gediegen Pb, PbSiO_3 , CuS und CuO reagieren in wässriger Lösung basisch, weisen also durch die basische Reaktion in wässriger Lösung von sich aus eine Pufferwirkung auf. Die Ergebnisse der Elutionen mit den Modellsubstanzen sind den Abbildungen 49-51 zu entnehmen.



3.2.5 Diskussion der Ergebnisse der Aufschlüsse und Elutionen

Die Ergebnisse der chemischen Analysen zeigen bei den Gesamtgehalten einiger wichtiger Schwermetalle in den unterschiedlichen Schlackentypen Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Festzuhalten ist zunächst, dass alle drei Schlackentypen sehr hohe Eisengehalte aufweisen. Der prozentuale Anteil an Eisen ist in allen drei Schlackenarten der größte von allen Schwermetallen. Sie können deshalb mit der nicht weiter spezifizierenden Bezeichnung „Eisensilikatschlacken“ bezeichnet werden. Der Eisengehalt der Clausthaler Bleischlacke ist dabei mit 33 Gew.-% deutlich höher als bei der Bleischlacke Nordenham und der Kupferschlacke. Die Elemente Blei und Zink sind ebenfalls in allen drei Schlackenarten in großen Mengen vertreten. Auch hierbei weist die Clausthaler Bleischlacke mit über 5 % Zink die größten Gehalte auf, während die Bleigehalte unter 2 % bleiben. Die Kupfergehalte der beiden Bleischlacken sind gegenüber der Kupferschlacke, die über 6 % aufweist, sehr gering. Hierin setzt sich fort, was durch die Untersuchung der Sedimente aus dem Harz ebenfalls zu erkennen ist. Es zeigt, dass an dem Stoffbestand der Schlacken ihre Ausgangserze zumindest zum Teil wiederzufinden sind. Da in natürlichen Vorkommen Blei und Zink fast immer gemeinsam auftreten (s. Kap. 2.6), sind erhöhte Zinkgehalte in Bleischlacken zu erwarten, da die Verhüttung nie restlos abläuft. Zudem wurde in früherer Zeit nur die Bleigewinnung angestrebt, weil man die Nutzungsmöglichkeiten für Zink nicht kannte (s. Kap. 1.3). Die hohen Eisengehalte sind in fast allen Buntmetallschlacken zu finden. Dabei handelt es sich zum Teil um eine künstliche Anreicherung, da Eisenverbindungen bei der Verhüttung neben

anderen Stoffen als Zusatz beigefügt werden (s. Kap. 3.2.1). Die Zuschläge dienen als Reduktionsmittel oder zur Erniedrigung der Schmelzpunkte durch Erzeugen von Eutektika. Zum anderen entstehen Eisengehalte in den Schlacken vor allem bei der Verhüttung von Kupfererzen durch das Vorhandensein von Eisensulfiden und Chalkopyrit (CuFeS_2) neben den zu verarbeitenden Kupfererzen.

Betrachtet man die Ergebnisse der Elutionen, so fällt auf, dass die freigesetzten Mengen aller gemessenen Schwermetalle in den drei Schlackentypen je nach Elutionsmethode stark variieren. Die größten Mengen der in Lösung gegangenen Metalle liegen in den pH-4- und den Ammoniumacetat-Elutionen vor. Durch diese beiden Elutionsmethoden werden stets sehr viel mehr Metallverbindungen gelöst als bei der pH-11- und S-4-Elution. Von den Elementen Blei, Zink und Kupfer lassen sich mit der Ammoniumacetat-Methode immer die meisten Gehalte in Lösung bringen. Die größten Mengen der Elemente Cu, Zn, Fe und Cr lassen sich aus der Kupferschlacke mit der pH-stat- (pH 4) und Ammoniumacetat-Elutionsmethode freisetzen. Lediglich Blei zeigt die größten Konzentrationen in den Elutionslösungen der Clausthaler Bleischlacke. Betrachtet man neben den Gesamtmengen der gelösten Schwermetalle auch die jeweiligen gelösten Anteile aus den Gesamtgehalten der jeweiligen Proben, so läßt sich ein differenzierteres Bild darstellen. Es wird dadurch erkennbar, wie stabil die Verbindungen in den jeweiligen Schlacken unter Einwirkung der verschiedenen Faktoren sind [23], [70]. Das ist wichtig, um etwas darüber zu erfahren, welche Verbindungen im einzelnen sich unter bestimmten Bedingungen als Emmissionsquellen darstellen [40], wobei sich herausstellt, dass die Clausthaller Bleischlacke bei den Elementen Kupfer und Blei den größten Prozentsatz ihres Gesamtgehaltes bei der Ammoniumacetat-Elution

abgibt. Bei Zink gehen die größten Anteile aus der Kupferschlacke in Lösung, die Zinkverbindungen der Clausthaler Bleischlacke stellen sich bei den Elutionen als relativ unlöslich heraus. Auffällig bei dieser Messung sind die relativen Mengenverhältnisse. So ist der größte Prozentsatz an freisetzbaren Schwermetall-Anteilen (außer Eisen) das Kupfer aus der Ammoniumacetat-Elution der Clausthaler Bleischlacke mit über 4 %. Aus der Nordenhamer Bleischlacke konnten ebenfalls mit der Ammoniumacetat-Elution mit über 2,5 % sehr große Kupferanteile extrahiert werden. Die höchsten Zinkanteile liegen mit über 1,1 % aus der Kupferschlacke mit der Ammoniumacetat-Elution noch etwas darunter. Generell stellt sich also das Zink in seinen in den Schlacken vorkommenden Verbindungen als am stabilsten von den drei diesbezüglich untersuchten Schlacken dar. Sogar Kupfer, das von den drei Metallen das edelste ist, lässt sich in größeren Anteilen aus den Schlacken herauslösen. Aus den Vergleichen der prozentualen Anteile der eluierten Metalle wird erkennbar, dass die Kupferschlacke, obwohl sie bei vielen Metallen am meisten freisetzt, doch nicht immer die Probe ist, deren Gehalte mit den Elutionsmethoden am löslichsten sind. Der Grund für die hohen Mengen an freisetzbaren Elementen ist bei der Kupferschlacke in ihren hohen Gesamtgehalten zu suchen. Insgesamt betrachtet zeigen die Schlacken-Elutionen ähnliche Ergebnisse wie die Elutionen der Sedimente. In den S-4-Elutionen sind am wenigsten mobilisierte Metalle gefunden worden. Die Ammoniumacetat-Elution ist die Methode, welche am meisten Schwermetalle in Lösung bringt (man muss hierbei zusätzlich in die Betrachtung einbeziehen, dass die Ammoniumacetat-Elution nur zwei Stunden dauert, während die anderen Elutionslösungen 24 Stunden lang auf die Proben einwirken). Ferner ist bemerkenswert, dass die Unterschiede zwischen den Gehalten der pH-4-

Elution und der Ammoniumacetat-Elution bei den Schlackenproben geringer sind als bei den Sedimentproben. D.h., dass bei den Schlackenproben ist mit der pH-4-Elution im Verhältnis zur Ammoniumacetat-Elution mehr in Lösung zu bringen ist als bei den Sedimenten. Der Grund hierfür wurde bereits in Kapitel 2.5.4 diskutiert. Die Sedimente sind während ihrer Expositionszeit im Gelände dem ständigen Einfluß von Fließ- und Sickerwässern ausgesetzt, die zum Teil sauer reagieren können. Dadurch kann bei einer 24stündigen pH-stat-Elution nicht mehr so viel neues Material freigesetzt werden. Bei den Schlacken ist das anders. Sie sind zwar auch einer mehr oder weniger langen Expositionszeit im Gelände ausgesetzt, durch ihre Kompaktheit und mangelnde Porosität fallen jedoch nur die äußersten Schichten der Verwitterung anheim, das Innere der Schlacken bleibt von Auswaschung verschont. Werden die Schlackenstücke für die Elution zerkleinert, so entstehen frische Bruchflächen, die auf saure Lösungen sofort reagieren. Deshalb spricht man bei der Zerkleinerung und darauffolgenden pH-stat-Elution auch von einer „worst case“-Simulation. Auf die pH-Wert-Abhängigkeit der Metalllöslichkeiten wurde bereits im vorherigen Kapitel eingegangen. Die großen Unterschiede der Schwermetallmobilitäten bei den pH-stat-Versuchen mit pH 4 und pH 11 sowie bei den S-4-Elutionen, die bei den drei Schlacken unterschiedliche pH-Werte aufweisen, sind Beweise dafür, dass alle hierauf untersuchten Schwermetalle in saurem Milieu instabiler sind (s. Kapitel 3.2.3 u. Abb.37 - 48) [40].

Die Anwendung der bekannten Elutionsverfahren auf Modellsubstanzen soll Eklärungen zu den Elutionsverhalten der Schlacken sowie Vergleiche zwischen den verschiedenen Metallverbindungen in Bezug auf ihre Löslichkeit liefern.

Im Unterschied zu den Elutionen der Schlacken, wo die Ammoniumacetat-Elution die größten Konzentrationen liefert, zeigen bei den Modellsubstanzen Gediegen Blei und Bleisilikat bei der pH-4-Elution ihre größte Mobilisierbarkeit. Bleisulfid und Bleioxid weisen die von den Schlacken gewohnten Elutionsverhalten auf. Insgesamt ist Bleisulfid von den untersuchten Bleiverbindungen am stabilsten. Mit dem S-4-Verfahren ist lediglich bei gediegen Blei eine relativ kleine Menge Blei löslich, die Verbindungen zeigen aber untereinander keine sehr großen Löslichkeitsunterschiede, nur Bleioxid fällt durch die hohe Löslichkeit bei der Ammoniumacetat-Elution auf.

Die Kupferverbindungen weisen ein vergleichbares Bild auf. Die beiden Oxidformen des Kupfers sind bei der pH-4-Elution löslicher als mit Ammoniumacetat, Cu^{I} -Oxid in stärkerem Maße als Cu^{II} -Oxid. Da Kupfer im Vergleich zu Zink und Blei ein edles Metall ist, ist es in gediegener Form in allen drei Elutionslösungen nur in sehr geringen Mengen zu finden. Die geringe Löslichkeit der Sulfidform manifestiert sich wie bei Bleisulfid in der geringen Mobilisierbarkeit bei den Elutionen. Dieses Verhalten setzt sich bei den Zinkverbindungen fort. Zinksulfid zeigt im Vergleich zu gediegen Zink, dass ebenfalls bei pH 4 besser löslich ist als mit Ammoniumacetat, sehr geringe Freisetzung von Zink. Bei dem Vergleich der Gesamtgehalte miteinander setzt sich die Tendenz fort, die auch bei den gelösten Anteilen in den Schlacken erkennbar ist: die größten gelösten Gehalte werden durch die Bleiverbindungen frei, Zink erweist sich als insgesamt am wenigsten mobil. Die relativen Metallmobilitäten der Schlacken werden also durch die Modellsubstanzen bestätigt. Die Sulfide der Schwermetalle weisen ausnahmslos größere Freisetzungen ihrer Metalle bei der Ammoniumacetat-Elution auf, während die Metalle in gediegener Form zumeist aber auch in

ihren oxidischen Verbindungen bei der pH-4-Elution löslicher sind. Da in den Schlacken ausnahmslos die meisten freigesetzten Anteile in der Ammoniumacetat-Lösung gefunden werden, lässt dies den Schluss zu, dass diese hauptsächlich aus den Sulfiden stammen und ferner, dass in Schlacken mehr sulfidische Verbindungen der untersuchten Schwermetalle vorliegen als oxidische und Metalle in gediegener Form. In der Tat ist man ja bei der Bildung von Schlacken meistens um reduzierendes Milieu bemüht. Zum anderen liegen die verarbeiteten Erze ebenfalls zumeist in ihrer sulfidischen Form vor.

3.3 Mineralogische Analytik (RFA, EPMA, TEM)

3.3.1 Elementgehalte (RFA)

Die RFA-Analysen der Schlacken wurden mit folgenden Parametern gemessen: *Spectrometer PW 1480 Rh 100kV LiF220 Ge111 TIAP*. Zur Analyse wurden Presstabletten feingemörserter Proben verwendet. Wie bei der Analyse der Sedimente gibt die RFA auch bei der Untersuchung der Schlacken einen Überblick über die Elementverteilung (s. Anhang A 5.9). Für die Spurenanalytik wird die AAS eingesetzt, so dass in diesem Bereich Messungen für die wichtigsten Schwermetalle mit der AAS durchgeführt wurden (s. Kapitel 3.2.2 u. Anhang A 5.8).

Während bei den Sedimenten mit Inhomogenitäten im Bereich der Spurenelemente zu rechnen ist, sollten in Schlackenproben größere Übereinstimmungen herrschen.

Auffällig ist zunächst, dass die Kupferschlacke deutlich größere Schwermetallgehalte aufweist als die Bleischlacke Nordenham. Die höheren Gehalte gehen konform mit der höheren Mobilisierbarkeit hauptsächlich der Elemente Cu, Pb, Zn und Fe. Die Kupferschlacke zeigt unter dem Mikroskop und in der Mikrosonde (s. Kapitel 3.3.2) ein homogenes Bild aus Fayaliten und Schwermetallsulfiden und -oxiden in einer relativ homogenen Grundmasse. Die Bleischlacke Nordenham dagegen stellt mikroskopisch betrachtet ein Gemenge unterschiedlicher Gesteinsschmelzen dar, die innerhalb der Schlacke unterschiedliche Felder entstehen lassen. Die Gehalte vieler Elemente liegen bei dieser Schlacke bei der RFA-Messung etwas oberhalb derer von der AAS bestimmten. Dies liegt an dem Messprogramm, bei dem die gemessenen Elemente auf 100 % normiert werden, obwohl leichtere Elemente wie Kohlenstoff nicht gemessen werden können. Befinden sich Anteile von Verbindungen aus leichteren Elementen (organisches Material, Karbonat) in der Probe, so wird die Differenz auf die vorhandenen Elemente prozentual angelegt, so dass dann ein etwas erhöhter Wert angezeigt wird. Die Polarisationsmikroskopie lässt bei der Pb-Schlacke Nordenham große Mengen von Kohle erkennen, die als Reduktionsmittel eingesetzt wurden, so dass die gemessenen Werte etwas erniedrigt werden müssen.

Ein weiteres Problem, dem bei der Auswertung Beachtung geschenkt werden muss, ist das mögliche Vorhandensein unterschiedlicher Element-Spezies. Bei der RFA wird z.B. das Element Eisen generell als Fe_2O_3 , also Fe^{III} , umgerechnet, während FeO oder FeS, also Fe^{II} , nicht davon getrennt wird. Die Untersuchungen mit Mikroskop und Mikrosonde haben jedoch bestätigt, dass in allen Schlacken durchaus beide Oxidationsformen des Eisens in unterschiedlicher Menge vorhanden sind. In der Pb-Schlacke

Nordenham ist ein deutlich erkennbar höherer Anteil an Fe_2O_3 vorhanden als in der Cu-Schlacke und der Clausthaler Bleischlacke. Daneben sind in allen Schlacken FeO , Fe_3O_4 , FeS und teilweise sogar gediegen Eisen vorhanden. Mit dem Durchlichtmikroskop lässt sich mit Hilfe der Methode des „point counting“ am Dünnschliff eine Abschätzung machen, wie die Mengenanteile der jeweiligen Eisen-Spezies zu bewerten sind: als Fe^{II} ist zu rechnen: FeO , FeS , Fe_2SiO_4 ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) sowie ein Drittel der Menge an Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Als Fe^{III} ist außer der Hälfte der Magnetit-Menge nur die Menge an Hämatit und Goethit zu rechnen, wobei Goethit allenfalls in verschwindend geringen Mengen als äußere Verwitterungshaut an den Oberflächen der Schlacken vorhanden ist. Eisen in der höchsten Oxidationsstufe ist in Schlacken generell in geringerer Menge vorhanden als unter natürlichen Bedingungen mit Luftsauerstoff, zumal meist noch ein Reduktionsmittel beigegeben wird, wodurch sogar geringe Mengen von elementarem Eisen entstehen können. Geht man nach der gleichen Schätzmethode (Auszählen der Minerale an den systematisch angeordneten Punkten eines Rasters am Dünnschliff) bei der Blei-Schlacke Nordenham von einem Verhältnis Fe^{II} zu Fe^{III} von 65 % zu 35 % aus (10 % Fe_3O_4 , 60 % $\text{FeO} + \text{FeS}$, 30 % Fe_2O_3), so ergibt sich bei gemessenen Fe_2O_3 -Gew.-% von 46,6 30,3 Gew.-% Fe^{II} -Oxid und 16,3 Gew.-% Fe^{III} -Oxid. Bei der Kupferschlacke und der Clausthaler Bleischlacke sind größere Fe^{II} -Anteile wahrscheinlich. Bei einem gemessenen Gesamtanteil von Eisen^{III}-Oxid und einer Abschätzung von 80 % Fe^{II} -Oxid und 20 % Fe^{III} -Oxid ergeben sich 36 % Fe^{II} -Oxid und 9,22 % Fe^{III} -Oxid. Die angegebenen Gewichtsprozent beinhalten jedoch das Gewicht des O_2 , dies ist beim Fe^{II} ebenfalls nur eine Annäherung, da das FeS auch als Oxid gerechnet wird. Zudem sind die geringen Anteile an nicht oxidiertem Eisen ebenfalls nicht berücksichtigt. In der Blei-Schlacke Nordenham ergibt sich somit ein Wert

von 23,5 % Fe^{II} und 5,7 % Fe^{III}. In der Kupferschlacke sind 28,7 % Fe^{II} und 3,2 % Fe^{III}. Rechnet man die RFA-Ergebnisse für die Metalle aus der Clausthaler Bleischlacke von ihren Oxiden auf ihren Elementarzustand, wie er von der AAS gemessen wird, um, so lassen sich bei dem Vergleich zwischen AAS- und RFA-Messung so große Übereinstimmungen erkennen, dass davon ausgegangen werden kann, dass die Werte realistisch sind. Die gesamten Ergebnisse sind dem Anhang A.5.8 (AAS) u. A.5.9 (RFA) zu entnehmen.

3.3.2 Mikroskopische Untersuchungen und Mikrosonden-Analysen der Schlacken

Um Detail-Analysen an den Schlacken und den in den Sedimenten vorkommenden Schlackensplittern durchzuführen, werden Dünnschliffe angefertigt. Die Schlacken werden nach Möglichkeit senkrecht zur Oberfläche geschnitten, auf eine Dicke von 30 µm geschliffen und für die Untersuchung an der Mikrosonde nicht abgedeckt. Von den Sedimenten werden Streupräparate gleicher Dicke angefertigt. Dünnschliffe haben den Vorteil, dass man sie vor der Untersuchung mit der Mikrosonde mit dem Durchlicht-Polarisationsmikroskop betrachten und nach Bedarf einzelne Punkte markieren kann, die dann mit der Mikrosonde untersucht werden. Zielsetzung der Untersuchung ist es, den Mineralbestand der Schlacken zu erfassen. Dabei kann mit dem Polarisationsmikroskop eine Identifikation wichtiger Minerale erfolgen und können mit dem Auflichtmikroskop auch opake Bestandteile untersucht werden. Die genaue chemische Zusammensetzung derselben muss aber mit der Mikrosonde durchgeführt

werden, da nicht nur einzelne schwermetallführende Minerale, also Erze, erkannt werden sollen, sondern auch im Zuge der Bestimmung von Elementverteilungen der Einbau von Schwermetallen in sulfidische, oxidische oder silikatische Strukturen. Das Bild und die chemische Analyse der Gesteinsproben mit der Mikrosonde wird mit einem rückgestreuten Elektronenstrahl erzeugt. Als Gerät diente eine *Cameca Sx 100, 15 kV, 20 nA*. Bei der Erstellung eines Elementspektrums wird die Sekundärstrahlung, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls entsteht, in einem bestimmten Winkel reflektiert. Bei quantitativen Messungen wird deren Intensität von einem Zählrohr bestimmt und mit einem Standard verglichen [71]. Die in den nachfolgenden Untersuchungen beschriebenen und abgebildeten EDX-Aufnahmen sind semiquantitativ, d.h. man kann durch die Höhe der gemessenen Ausschläge (peaks) im Vergleich mit der spezifischen Dichte des jeweiligen Elementes die relativen Mengenverhältnisse abschätzen. Bei Abbildungen der Dünnschliffe mit der Mikrosonde gilt generell: je heller ein Mineralkorn erscheint, desto mehr schwere Elemente sind darin enthalten, denn es handelt sich um die Wiedergabe eines rückgestreuten Elektronenstrahls. Je höher die Dichte des Korns ist, umso größer ist die meßbare Reflexion.

Kupfer-Schlacke

Die Durchlichtmikroskopie liefert bei den Dünnschliffen der Kupferschlacke nur wenige Erkenntnisse. Als dominierende Mineralphase lassen sich zumeist leistenförmige Olivinkristalle ausmachen. Daneben sind kubische Aggregate (Auslöschung bei gekreuzten Nicols) und Spinelle mit Zonarbau in einer mikrokristallinen oder amorphen Grundmasse eingestreut. Da ein

sehr großer Anteil von opaken Erzen eingenommen wird, wird die weitere mikroskopische Betrachtung mit einem Auflichtmikroskop durchgeführt [72]. Die opaken Bestandteile im Schliff werden gebildet durch: gediegen Kupfer, dessen Ränder aus Cu_2S (Kupferglanz) bestehen. Die beiden Phasen bilden ein Eutektgefüge unter reduzierenden Bedingungen. Die oben angesprochenen Spinelle zeigen einen Zonarbau, der sich in von innen nach außen heller werdenden Abstufungen äußert. Nach Dr. GIERT (pers. Mitteil.) handelt es sich dabei um eine Änderung der Konzentrationen, bei der von innen nach außen Aluminium sukzessive von Eisen ersetzt wird. In den Zentren der Spinell-Kristalle liegen teilweise feinstverteilte Einschlüsse von gediegen Kupfer vor. Tropfenförmige Aggregate aus gediegen Kupfer enthalten mosaikartige Strukturen aus Cu_2S (Dr. GIERT).

Unter der Mikrosonde zeigt sich, dass die untersuchten Kupferschlacken bezüglich ihres Mineralbestandes recht homogen aufgebaut sind. Es überwiegen leistenförmige, zonar gebaute Kristalle, die in einer dunkleren Grundmasse eingebettet sind (Abb. 52 u. 53). Die elementdispersive (EDX) - Analyse der Leisten zeigt ein Elementspektrum aus Si, Ca, Fe, Zn (Abb. 54), in den etwas helleren Teilen der Leisten ist Ca nicht mehr vorhanden und die Zn-Gehalte gehen stark zurück. Es handelt sich bei diesen Kristallen um Fayalite (Fe_2SiO_4), in deren Kristallstruktur Zn und Ca eingebaut ist. Es ist demnach nicht das reine Endglied Fayalit, sondern ein Zn-Fayalit bzw. Zn-Kirschsteinit oder Monticellit, d.h., es wird Zink anstelle von Eisen bzw., wie beim natürlichen Olivin, Magnesium neben Kalzium eingebaut. In der Abbildung erkennbare Helligkeitsunterschiede innerhalb der Kristalle, wie die dunkleren Ränder, deuten auf einen Zonarbau hin, der durch sich ändernde Gehalte der schwereren Elemente Fe und Zn erzeugt wird. Nach FABER [73] wird in Schlacken bis zu 9 % ZnO in die Fayalite eingebaut. Bei

hohen CaO-Gehalten bilden sich Mischkristallreihen der Monticellit-Kirschsteinit-Reihe. Bei hohen Eisengehalten wie in den vorliegenden Schlacken bildet sich dann ein Fe-Monticellit (Fe,CaSiO_4), der mit dem Fayalit und dem Willemit (Zn_2SiO_4) eine vollständige Mischkristallreihe bildet, so dass ein Fe-Zn-Monticellit (Fe,ZnCaSiO_4) entstehen kann [73]. Die dunklere, meist glasige Grundmatrix besteht aus Si, Al, Na, Ca, Zn, Fe. Diese Matrix mit Glasanteilen weist schwankende Ca, Na, K-Verhältnisse auf. Diese Elementzusammensetzung deutet auf einen Feldspat-Chemismus hin, wobei wahrscheinlich Feldspäte während der Schlackenbildung als „Gangart“ zugesetzt wurden. Die rautenförmigen Kristalle der Abbildung 52 stellen die oben angesprochenen zonargebauten Spinelle aus Al, Fe und Zn dar. Die helleren Ränder zeigen einen Zuwachs an Fe und Defizit von Zn an. Als Frühkristallite sind Spinelle meistens idiomorph ausgebildet. In ihrem Inneren befinden sich oft Aggregate aus gediegen Kupfer, oft wird ein rundes Kupfer-Korn von Magnetit eingeschlossen. Nach ÖLSEN in [73] entsteht dies nach der folgenden Reaktion: $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}$. Kreisförmige Einsprenglinge hoher Reflexion sind in den gesamten Schlfen der Kupferschlacke vorhanden. Sie stellen Metallegierungen aus Cu und Sn dar. Seltener treten auch Pb-Zn-Tropfen auf, die auch teilweise als Entmischungen aus den Cu-Einsprenglingen ausgesondert werden. Noch seltener kommt Ni vor. Bei im Auflicht dunkleren rötlichen Tropfen handelt es sich um gediegen Cu.

Die Fayalite sind mit ihrer Kristallisationsform ein Indikator für die Abkühlungsrate des Gesteins, ein Phänomen, das aus natürlichen Gesteinen bekannt ist. So zeigen Olivinkristalle aus natürlichen ultrabasischen Gesteinen mit $< 45\% \text{ SiO}_2$ aus dem Präkambrium (Komatiite) bei schneller Abkühlungsrate eine Spinifex-Textur [74]. Die Ähnlichkeit in den Texturen

der Olivine aus den Komatiiten mit denen aus Schlacken macht vergleichbare Kristallisationsbedingungen beider Gesteinstypen wahrscheinlich. Allerdings ist die Kristallisationsfolge der Komatiite noch nicht eindeutig geklärt [71]. Die Größe der Kristalle kann ein Hinweis dafür sein wieviel Zeit die Kristalle zum Wachstum hatten. An den Schlacken kann beobachtet werden, dass von außen nach innen die Ausbildung der Fayalite eine Änderung der Abkühlungsrate anzeigt. Obwohl für den natürlichen Olivin ein diadocher Einbau von Mg anstelle von Fe von 70-90 % charakteristisch ist [11], dürften die Vorgänge in Schlacken mit den unnatürlich großen Fe-Konzentrationen, die einen reinen Fayalit von nahezu 100 % Fe entstehen lassen können, dieselben sein. Während in der Natur bei der Olivin-Mischkristallreihe ein mit der Abkühlung einhergehender Zonarbau aus primär auskristallisierendem Mg-Olivin und randlichem Fe-Olivin häufig ist, lässt sich in eisen- und zinkreichen Schlacken wie im Fall der untersuchten Kupferschlacke ein Zonarbau mit wechselnden Fe-Zn-Konzentrationen erkennen. In den vorliegenden Schliffen der Kupfer-Schlacke werden jedoch noch andere Phänomene erkennbar: sowohl in den Fayalit-Kristallen wie auch in der glasigen Matrix fallen sehr eisenreiche tropfenförmige Aggregate heller Reflexion auf. Es handelt sich hierbei um Eisenoxid-Entmischungen. Die auch von ZIPPERT [71] festgestellten Eisenoxid-Entmischungen neben den eisenreichen Fayaliten sind unter der Mikrosonde erkennbar. Bei einer Übersättigung an Eisen gegenüber dem silikatischen Olivin-System bilden sich Eisenoxide um die sich die Fayalite anlagern. Im vorliegenden Fall geschieht dies scheinbar auch aus der verfestigten Matrix in Form von kreuzförmigen skelettartigen Aggregaten (s. Abb. 55). Magnetit und Wüstit sind allein mit optischen Mitteln wegen ihres sehr ähnlichen Habitus und des sehr ähnlichen Reflexionsvermögens nicht unterscheidbar. Quantitative

Messungen ergeben, dass das Fe/O-Verhältnis der Eisenoxide in den Fayaliten durchschnittlich dem eines Magnetiten mit etwa $\text{Fe}:\text{O} = 2,6:1$ entspricht, wohingegen in der Matrix ein Fe/O-Verhältnis von $\text{Fe}:\text{O} = 3,5:1$ vorherrscht, was einem Wüstit entspricht. Jedoch gibt es auch Zerfallserscheinung am Wüstit wodurch ein Eisenoxydul mit etwas geringerem Eisengehalt unter Abscheidung von Eisen entsteht [75]. Da in der Matrix der O_2 -Gehalt geringer ist, konnte hier das vorhandene Eisen nicht aufoxidiert werden. Die Matrix entspricht teilweise einer Ca-reichen, also Plagioklas-Zusammensetzung in der jedoch bis zu 10 % Zn und Fe vorhanden ist. Da der eisenreiche Fayalit einen Solidus von 1205°C hat, kristallisiert er aus, während die „Feldspat-Schmelze“ noch flüssig ist. Eisen und Zink als netzwerkfremde Kationen bleiben dann ebenfalls in der glasigen Matrix und kristallisieren nur teilweise in Form der angesprochenen Wüstit-Entmischungen oder im Falle von Zn und Cu als Sulfide oder Legierungen. Treten noch geringe Mengen von Pb, Sn und Ni dazu, so fällt auf, dass sich Legierungen aus Cu, Sn und Ni bilden, diese aber nicht mischbar sind mit Pb-Sn-Ni-Legierungen. Nach FABER [73] ist Blei auch in bleireichen Schlacken so gut wie nicht als Sulfid vorhanden, es ist vielmehr als Silikat verschlackt [73]. Schwefel ist also in Bleischlacken an Kupfer, Zink und Eisen gebunden. Sulfide kommen in Form von Wurzit (ZnS) und Kupferglanz (CuS) vor, wobei letzterer nach FABER [73] aus der Gesteinsparagenese stammt, also ein Erzrelikt darstellt. Ein weiteres wichtiges Phänomen sind feine nadelige Kristalle aus Eisensilikat, die jedoch gegenüber dem Fayalit ein deutlich größeres Fe-Si-Verhältnis aufweisen (Abb. 56). Die quantitativen Messungen der Eisensilikat-Leisten ergeben 57 % Fe auf 5 % Si und ~30 % O_2 . Das ist ein Fe/Si-Verhältnis von 12, was für einen Fayalit viel zu hoch ist. Es bilden sich also neben Fayaliten und deren Eisenoxid-Entmischungen bei

entsprechendem Eisenüberschuss auch eisen-silikatische Kristalle mit verändertem Habitus und anderem Fe/Si-Verhältnis. Da eine Häufung dieser Kristalle in Feldern mit großen idiomorphen Kristallen erkennbar ist, kann ihre Entstehung an bestimmte Temperaturbedingungen und Abkühlungsraten geknüpft sein.

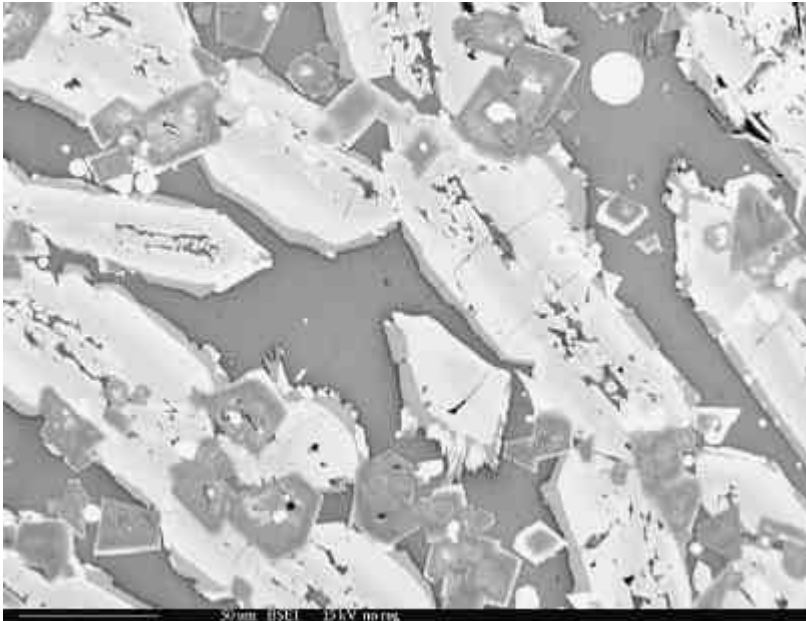


Abb. 52: BSE-Abbildung (back-scattered-electron-picture) der Mikrosonde von der Kupferschlacke: leistenförmige Zn-Fayalite, daran angewachsene Monticellite, Al-Fe-Spinelle, silikatische Matrix und Tropfen aus Metalllegierungen, s. S. 123.

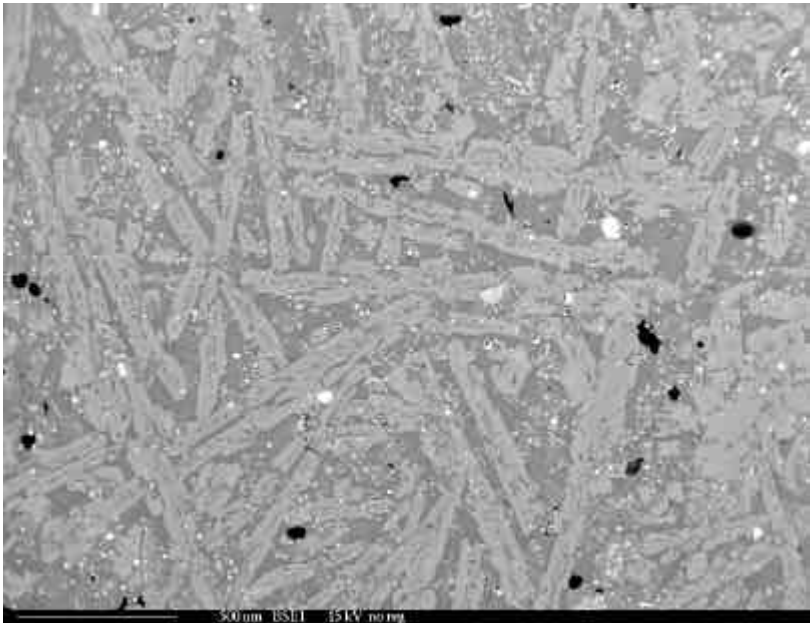


Abb. 53: BSE-Abbildung der Kupferschlacke in einem kleineren Maßstab: Fayalitleisten in dunklerer silikatischer Matrix.

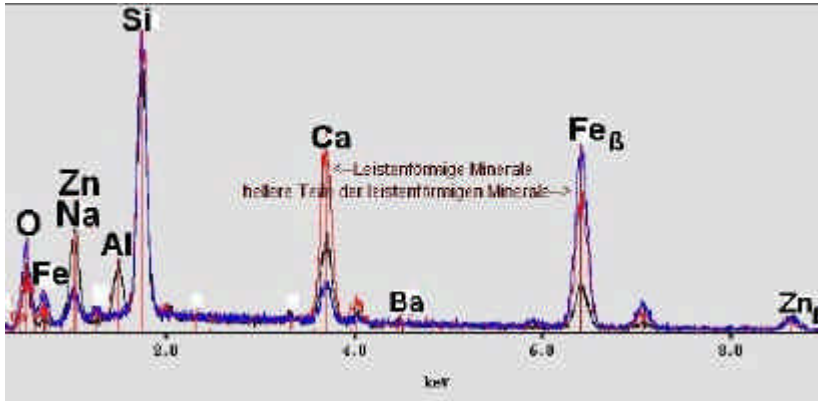


Abb. 54: EDX-Spektrum des Feldes aus der Abb. 52: Matrix: hoher Si-peak, zonar gebauter Fayalit: helle Teile: hoher Fe-peak, wenig Ca bzw. an den Fayalit angewachsener Monticellit: hoher Ca-peak, s. S. 123 - 125 u. Abb. 52.

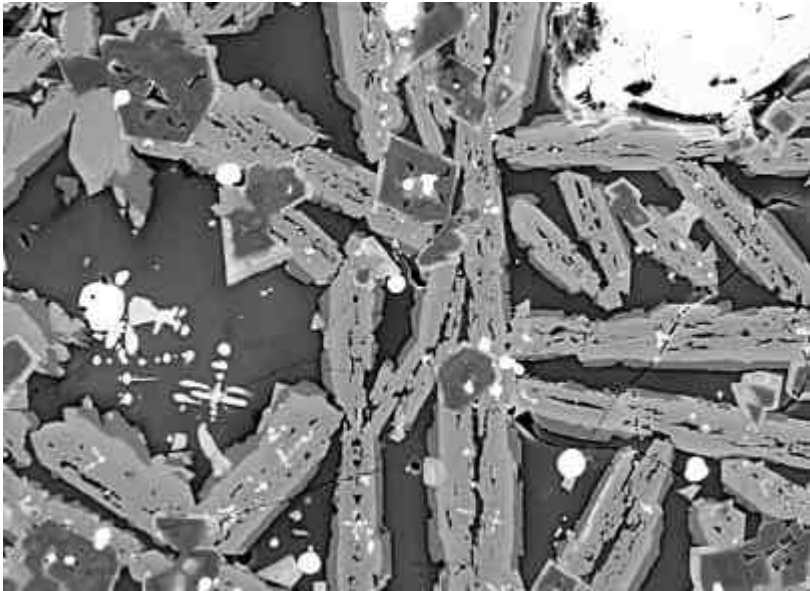


Abb. 55: Silikatische Matrix und Fayalitleisten mit hellen Entmischungen aus Wüstit, bzw. Magnetit mit dendritischem Habitus. Erklärungen s. S. 124, 125.

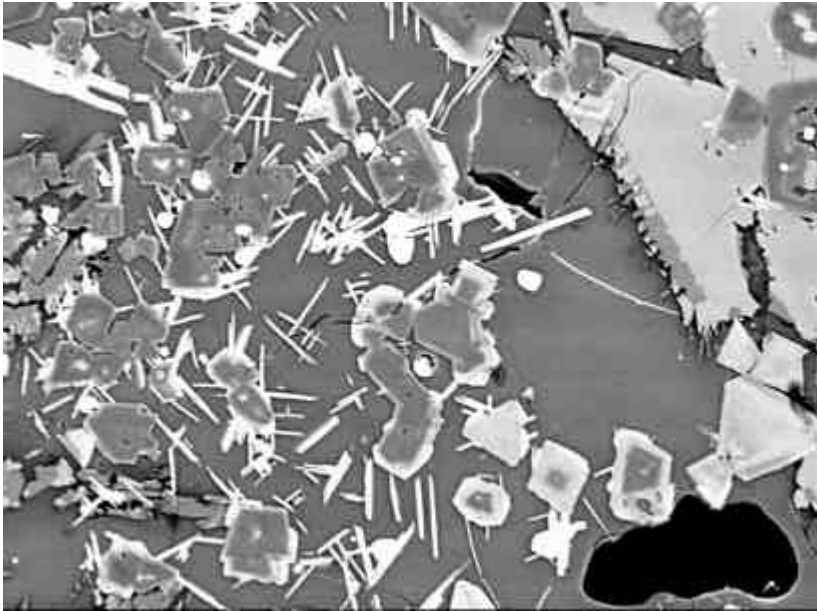


Abb. 56: Feld der Cu-Schlacke mit Eisensilikat-Nadeln in glasiger Matrix, Erklärung s. S. 125 f.

Bleischlacke Nordenham

Die Schliche der Bleischlacke Nordenham zeigen unter dem Auflichtmikroskop ein gänzlich anderes Bild als die Kupferschlacke. Wie schon makroskopisch zu erkennen, ist diese Schlacke sehr porös und besteht aus verschiedenen, teilweise miteinander verschmolzenen Komponenten. Es fallen sofort mehrere Schichten aus unterschiedlichem Material auf. Lagen aus Bornit (Cu_5FeS_4) grenzen an Schichten aus Magnetkies (FeS) und Zinkblende (ZnS) sowie Bändern aus Goethit (FeOOH) der mit Kupferoxid (CuO) gemischt ist (pers. Mitt. Dr. GIERT). Das Aufeinandertreffen sulfidischer und oxidischer Minerale weist auf

unterschiedliche, sogar gegensätzliche Bildungsbedingungen hin und ist ein Hinweis darauf, dass unterschiedliche Komponenten sekundär zusammengefügt wurden, weshalb diese Schlacke als Aufbereitungsschlacke anzusprechen ist. Neben diesen Erscheinungen sind auch andere Phasengrenzen zu erkennen, die durch das gemeinsame Erstarren mehrerer unmischbarer Flüssigkeiten entstehen. In glasiger Matrix sind idiomorphe ZnS-Kristalle mit feinen Tropfen oder einem feinen Gemenge aus gediegen Blei auskristallisiert. Randlich angewachsen, aber nicht damit vermischt, tritt gediegen Kupfer auf. Eine Besonderheit sind verschiedene gemeinsam auftretende Sulfide wie Covellin (CuS), verwachsen mit Idait (Cu_5FeS_6) und Bornit (Cu_5FeS_4) (pers. Mitt. Dr. Giert).

Punktuelle Elementanalysen mit der Mikrosonde bestätigen die mit dem Auflichtmikroskop erkannten Minerale. In den in der Grundmasse auffallenden Körnern mit heller Reflexion herrschen die Elemente Zn, S, Cu, Pb und Fe vor. Es können einzelne größere Felder aus Kohlenstoff-Verbindungen ausgemacht werden. Die weitere Vergrößerung offenbart einzelne Nadeln aus gediegen Eisen sowie eine oxidische Schale aus FeO um den Kohlenstoff herum. Es wird also nicht das gesamte vorhandene Eisen von Kohlenstoff reduziert. Möglicherweise wurden die Oxide erst später einer vorhandenen Restschlacke zugefügt. Die Abb. 57 zeigt eine eckig gewachsene Schicht mit zonarem Bau, dessen untere, dunklere Schicht aus Fe und Si besteht, es sind jedoch nicht die aus der Kupferschlacke bekannten Fayalite, da dafür zu wenig Sauerstoff vorhanden ist. Um die Eisen-Silizium-Schicht hat sich eine Schicht aus gediegen Blei angelagert, wodurch der Eindruck eines zonaren Wachstums entsteht. Große dunkle Felder bestehen aus einer glasigen Matrix aus Si und Na oder Si, Mg, Al, S, Ba. Randlich darin eingebettet liegen idiomorphe, im Querschnitt achteckige

Kristalle aus Zn-Silikat Willemit (Zn_2SiO_4), das bei hohen Zn-Gehalten (über 9 %) anstelle von Fayalit entstehen kann. Die Abbildungen 58 und 59 zeigen die in der Pb-Schlacke Nordenham häufig auftretenden Felder aus Kohlenstoff, in denen Nadeln oder Fasern aus gediegen Eisen hineinwachsen. Auf der Abbildung 58 sind zudem Felder aus Zinkblende (ZnS), Schwerspat (BaSO_4) und den oben angesprochenen zonaren Schichten aus Fe-Si und gediegen Pb auszumachen.

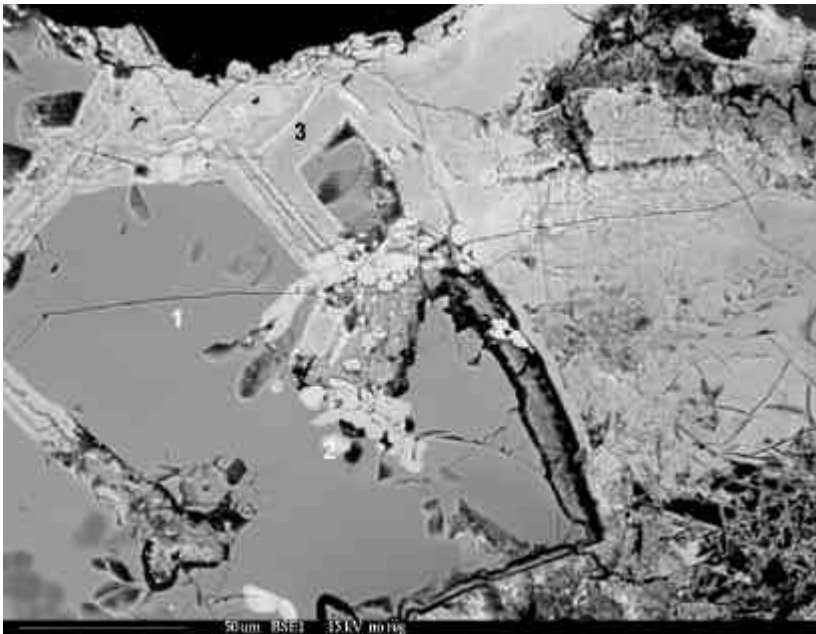


Abb. 57: 1: Silikatische Grundmasse aus Si, Na, O; 2: Kristalle von ZnS Fe-Silikat und 3: dünne Schichten aus ged. Pb, Erklärungen s. S. 131 f.

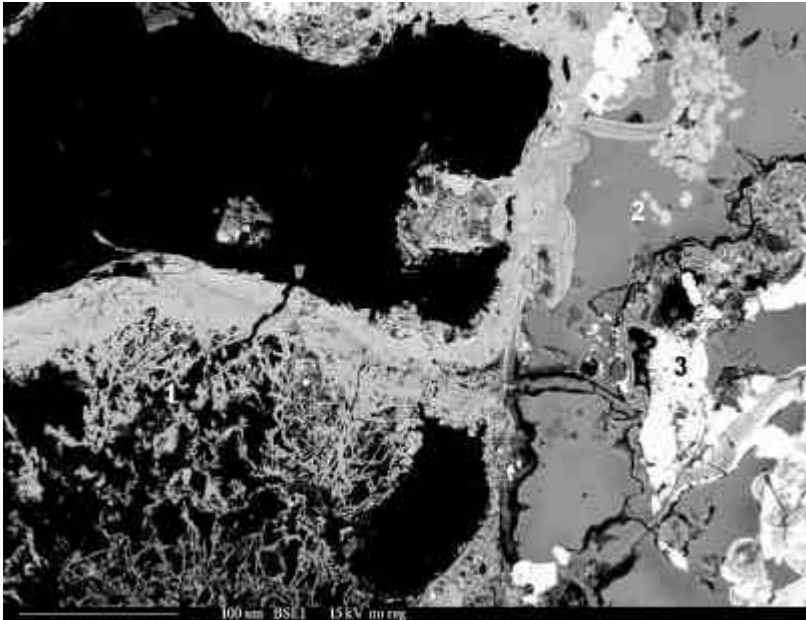


Abb. 58: 1: Faseriges gediegen Eisen in Kohlenstoff-Matrix, 2: Kristalle aus ZnS und 3: BaSO₄ in glasiger Matrix. Erklärungen s. S. 131 f.

Auf der Abbildung 59 ist eine mosaikartige Struktur abgebildet, von deren zwei Komponenten (hell, dunkel) eine EDX-(energiedispersive) Messung zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung gemacht wurde (s. Abb. 60). Die dunkleren Bestandteile bestehen aus Si, Al, Ca, Mg und untergeordnet Ba (auf der Abbildung 60 schwarz). In den helleren Komponenten (Komponenten mit höherer Reflexion) überwiegt Ba neben Si und Al (auf der Abbildung 60 grau).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Pb-Schlacke Nordenham makroskopisch und mikroskopisch eine sehr inhomogenes Gefüge darstellt. Im Gegensatz zu den anderen Schlacken sind sehr viele kohlenstoffhaltigen

Felder enthalten, die ein reduzierendes Milieu erzeugen. Dennoch treten mehr oxidische Verbindungen der Schwermetalle auf als in der Kupferschlacke. Die in den anderen Schlacken als häufigste Minerale auftretenden Fayalite fehlen hier. Das Eisen ist nicht oder sehr selten silikatisch gebunden, da es meistens in reduzierter Form gediegen vorliegt. Zink ist ebenfalls nicht wie in der Kupferschlacke silikatisch gebunden sondern liegt als Sulfid vor. Auffällig sind die relativ hohen Barium-Gehalte in der zumeist alumo-silikatischen Matrix. Das häufige Vorhandensein von Barium lässt auf bariumreiche Zusätze schließen, die in der Natur zumeist als Schwespat vorliegen. Liegt wie in der hier untersuchten Schlacke neben Barium Aluminium und Silizium vor, so bildet sich der nur in Schlacken häufige Barium-Feldspat Celsian. Nach FABER [73] ist er in Bleischlacken mit Barium-Gehalten von bis zu 29 % häufig. Blei, das in der Kupferschlacke oft ebenfalls silikatisch gebunden ist, liegt in der Bleischlacke Nordenham nur in Form von Sulfid oder als Metallschicht an andere Verbindungen angelagert vor (s. Abb. 57). Kristalle aus Schwermetallsulfiden und Tropfen aus Legierungen oder gediegen auftretenden Schwermetallen sind in dieser wie auch in den anderen hier untersuchten Schlacken häufig. Die im vorliegenden Fall gegenüber der Kupferschlacke deutlich unterschiedlichen Verbindungen sind zum einen auf die Mischung verschiedener Schlackekomponenten (Aufbereitungsschlacke) und zum anderen auf das durch den Kohlenstoff erzeugte reduzierende Milieu zurückzuführen. Auskunft über die Gesamtgehalte geben die Kapitel 3.2.2 bzw. der Anhang A.5.7 u. A.5.8.

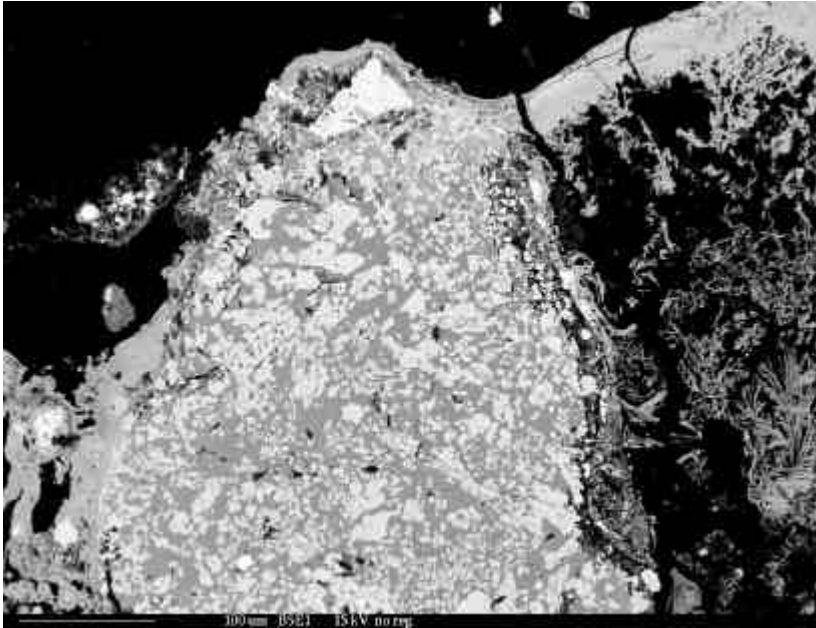


Abb. 59: Mosaikartige Struktur, deren Helligkeitsunterschiede im rückgestreuten Elektronenbild hauptsächlich durch unterschiedliche Gehalte von Barium verursacht werden (s. auch S. 133 f. u. Abb. 60).

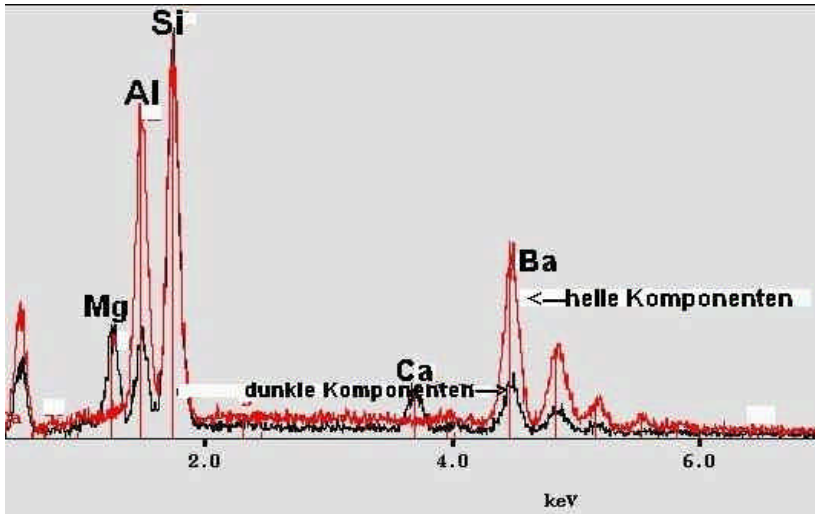


Abb. 60: EDX-Spektrum: Elementanalyse der in Abb. 59 abgebildeten hellen und dunklen Komponenten der Mosaik-Struktur (grau: helle Komponenten, schwarz: dunkle Komponenten) (s. S. 133 ff u. Abb.59).

Clausthaler Bleischlacke

Die Mikroskopie der Clausthaler Bleischlacke lässt Unterschiede im Gefüge verschiedener Proben erkennen. Makroskopisch homogen, zeigen die Dünnschliffe unter dem Mikroskop sehr unterschiedliche Stadien der Kristallisation. Auch innerhalb einer Probe werden die Auswirkungen unterschiedlicher Abkühlungsraten auf die Kristalleigenschaften analog zur Kupferschlacke deutlich. Es sind auch hier, ebenfalls analog zur Kupferschlacke, die gleichen bestimmenden Minerale zu finden. Als erstes ist auch hier die Eisensilikatform Fayalit (Fe_2SiO_4) zu nennen. Er ist im Durchlicht gelbgrün und hat bei gekreuzten Nicols hohe Doppelbrechung

(blau 2. Ordnung). Im Auflichtmikroskop sind sehr viele tropfenförmige Aggregate sehr unterschiedlicher Größe aus Zinkblende (ZnS) und gediegen Blei erkennbar. Die Matrix erscheint je nach Schliff in allen möglichen Kristallisationsgraden von glasig mit vereinzelt Feldern von Entglasungsstrukturen bis hin zu holokristallinem Gefüge. Zur weiteren Analyse der chemischen Beschaffenheit der vorkommenden Bestandteile wurde auch hier die Mikrosonde (EPMA) eingesetzt.

Die erste Probe der Clausthaler Bleischlacke erweist sich unter der Mikrosonde als holokristallines Gefüge. Die dunklen Felder weisen einen bariumhaltigen Feldspat-Chemismus auf (Si, Al, K, Ba, O). Die in dieser Probe bestimmenden tafeligen Minerale sind Melilithe. Diese Minerale stimmen mit denen von GOGTAPEH [76] im Polarisationsmikroskop gefundenen Mineralen überein. Ebenso die von ihm gefundenen myrmekitischen Verwachsungen weisen eine erstaunliche Analogie zu den hier gefundenen Strukturen auf. Verwirrend sind allerdings die teilweise sehr geringen CaO-Gehalte. Insgesamt wurden mit der RFA durchschnittlich 5,6 % CaO gemessen, allerdings weisen die Melilithe hier machmal nur Spuren von CaO oder ZnO auf. Die natürlichen Melilithe setzen sich aus den Endgliedern Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) und Akermanit ($(\text{Ca,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$) zusammen. Daneben kommen nach (FABER) [73] in Schlacken noch Mischungsreihen zwischen Fe-Akermanit ($(\text{Ca,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Mn-Akermanit ($(\text{Ca,Mn})_2\text{Si}_2\text{O}_6$) und Hardystonit ($(\text{Ca,Zn})_2\text{Si}_2\text{O}_6$) in Betracht. Der tafelige bis skelettartige Habitus der Kristalle in der Clausthaler Bleischlacke stimmt mit denen der Melilithe überein. Da zwischen dem Fayalit oder Willemit ($(\text{Fe,Zn})_2\text{SiO}_4$) und den Monticelliten (Monticellit-Kirschsteinit $(\text{Mg,Ca})_2\text{SiO}_4$ – $(\text{Fe,Ca})_2\text{SiO}_4$) eine lückenlose Mischkristallreihe besteht, bei der Ca ebenfalls von Fe oder Zn ersetzt werden muss, wäre eine solche Substitution

teilweise auch in den Melilithen möglich. Da aber generell Calcium als Baustein zur Verfügung steht, ist die Ansprache als Melilith sicherlich korrekt. Sehr ähnliche chemische Zusammensetzung weisen auch die Pyroxene mit dem Endglied Hedenbergit $((Ca,Fe)_2Si_2O_6)$ auf, die jedoch von den Monticelliten und Melilithen durch ihre optischen Eigenschaften im Durchlichtmikroskop zu trennen sind. Bei hohen Zinkgehalten kann auch hierbei ein Teil des Eisens durch Zink substituiert werden. Pyroxene sind allerdings an höhere SiO_2 -Gehalte geknüpft und deshalb in den Proben der Clausthaler Bleischlacke seltener. Als schwermetallreichere Bausteine treten opake Sulfide als Zinkblende (ZnS) und Magnetkies (FeS) auf. Die Verwachsungen dieser Sulfide auch innerhalb der Silikat-Kristalle zeigen einerseits die sehr geringe Mischbarkeit der Sulfide mit den Silikaten und andererseits den Überschuss an Zink und Blei, der aufgrund der stöchiometrischen Mengenverhältnisse nicht in die silikatischen Strukturen eingebaut werden kann (Abb. 61). Somit bestehen die holokristallinen Proben der Clausthaler Bleischlacke neben den in allen Schlacken häufigen Sulfiden aus einem Grundbestand aus Feldspäten mit wechselndem Barium-Gehalt, also Celsian und Mischkristallreihen aus Monticellit, Melilith und Hedenbergit, bei denen jeweils der Chemismus um die drei Hauptbausteine Calcium, Eisen und Zink schwankt. Die Bildung von Pyroxenen, Melilithen oder Monticelliten hängt von der Verfügbarkeit von Silikat ab. Im vorliegenden Fall steht mehr SiO_2 zur Verfügung, als für die Bildung von Fayaliten und Monticelliten nötig ist, deshalb konnten sich Kristalle der Melilith- oder Pyroxen-Reihe bilden.

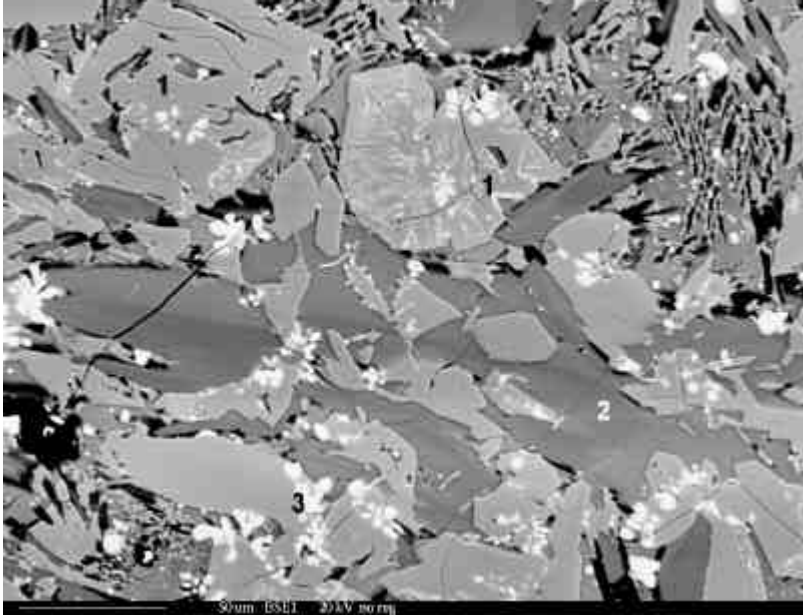


Abb. 61: Holokristallines Gefüge der Clausthaler Bleischlacke bestehend aus Melilithen, Monticelliten (Kirschsteinit) und Hedenbergiten (heller grau) (1), die dunkleren Aggregate weisen Feldspat-Chemismus mit geringen Barium-Gehalten auf (2). Helle Aggregate sind Zink- und Eisensulfide als Entmischungen aus den Silikaten (3). Besonders auffällig sind diese Entmischungserscheinungen als myrmekitische Verwachsungen innerhalb der Melilithe.

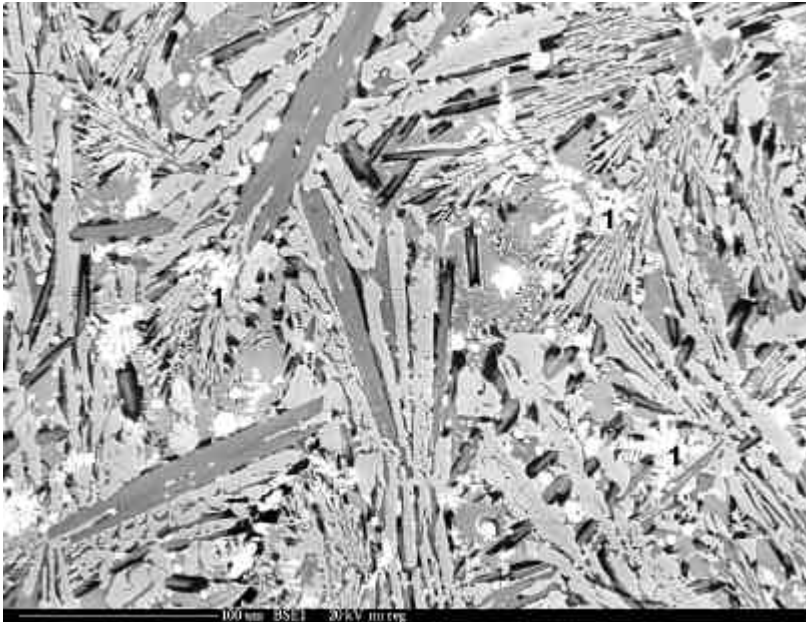


Abb. 62: BSE-Aufnahme der gleichen Probe und dem gleichen Mineralbestand wie bei Abb. 61 Hier sind dendritisch ausgebildete Minerale von Zinkblende-Magnetkies-Verwachsungen (Fe,ZnS) (1) gut zu sehen.

Andere Proben der Clausthaler Bleischlacke sind weniger stark auskristallisiert. Sie enthalten oft eine feinkristalline, seltener glasige Grundmasse mit Feldern von Entglasungserscheinungen. Auffälligste Bausteine neben der Grundmasse, die hauptsächlich aus Al, Si, O, K, Ca, Zn und Fe besteht, sind Eisensilikatminerale in Form von Fayaliten. Der hier zu findende Fayalit besitzt fast reinen Eisensilikat-Chemismus, d.h., er enthält wenig Beimengungen anderer Kationen. Lediglich Zink tritt isomorph anstelle des Eisens auf. Die in glasiger bis feinkristalliner Grundmasse eingebetteten Fayalite weisen einen differenzierenden Habitus auf. Am

häufigsten tritt die Spinifex-Textur in Erscheinung, bei der die Fayalite in Form länglicher skelettartiger Kristalle ausgebildet sind. Eine weitere Erscheinungsform kann in Anlehnung an die Unterscheidung von DONALDSON [74], der unterschiedliche Fayalitformen an Komatiiten untersucht hat, beschrieben werden. Hierbei geht es um Fayalite mit „briefcouvert“-ähnlichem bis plattigem Habitus, eine Form die auch von ZIPPERT [71] in Eisenhüttenschlacken gefunden wurde (s. Abb. 62). Neben diesen Kristallen fallen auch hier tropfenförmige schwermetallreiche Aggregate auf, die deutlich aus zwei Schichten bestehen, wobei das Innere aus gediegen Blei besteht, während sich darum eine „Schale“ aus damit unmischbarem Zinkblende-Magnetkies-Gemisch (Zn, FeS) angelagert hat. Eisen- und Zinksulfide sind auch als dendritische Entmischungen in der Matrix zu finden.

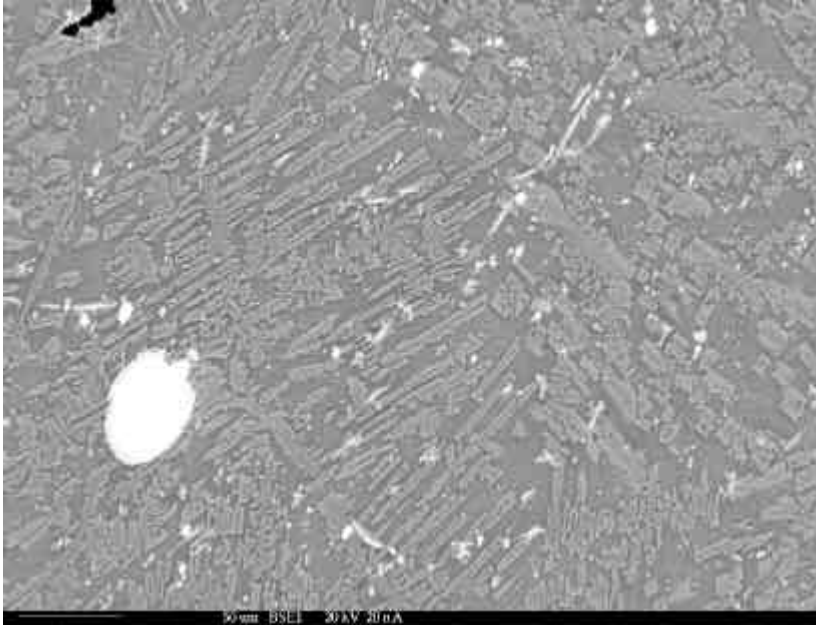


Abb. 63: Fayalite mit Spinifex-Textur oder plattigem Habitus in kryptokristalliner Matrix mit eisenreichem Feldspat-Chemismus sowie große Tropfen aus gediegen Blei mit einem Sulfid-Rand aus Magnetkies-Zinkblende (Fe,ZnS).

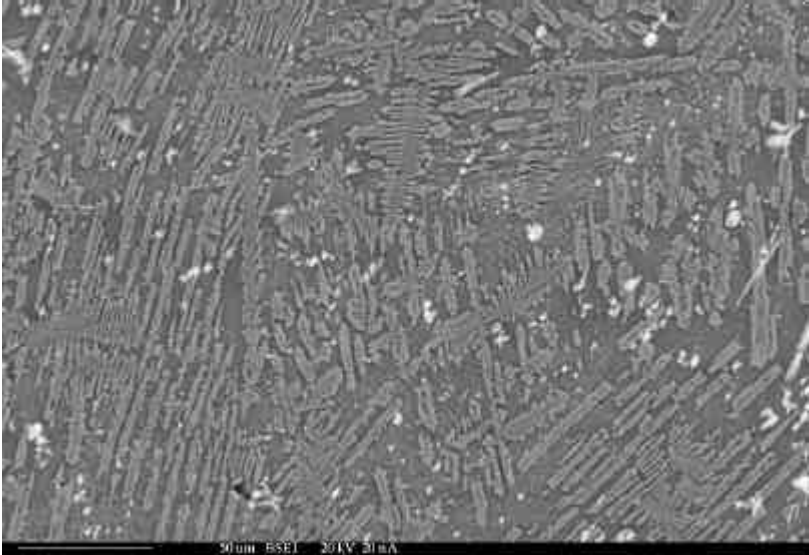


Abb. 64: Spinifex-Fayalite und Eisen-Zink-Sulfide in feinkristalliner Grundmasse mit Feldspat-Chemismus.

Bei noch schnellerer Abkühlung des Schlackenmaterials wird die Matrix vollständig glasig und sehr porös, besteht jedoch aus den gleichen chemischen Bausteinen. Es ist Si und Al in schwankenden Mengenverhältnissen, K, Ca, Zn und Fe vorhanden. Die Porosität entsteht durch freiwerdendes Wasser aus wasserhaltigen Mineralen wie Amphibole oder Phyllosilikate, das beim Erhitzen frei wird. An diskreten Stellen der glasigen Matrix kristallisieren sternförmige Eisen-Zink-Sulfide, die mit der silikatischen Matrix nicht mischbar sind. Seltener treten Aluminiumhaltige Spinelle oder Eisensilikate hinzu, die sich in festem Zustand aus der glasigen

Matrix bilden, da nichtkristalline Erstarrung eine metastabile Phase bildet. Entglasungsstrukturen sind durch Helligkeitsunterschiede in der Matrix erkennbar, da sich Silizium und Eisen aus der Glasphase anreichert um Eisensilikate zu bilden. Blei liegt gediegen in Form winziger Tröpfchen in der Matrix vor (s. Abb. 65). Bei der Betrachtung einzelner schwermetallreicher Tropfen wird eine weitere Differenzierung deutlich. Blei tritt darin zumeist elementar in Form heller Flächen auf, die dunkleren Felder bestehen aus Eisen bzw. Kupfersulfiden, die noch dunkleren Flächen sind Magnetkies. Dadurch wird die teilweise schlechte Mischbarkeit einiger Schwermetalle innerhalb der vorhandenen Kristallstrukturen deutlich (s. Abb. 66).

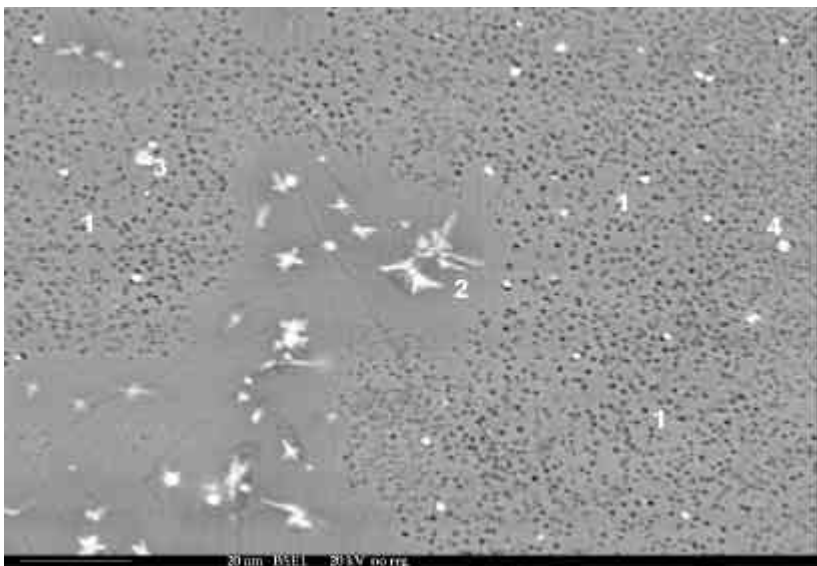


Abb. 65: Glasige, poröse Matrix der Clausthaler Bleischlacke (1) mit Entglasungsstrukturen (2), Eisen-Zink-Sulfiden (3) und Blei-Tröpfchen (4), s. S. 142 - 143.

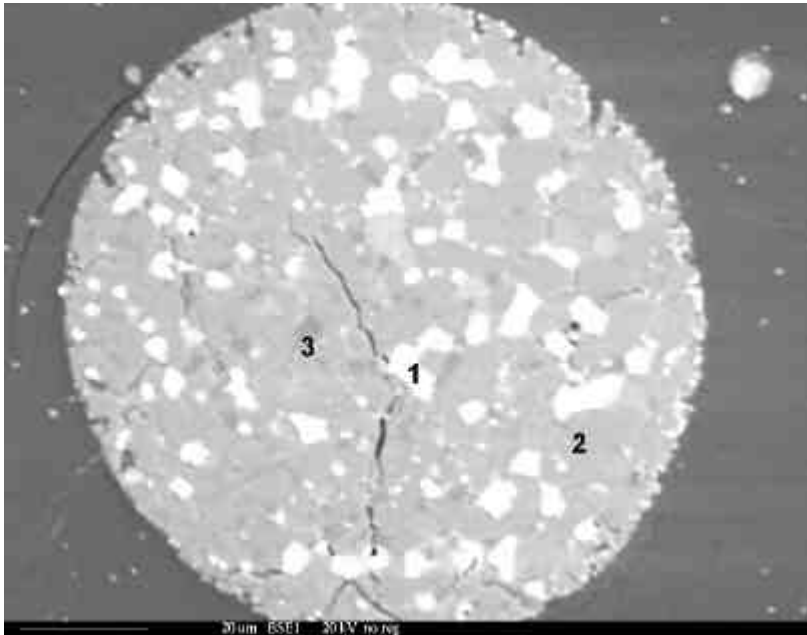


Abb. 66: Tropfen mit Mosaikstruktur, die durch verschiedene teilweise unmischbare Schwermetalle und Schwermetall-Sulfide erzeugt wird. 1: Blei, 2: (Fe,Cu)S, 3: FeS, s. S. 144.

Zusammenfassend muss die Clausthale Bleischlacke wie die Kupferschlacke als eisen-silikatische Masse bezeichnet werden, da ihre Hauptbestandteile verschiedene Eisen-silikate sind. Im Gegensatz zur Kupferschlacke enthält die Clausthale Bleischlacke teilweise auch einige Minerale, deren Bildung an höhere SiO_2 -Gehalte geknüpft ist, wie beispielsweise Pyroxene oder Melilithe. Obwohl der Gesamtgehalt an SiO_2 gegenüber der Kupferschlacke sogar noch etwas geringer ausfällt, wie die RFA-Analysen zeigen (s. Anhang A.5.8) und was konform zu der von FABER [73] vertretenen Meinung ist, nach der Kupferschlacken generell höhere SiO_2 -Gehalte

aufweisen, gibt es einzelne Proben mit höheren Gehalten an SiO_2 -reicheren Silikaten. Es ist sogar erkennbar, dass deren hohe SiO_2 -Gehalte die Bildung von Inselsilikaten, wie Fayalite als Minerale aus Lösungen ohne normativen Quarz, verhindert haben. Diese Erscheinungen sind durch Inhomogenitäten zu erklären. Dass die Clausthale Bleischlacke durchaus nicht homogen ist, zeigen auch ihre unterschiedlichen Kristallisationsgrade.

Als weitere auffällige Unterscheidung im Mineralbestand zwischen der Kupferschlacke und der Bleischlacke ist das seltene Vorhandensein von den Ferro-Oxiden Wüstit (FeO) und Magnetit (Fe_3O_4) in der Bleischlacke zu nennen, was auf reduzierende Bedingungen verweist. Treten in der Kupferschlacke häufige Entmischungen von Wüstit und Magnetit aufgrund des Eisenüberschusses im stöchiometrischen Verhältnis zu den Eisensilikaten auf, so ist es bei der Clausthale Bleischlacke Eisensulfid, dass als Entmischung aufgrund der schlechten Mischbarkeit mit den Silikaten abgeschieden wird.

Da sich Zink und Eisen sowohl bei den Silikaten als auch bei den Sulfiden diadoch vertreten können, hängt es vom Gesamtgehalt der beiden Metalle ab, zu welchen Anteilen sich Zinkblende bzw. Magnetkies bildet. Die beiden Sulfide scheinen unbegrenzt miteinander mischbar zu sein. Vom Zinkgehalt hängt auch der Anteil des Elementes in den Eisensilikaten Fayalit, Monticellit, Hedenbergit oder Melilith ab. Demgegenüber ist sowohl Blei als auch Kupfer stets getrennt von den beiden anderen Schwermetallen zu betrachten. Während in der Kupferschlacke Blei oft in silikatischer Matrix vorliegt, kommt es in der Bleischlacke fast ausschließlich entmischt in gediegener Form vor. Hier ist Zink und Eisen in der silikatischen Matrix zu finden. Als Sulfid ist Blei so gut wie nie gebunden. Schwefel kommt also nur an Zink, Eisen oder Kupfer gebunden vor. Kupfer in elementarem Zustand

tritt in der Kupferschlacke gelegentlich auf, in der Bleischlacke ist Kupfer sehr selten und stets als Sulfid gebunden.

Sowohl Kupferschlacke als auch Bleischlacke enthalten Minerale, die unter natürlichen Bildungsbedingungen dem System CaO-FeO-SiO_2 unterzuordnen sind (vergl. FABER [73]). Die Erwähnung von SiO_2 als einer der Eckpunkte des Systems ist wichtig, da es sich bei den Silikaten zum großen Teil um Bildungen aus SiO_2 -untersättigten Systemen handelt. Betrachtet man das Mineralien-Inventar der Buntmetallschlacken, so muss dieses System allerdings modifiziert werden, da Zink sehr oft an die Stelle von Calcium oder Eisen tritt, insbesondere da die CaO -Gehalte der Buntmetallschlacken gegenüber den anderen beiden Komponenten oft stark zurücktreten.

Die Petrologie der beiden untersuchten Schlackentypen „Kupferschlacke“ und „Clausthaler Bleischlacke“ ist mit natürlichen Systemen vergleichbar, bei denen überdurchschnittlich heiße unterkieselte Lava zur Ausbildung wenig differenzierter Gesteine führt. Der bereits früher gezogene Vergleich mit präkambrischen Komatiiten ist auch nach genauerer Untersuchung durchaus haltbar, mit der Ausnahme, dass in den Schlacken bestimmte Metalle künstlich angereichert wurden.

Dieser Vergleich ist bei der „Aufbereitungsbleischlacke Nordenham“ nicht möglich, da die künstliche Mischung von Mineralien, die während unterschiedlicher Bedingungen gebildet wurden, keinen bekannten natürlichen Vorgängen entspricht. Als auffälligste Besonderheit ist hier auf das gleichzeitige Vorkommen sulfidischer und oxidischer Metallverbindungen hinzuweisen.

Schlackenreste aus den Sedimentproben

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln (2.4, 2.5) geschildert, enthalten die untersuchten Sedimente teilweise ebenfalls viel Schlackenmaterial. Um dieses in isolierter Form betrachten zu können schloss sich die Bearbeitung reiner Schlackenproben an. Nach Untersuchungen zur Mobilität der Schwermetalle sowohl aus den Sedimenten als auch aus den Schlacken sowie der mineralogischen Analytik der Verbindungen in den Schlacken, muss sich nun die mineralogische Bearbeitung der Schlackenreste aus den Sedimenten anschließen.

Die meisten Schlackenreste wurden in den Flusssedimenten der Schalke und der Oker gefunden (beides Oberharzer Flüsse). Aus den Streupräparaten dieser Sedimentproben (Sd-03, Sd-04) wurden Dünnschliffe zur Analytik mit der Mikrosonde angefertigt, die eine große Mannigfaltigkeit an Erz- und Schlackensplittern offenbart.

Die Mehrzahl der Schlackensplitter ähneln in ihrem Chemismus den untersuchten Schlackenproben, es gibt jedoch einige Besonderheiten, auf die im Einzelnen eingegangen werden muss, da sie aufgrund ihres Chemismus eindeutig anthropogenen Ursprunges sind und Komponenten beinhalten, die in der Form in den untersuchten Schlacken nicht vorkommen. Es handelt sich dabei oft um Bruchstücke, die sich aufgrund besonderer Eigenschaften aus ihrem mineralogischen Verband gelöst haben.

Schlackenreste aus den Sedimenten der Schalke (Probe Sd-03)

In den Sedimentproben der Schalke sind vielfach bleisilikatische Reste zu identifizieren. Die Abbildung 67 zeigt ein glasiges Stück Bleisilikat, an dessen Schlieren die inhomogene Verteilung und schnelle Erstarrung zu erkennen ist. Die hellere Reflexion an den Rändern des Korns sind Hinweise für höhere Bleigehalte als im Zentrum. Wie auch in anderen Schlackeproben aus den Sedimenten ist hier zu erkennen, dass Bleisilikat sehr häufig glasig erstarrt vorliegt. Außer hohen Gehalten an Blei und Silizium enthält das Korn noch Spuren von Eisen (s. EDX-Messung, Abb. 68). Bei längerer Abkühlungsphase kann bei entsprechenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen auch ein homogenes Bleisilikat entstehen, das durchaus auskristallisiert sein kann und andere Bausteine wie Calcium, Kalium und Eisen mit einbaut. Das Mischungsverhältnis der zumeist glasigen, aus Eisen, Blei und Silikat bestehenden Matrix kann bis zu 1:1:1 betragen, wie Punktanalysen einiger Proben zeigen. Soche Fe-Pb-Si-Matrices sind in der Sedimentprobe sehr häufig zu finden. Ebenso häufig sind darin auftretende Entmischungen aus reinem Blei in Tropfenform. Die Abbildung 69 zeigt eine bleisilikatische Matrix, in der einzelne Tropfen aus gediegen Blei (helle Punkte) und bariumhaltige Feldspatkristalle (dunkle Leisten) eingebettet sind. Wenn anstelle von Blei Eisen im Überschuss in der Matrix auftritt, kommt es zu dendritischen, kreuzförmigen Magnetit- oder Wüstit-Entmischungen (s. Abb. 70).

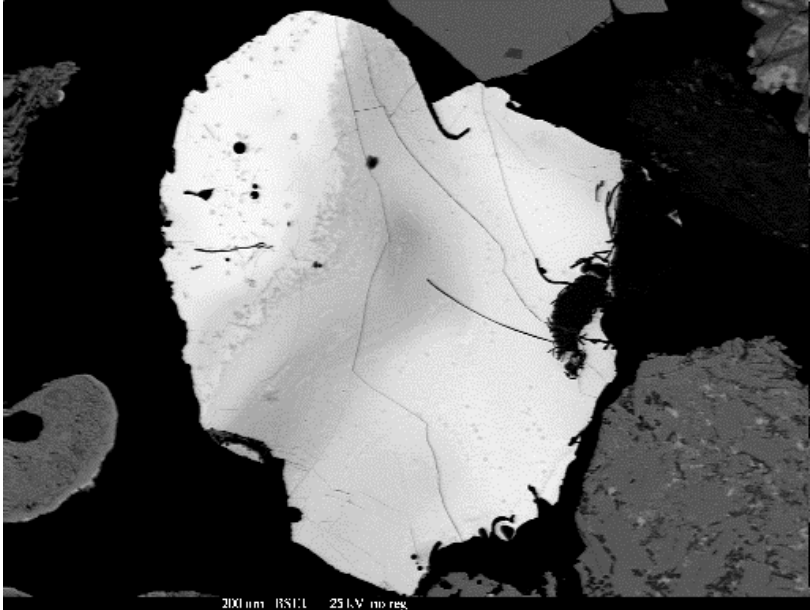


Abb. 67: Nicht auskristallisiertes (glasiges) Bleisilikat mit Schlieren unterschiedlicher Bleikonzentrationen. (im Durchlichtmikroskop bei gekreuzten Nicolls isotrop).

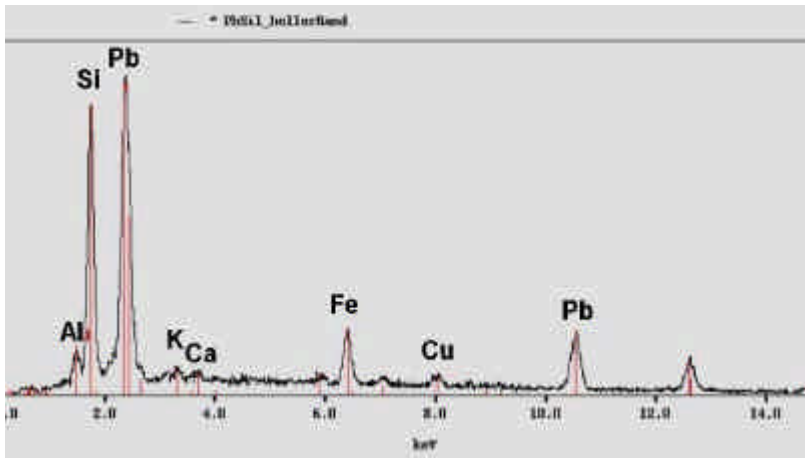


Abb. 68: EDX-Messung vom Rand des Blei-Silikat-Korns (Abb. 67). Neben sehr hohen Silizium- und Bleigehalten enthält das glasig erstarrte Korn Eisen und Spuren von Kupfer, Calcium, Mangan und Kalium. Im Zentrum des Korns nimmt der Bleigehalt etwas ab (s. S. 149 f).

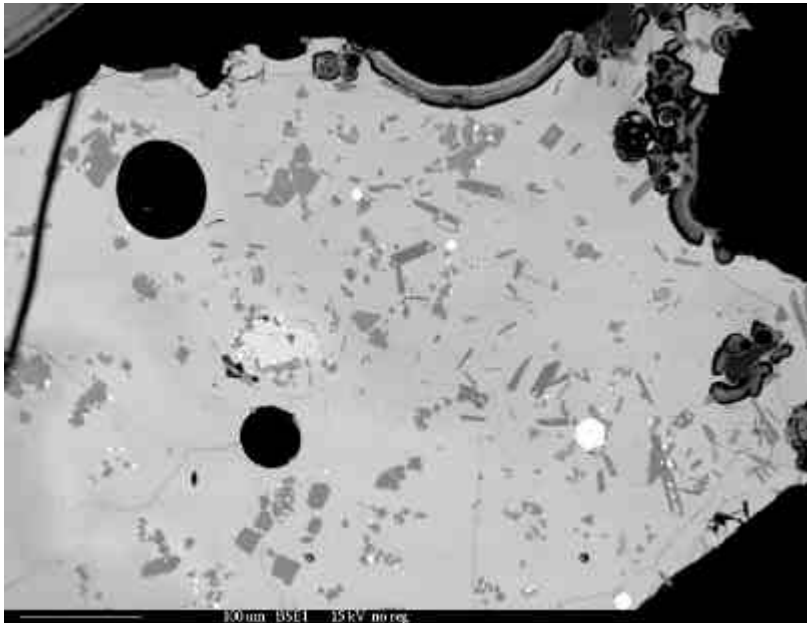


Abb. 69: Bleisilikatische Matrix in homogenerer Ausbildung als oben (Abb.67). Darin eingebettet sind Tropfen von gediegen Blei (hell) und Ba-Feldspat (dunkel). Dieser Chemismus mit der darin auftretenden Mineral-Vergesellschaftung ist in dieser Sedimentprobe sehr häufig.

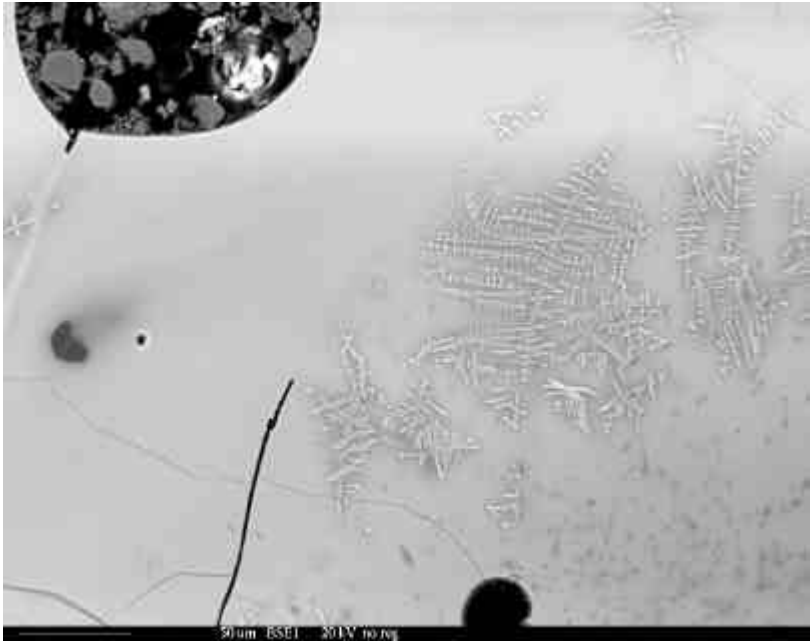


Abb. 70: Dendritische Magnetit-Entmischungen aus glasiger Fe-Pb-Matrix

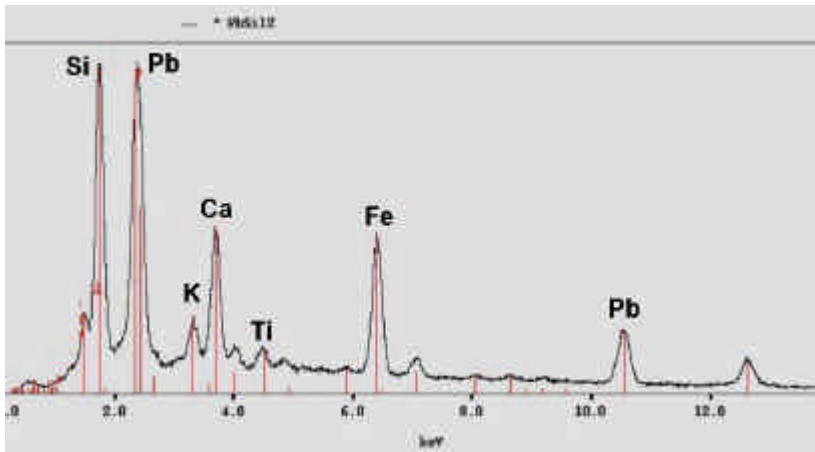


Abb. 71: EDX-Messung des Bleisilikats von Abb. 69. Der relative Anteil an den Nebenelementen Fe, Ca, K und Zn ist höher als in Abb.68.

Eine weitere Besonderheit aus den Flusssedimenten der Schalke sind Bariumfeldspäte, die als natürliche Vorkommen ebenfalls sehr selten sind, in Buntmetallschlacken aber gelegentlich beobachtet werden, so dass auch diese Funde als anthropogen eingestuft werden (s. Abb. 72).

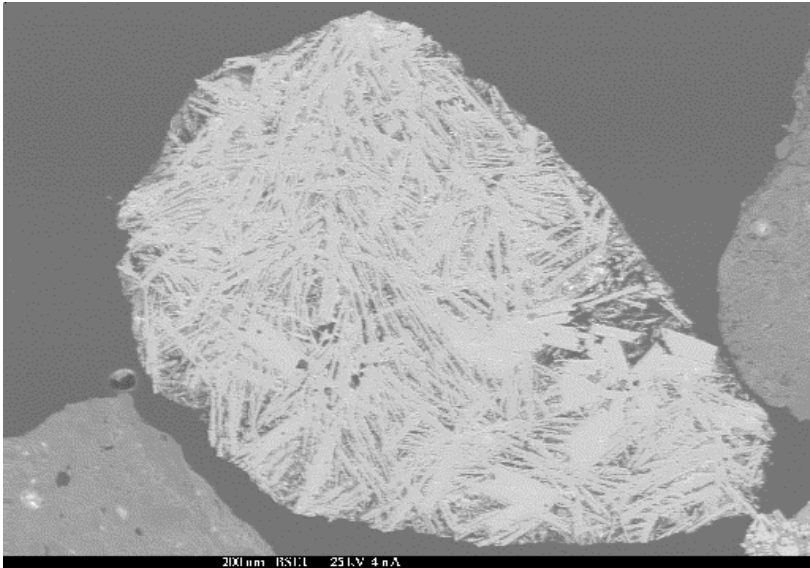


Abb. 72: Bariumfeldspat (Celsian) aus den Flusssedimenten der Schalke

Die EDX-Messung ergibt eine Feldspat-Zusammensetzung, bei der als zweiwertiges Kation hauptsächlich Barium neben Kalium eingebaut wird.

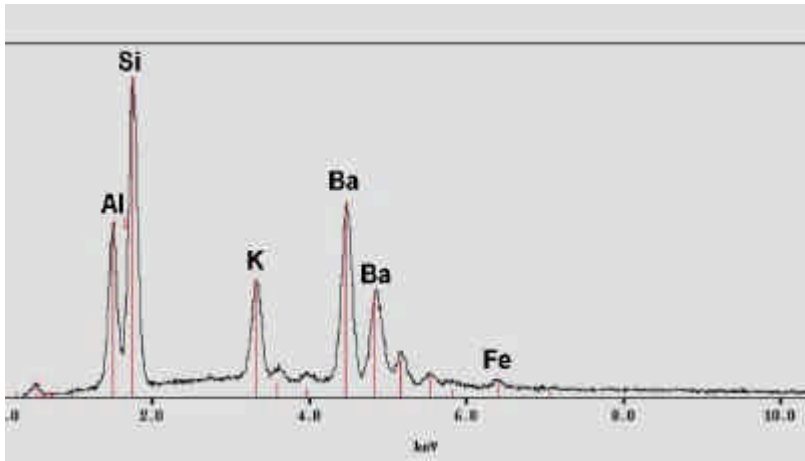


Abb. 73: EDX-Messung des Barium-Feldspates von Abb. 72

Aus der gleichen Sedimentprobe wurde ein Schlackensplitter extrahiert, dessen Hauptbestandteil die bereits aus den Schlacken bekannten Eisensilikate darstellen. Es kommt in sehr unterschiedlichen Habitus-Typen vor: als auskristallisierter leistenförmiger Fayalit, als skelettförmiger Fayalit in Hohlräume hineingewachsen sowie als Eisensilikat mit einem deutlich größeren Fe/Si-Mischungsverhältnis, das sich als helle Aderstrukturen aus den Fayaliten absondert. Hierbei treten auch einzelne Eisenoxid-Entmischungen aus der eisensilikatischen Grundmatrix heraus. Es handelt sich also auch hier, wie bei der zuvor untersuchten Kupferschlacke, um Eisenoxid-Entmischungen aufgrund eines Eisenüberschusses im Verhältnis zur Fayalit-Stöchiometrie. Auf der Abbildung 74 sind anhand der Helligkeitsunterschiede die verschiedenen Eisensilikate mit unterschiedlichen Fe/Si-Verhältnissen zu erkennen. Daneben treten die in Schlacken sehr häufigen Eisen-Zink-Sulfide oder Kupfersulfide mit Blei-

Entmischungen als ganz helle Punkte auf. Auf der Abbildung 75 sind gut ausgebildete Fayalit-Kristalle (Fe_2SiO_4) zu sehen, die aufgrund ihres CaO-Gehaltes eine Mischungsreihe mit Fe-Monticellit (Fe,CaSiO_4) eingehen. Unten links in der Abbildung sind Magnetit-Entmischungen aus Fayalit gut zu erkennen. Andere Schlackenreste der Sedimentprobe Sd-03 bestehen aufgrund hoher Abkühlungsraten fast ausschließlich aus Spinifex-Fayaliten (s. Abb. 76).

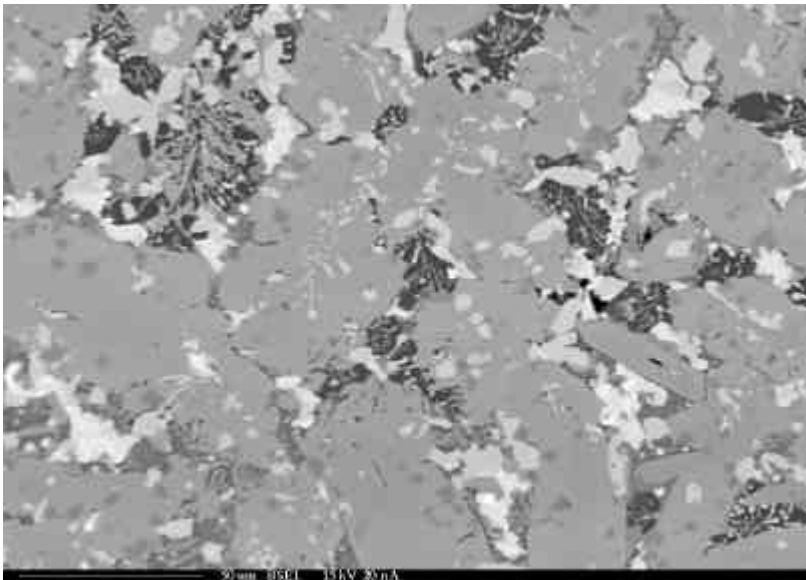


Abb. 74: Eindeutig als Schlackesplitter identifizierbares Bruchstück aus der Probe Sd-3, da verschiedene eisensilikatische Strukturen in unterschiedlicher Ausbildung und die für Schlacken typischen Fe,Zn-Sulfide und Cu-Sulfide zu sehen sind.

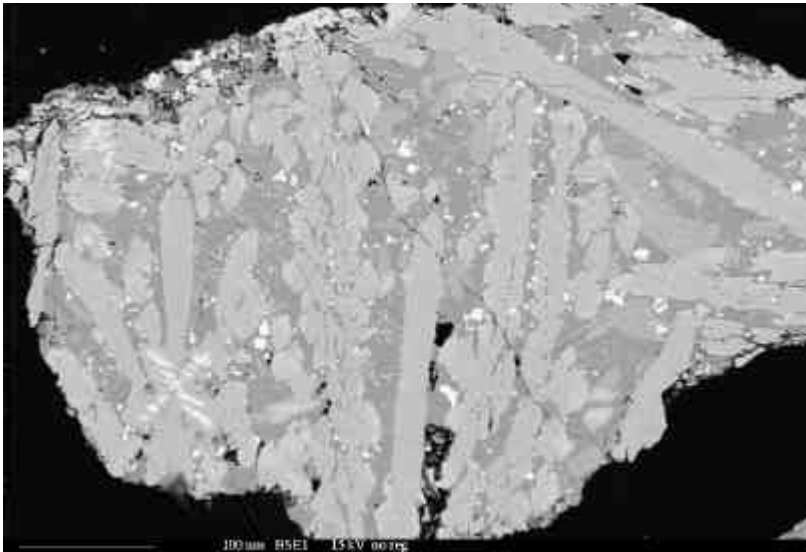


Abb. 75: Fayalit-Fe-Monticellit-Mischkristalle mit Magnetit-Entmischungen u.l., Erklärungen s. S. 156 f.



Abb. 76: Schlackenrest aus der Sedimentprobe Sd-03 aus nahezu reinen (Fe)-Fayaliten in Spinifex-Textur als Ergebnis schneller Abkühlung.

Die Mikrosondenanalysen der Schlackenreste der Sedimentprobe Sd-03 lassen sich zu einigen wichtigen Punkten zusammenfassen. Als häufigster Bestandteil innerhalb der Schlackenreste tritt eine silikatische, meistens amorphe Matrix mit hohen Eisen- und Bleigehalten auf. Die Mengenverhältnisse der drei Hauptkomponenten Silizium, Eisen und Blei schwanken dabei. Es kommt vor, dass alle drei Elemente in stöchiometrisch gleichem Mengenverhältnis in der Matrix vertreten sind. Da durch das Silikat immer ausreichend Sauerstoff vertreten ist, scheidet sich aus den amorphen Systemen bei Eisenüberschuss Eisenoxid meistens in Form von Magnetit aus (s. Abb. 70). Blei hingegen tritt aus der amorphen silikatischen

Grundmasse meistens gediegen in Form von Bleitropfchen auf (s. S. 134 f). Es ist in den Sedimentproben wie auch in den Schlacken so gut wie nie mit anderen Elementen gemischt, wenn es nicht silikatisch vorliegt. Während Bleisilikat fast immer als Matrix in amorpher Form vorliegt und teilweise hohe Eisengehalte beinhaltet, liegt Eisensilikat meistens kristallisiert vor. Wie in den zuvor untersuchten Schlacken tritt auch in der Sedimentprobe Sd-03 Eisensilikat in verschiedenen Kristallisationsformen auf. Es ist hier dasselbe Phänomen zu beobachten wie in der Clausthaler Bleischlacke. Die in den isolierten Schlacken häufig beobachteten Zink-Einmischungen in den Fayaliten sind in der Sedimentprobe wesentlich seltener, stattdessen kommt Calcium als zweites Metall-Kation häufig dazu, was zur Bildung von Fayalit-Monticellit-Mischkristallreihen führt. Eisensilikate mit höheren SiO_2 -Gehalten wie Pyroxene und Melilithe, die in der Bleischlacke gelegentlich vorkommen, sind in den Schlackestücken der Sedimentprobe Sd-03 sehr selten zu finden. Als Metallsulfide sind in den Schlackenresten der Sedimente die gleichen Minerale zu nennen, wie in den einzelnen Schlacken (ZnS , FeS , CuS) sind jedoch hier deutlich seltener. Insbesondere Cu-Verbindungen sind in den Schlackeresten, analog zu den Proben der Clausthaler Bleischlacke, sehr selten.

Schlackenreste aus den Sedimenten der Oker (Probe Sd-04)

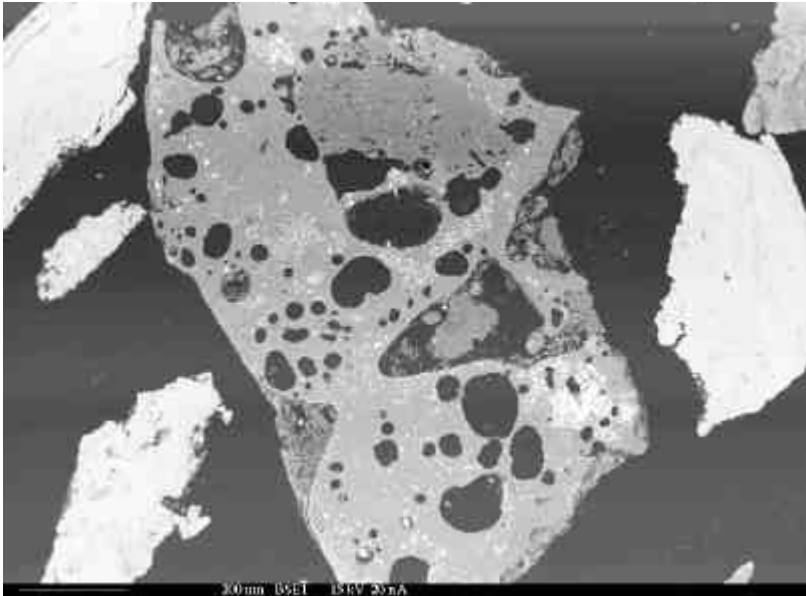
Das mineralogische Inventar der Schlackenreste in den Sedimenten aus der Oker unterscheidet sich teilweise merklich von dem aus den Sedimenten der Schalke. Andererseits gibt es auch viele Gemeinsamkeiten.

Wie auch bei Sd-03 sind viele Körner mit einer glasigen eisen- und bleireichen Matrix vorhanden. Schlackereste mit gut auskristallisierten

Fayaliten sind auch in dieser Probe häufig, allerdings ergibt die Element-Analyse höhere Zink-Gehalte innerhalb der Fayalite, wodurch eine Fayalit (Fe_2SiO_4)-Willemit (Zn_2SiO_4)-Mischkristallreihe entsteht, wie es bereits aus den Untersuchungen der Kupferschlacke bekannt ist. Wie in anderen Schlacken sind auch hier Entmischungen aus Eisenoxid (sowohl Wüstit als auch Magnetit) häufig. Schlackesplitter mit einer amorphen, porösen Matrix und alumosilikatischer Zusammensetzung enthalten oft auch viel Eisen, das sowohl in der Matrix als auch in Form von Frükristallisaten als eisenreicher Aluminium-Magnesium-Spinell vorliegt. Spinelle und andere Oxide treten auch oft in xenomorpher Form als Entglasungsstrukturen auf (s. Abb. 77).

Eine Besonderheit der Sedimentprobe Sd-04 sind Schlackereste, an denen deutliche Verwitterungsstrukturen zu erkennen sind. Die Abbildungen 78 und 79 sind Beispiele, bei denen sich ein ursprünglich eisen- und zinkreicher Wollastonit (CaSiO_3) randlich strukturell und chemisch stark verändert. Teilweise ist der Eisengehalt so hoch, dass mit den Elementen Fe+Zn, Si, Ca und O ein Fe-Monticellit gebildet wird. Die länglichen oder rautenförmigen Kristalle zersetzen sich randlich pseudomorph in lamellare Strukturen. Wie Punktanalysen mit der Mikrosonde gezeigt haben, weisen im Gegensatz zu dem noch intakten Kristall die verwitterten Strukturen ein anderes Mengenverhältnis der beteiligten Elemente auf. Calcium wandert dabei zum großen Teil ab, während Eisenoxid und Siliziumdioxid mit Aluminium mit anderen Ionen aus den Sickerwässern Sekundärminerale bilden. Da die ursprünglichen Minerale Monticellit und Wollastonit neben Eisen auch Zink-Gehalte aufweisen, werden diese Elemente bei der Verwitterung ebenfalls zum Teil freigesetzt, wenngleich das größte Defizit bei Calcium festzustellen ist. Die auch in dem Schlackestück von Abb. 78 zu findenden Eisenoxide (im Bild als helle Dendriten oder Tropfen zu erkennen) halten

offensichtlich der Verwitterung stand. Sie werden allenfalls durch den Luftsauerstoff aufoxidiert. Es sind in der Sedimentprobe Minerale mit einer typischen Monticellit-Zusammensetzung gefunden worden, bei denen allerdings ein hoher Anteil des Calciums durch Blei vertreten wird. Die



Zusammensetzung des Fe-Monticellites besteht dann aus Fe, Ca+Pb, Si und O.

Abb. 77: Schlackerest aus den Sedimenten der Oker: Korn mit poröser alumosilikatischer Glas-Matrix mit hohem Eisenanteil. Aus der glasigen Matrix bilden sich eisenreiche Al-Mg-Spinelle aus „quasi-“festem Zustand. (auf dem Foto als helle Flecken zu erkennen).

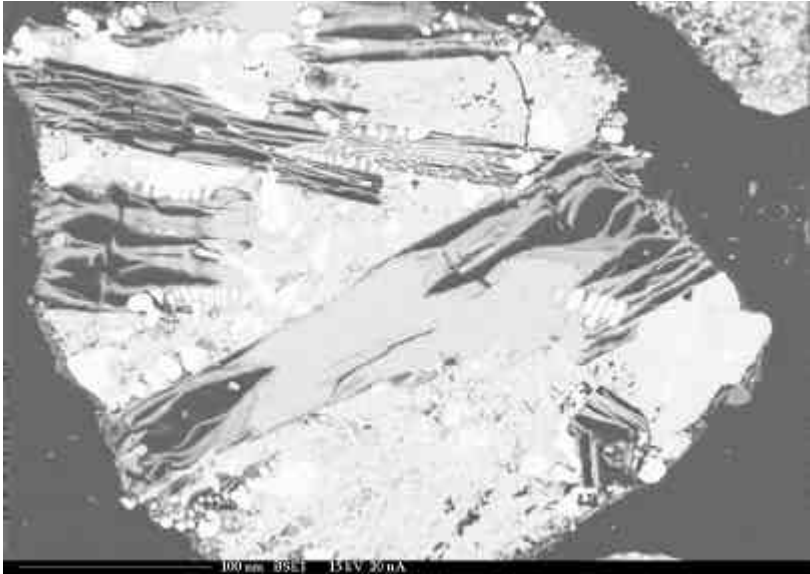


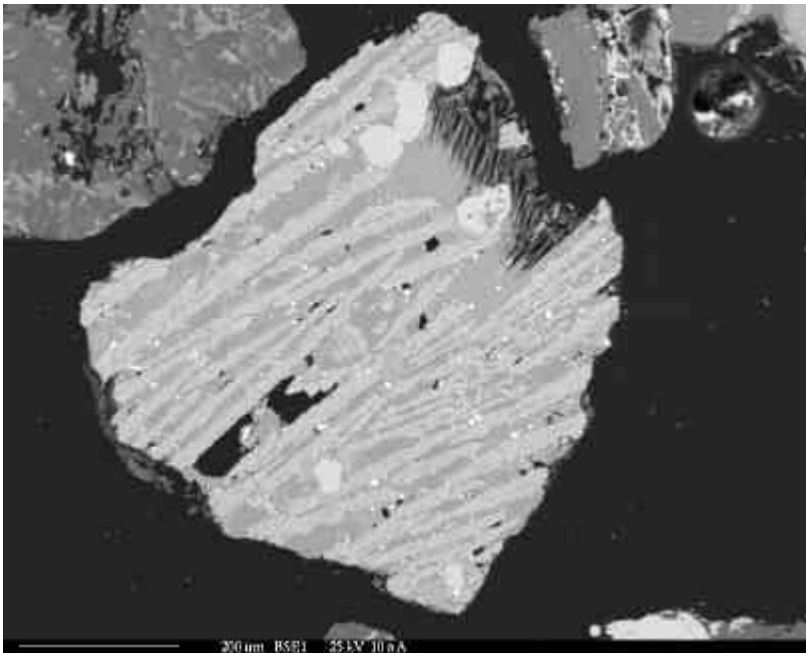
Abb. 78: Durch Verwitterung stark veränderte Fe-Ca-Silikate (Wollastonit, Fe-Monticellit) in einem Schlackerest aus der Sedimentprobe der Oker (Erklärungen s. S. 106).



Abb. 79: Die gleichen Verwitterungsstrukturen wie bei Abb. 78. An den Rändern der verwitterten Primärminerale entstehen als Pseudomorphose Sekundärminerale mit einer anderen Zusammensetzung (Erklärung s. S. 161 f).

Die Abbildung 80 zeigt anhand eines Schlackestückes aus der Sedimentprobe Sd-04 die wichtigsten schwermetallreichen Minerale, die in den meisten hier gefundenen Schlackeresten häufig sind. Die Matrix, bestehend aus Ca, Si, O und etwas Fe und Zn entspricht den auf den Abbildungen 78 und 79 abgebildeten Ca-Fe-Zn-Silikaten und weist randlich die gleichen lamellaren Verwitterungsstrukturen auf. Die Leisten gehören zu den am häufigsten vorkommenden calciumreichen Fayaliten. Die auf dem Foto heller erscheinenden polyedrischen Strukturen stellen die teilweise ebenfalls recht häufigen Al-Fe-Spinelle dar. Der hohe Gehalt an Fe

gegenüber Al lässt vermuten, dass es sich hierbei um Magnetite handelt, bei denen dreiwertiges Fe zu geringen Anteilen von Al diadoch vertreten wird. Außerdem befinden sich auch hier in der silikatischen Matrix eingeschlossene metallische Tropfen aus gediegen Pb mit einigen Zn- und



Fe-Beimischungen (s. Abb. 80 und Abb. 81 (EDX-Messung von Abb. 80)).

Abb. 80: Charakteristisches Schlackekorn aus der Probe Sd-04 Ca-reichen Fayaliten (längliche Leisten), polyedrischen Al-haltigen Magnetit-Spinellen und elementaren Pb-Fe-Zn-Tropfen (helle Punkte) in Ca-Fe-silikatischer Matrix mit randlichen lamellaren Verwitterungsstrukturen (s. auch Abb. 81: EDX-Messung unten).

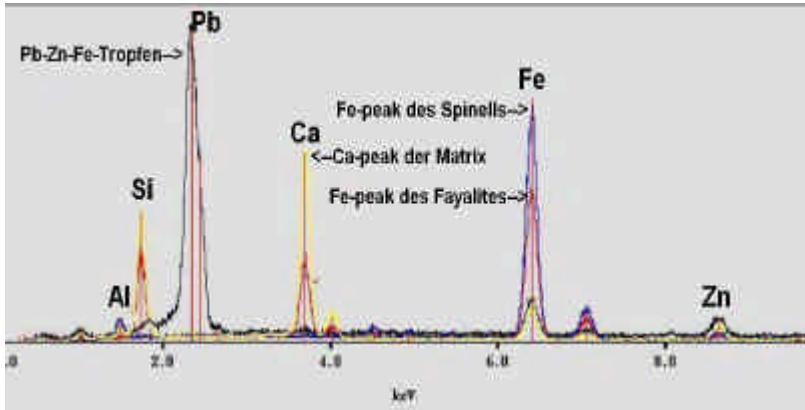


Abb. 81: EDX-Messung der Minerale aus Abb. 80: Matrix, Fayalit, Spinell, Pb-Zn-Fe-Tropfen.

Die Schlackereste der Sedimentprobe der Oker weisen im Vergleich zu anderen untersuchten Schlacken sehr hohe Calcium-Gehalte auf. Das führt einerseits zu isomorphen Vertretungen anderer Kationen durch Calcium und andererseits zu anderen Mineralbildungen. Ein Einbau von Blei in Silikate wie Monticellit sind ohne hohe Calcium-Gehalte sehr selten. Auch die Bildung von Wollastonit ist nur mit hohen Calcium-Gehalten möglich. Auffällig bei der Probe Sd-04 ist, dass sie wie Sd-03 nur sehr geringe Anteile an Kupfer enthalten, wie es auch für die Clausthaler Bleischlacke typisch ist. Hauptsächlich handelt es sich bei den Schlackeresten aus den Sedimenten der Oker wie auch bei denen aus den Sedimenten der Schalke sicherlich um Bleischlacken. Dafür spricht nicht nur die Tatsache, dass in der Gegend des Oberharzes hauptsächlich Blei verhüttet wurde. Das Mineralien-Inventar der Schlackestücke in den beiden Sedimentproben weist zwar sowohl untereinander als auch im Vergleich zur „Clausthaler Bleischlacke“

Schwankungen auf, jedoch überwiegen die Gemeinsamkeiten. Unterschiede in den Elementgehalten, wie beispielsweise Schwankungen beim Calcium, sind auf unterschiedliche Bearbeitung sowie unterschiedliche Zuschläge während der Verhüttung zurückzuführen. Dass dieses neben räumlichen Unterschieden, da in unterschiedlichen Hütten andere Zuschläge zugesetzt wurden, auch zeitlichen Veränderungen unterworfen ist, zeigen die Verwitterungsstrukturen an den Mineralen der Schlackestücke aus Sd-04. Sie entstammen offensichtlich einer älteren Produktionsreihe als die anderen untersuchten Schlacken.

Schlackenreste aus anderen Flusssedimenten

In der feinkörnigen Sedimentprobe Sd-06 (Stillwasserbereich der Innersten am Stausee) ist der gesamte Chemismus der Schlackenreste denen der Oker (Sd-04) sehr ähnlich: es herrschen Eisen-Calcium-Blei-Silikate vor. Im Unterschied dazu ist jedoch Blei öfter mit Zink vergesellschaftet, wie es in den isolierten Schlackenproben auch festzustellen ist und den natürlichen Gegebenheiten entspricht.

Die ebenfalls sehr feinkörnige Sedimentprobe B-20 (aus dem Überflutungsbereich der Schalke), weicht in der Vergesellschaftung der Schwermetalle etwas von den anderen Proben ab. Die sonst sehr häufigen Eisen-Blei-Silikate sind hier selten. Blei ist bei dieser Probe häufiger mit Si, Al, K, Mg und Ca vergesellschaftet. Diese Element-Kombination entspricht der Zusammensetzung von Phyllosilikaten in Verbindung mit karbonatischen Partikeln also einem Mergel, dem Hauptbestandteil dieser Probe. Die Vergesellschaftung der für Phyllosilikate typischen Elementkombination mit Blei zeigt, dass Blei hier kationisch an Phyllosilikat-Schichten gebunden

vorliegt. Die Elutionsergebnisse von Kapitel 2.5.3 lassen erkennen, dass aus der Sedimentprobe B-20 deutlich mehr Blei zu mobilisieren ist, als aus anderen Sedimentproben. Hier ist also ein großer Teil des Blei-Gesamtgehaltes aus den phyllosilikatisch angelagerten Strukturen austauschbar, während in den Flusssedimenten Sd-03 und Sd-04, bei denen Blei größtenteils in die silikatischen Gitter-Strukturen als Blei-Silikat eingebunden ist oder in elementarem Zustand, allerdings dann in die silikatischen Kristallgitter eingebaut, vorliegt, deutlich weniger Blei mobilisierbar ist.

Kupfer tritt in den untersuchten Schlacken fast ausschließlich gediegen oder als Sulfid auf. Seltener ist es mit anderen Metallen legiert. Kupfer ist in der Kupfer-Schlacke besonders häufig vorhanden, in den anderen Schlacken oder Sedimentproben ist es selten und tritt dann als Entmischung in Form größerer Körner auf. Als Spurenelement im Sinne von Beimengungen in anderen Mineralen kommt Kupfer so gut wie nicht vor.

Zink hingegen ist in Schlacken ein Durchgangselement. Es kann überall in Schlacken vorhanden sein, da es das ebenfalls sehr häufige Eisen diadoch vertreten kann. Es tritt deshalb in den Silikaten Fayalit, Monticellit und Melilith und in Sulfiden als Zinkblende oder Wurzit auf. In der Kupferschlacke ist Zink vor allem in den sehr häufigen Fayaliten vertreten, wo es das Eisen bis zu 10 % vertreten kann. In den Bleischlacken ist es eingebaut in die Silikate seltener, tritt dafür aber häufiger als Sulfid oder zusammen mit Eisen in der Matrix auf. In der Flusssediment-Probe der Schalke (Sd-03) sind Zink-Fayalite selten, während es in der Sedimentprobe der Oker (Sd-04) oft in die Silikat-Strukturen der Fayalite und Monticellite

eingebaut ist. Außerdem kommt Zink auch oxidisch in den Spinellen oder seltener, elementar mit Blei legiert vor.

Eisen ist das häufigste Schwermetall aller untersuchten Schlacken. Es ist häufiger Bestandteil in der Matrix, insbesondere der Bleischlacke und ist zusammen mit SiO_2 der Hauptbildner verschiedener Silikate. Als wichtigstes Mineral ist der Fayalit (Fe_2SiO_4) zu nennen, dazu kommen je nach SiO_2 - und Ca-Angebot Monticellite ($(\text{Mg})\text{Fe,CaSiO}_4$) und Melilithe ($\text{Ca}_2\text{Fe,Zn}(\text{Si}_2\text{O}_7)$). Außerdem kommt Eisen sehr häufig sowohl als Sulfid (FeS) und als Oxid (FeO , Fe_3O_4) vor. Andere Spinelle, in denen Eisen mit Aluminium und Magnesium vergesellschaftet ist, sind nur in der Kupfer-Schlacke relativ häufig. In der Aufbereitungsschlacke ist Eisen auch als Hämatit (Fe_2O_3) oder elementar vorhanden. In der Clausthaler Bleischlacke wurden zudem Eisensilikate mit einem sehr hohen Fe/Si-Verhältnis gefunden, die keinem natürlichen System zuzuordnen sind.

Blei kommt in allen Schlackeproben hauptsächlich in elementarem Zustand vor. Wenn es gebunden vorliegt, so ist Blei, wie in der Kupfer-Schlacke und den Schlacken der Sedimentproben meistens in einer glasigen silikatischen Matrix vorhanden. Daneben sind sulfidische Bleiminerale häufig. In der Sedimentprobe Sd-04 vertritt Blei in Monticelliten teilweise das Calcium, wie es in der Natur von Calciumcarbonat bekannt ist.

3.3.3 Kristall-Analysen mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM)

Die Mikrosonde schafft durch ihre Wiedergabe des rückgestreuten Elektronenbildes eine Abbildung des Dünnschliffes der Probe. Anhand

dieser Abbildung läßt sich an bestimmten Punkten der Probe (am Kristall oder an der Matrix) eine Punktmessung vornehmen, mit der eine genaue chemische Analyse eines Feldes und der Elementverteilung möglich ist. Dieser Analyse-Methode sind jedoch in Größenordnungen unterhalb etwa 5 µm Grenzen gesetzt. D.h., man kann mit dem Elektronenstrahl nicht mehr einzelne Kristalle fokussieren, so dass möglicherweise benachbarte Strukturen mitgetroffen werden und so unbeabsichtigt diese Nachbarstrukturen in die Messergebnisse mit eingehen. Diese Quelle der Ungenauigkeit wird bei der Analytik mit dem TEM ausgeschaltet.

Zur Vorbereitung für die TEM-Analyse wird ein Streupräparat aus feingemörsertem Probenmaterial mit Aceton verrührt und auf ein Kupfergitter verteilt. An den Kanten der Körner kann mit dem Elektronenstrahl ein Beugungsgitter erzeugt werden, das durch seine symmetrische Struktur anzeigt, dass es von einzelnen diskreten Kristallen erzeugt wird. Somit ist sichergestellt, dass die Betrachtung eines einzelnen Korns erfolgt. Es lassen sich dann EDX-Analysen der einzelnen Kristalle machen. Mit der Berechnung der Gitter-Abstände, die mit dem TEM fotografiert werden können, lassen sich zudem Minerale bestimmen. Die EDX-Messungen bestätigen zum allergrößten Teil die Ergebnisse der Mikrosonden-Untersuchung. In der Kupferschlacke wird in einigen Fayaliten ca. 5-7 % Eisen durch Zink ersetzt. Es kommen Spinelle mit Aluminium und Eisen oder Eisen und Chrom vor. Daneben konnten auch die mit der Mikrosonde beobachteten Barium-Alumo-Silikate gefunden werden. Mit der Analyse des TEM ließ sich eindeutig feststellen, dass Zink in der Zinkblende und Eisen in unbegrenztem Mengenverhältnis gemischt vorliegen können. In amorpher Grundmasse liegt Blei (ca 5 %) zusammen mit Zink (ca 10 %) in der eisensilikatischen Matrix vor.

Die Clausthaler Bleischlacke weist in den amorphen Bestandteilen ein etwas größeres Elementspektrum auf. Hier wurden mit dem TEM neben Blei und Zink auch geringe Mengen Calcium (ca 8 %), Natrium (ca 5 %), Schwefel (ca 5 %), Aluminium (ca 7 %) und Zinn (ca 3 %) in der eisen-silikatischen Matrix gefunden. Als neue Erkenntnis ergaben Kristallmessungen der Clausthaler Bleischlacke, dass beim Einbau von Zink in die Kristallstrukturen geringe Anteile Schwefel mitvorhanden sind. Der Einbau von Schwefel in Kristallstrukturen von höchstens 1 % ist an das gleichzeitige Vorhandensein von Zink gebunden. Die Ergebnisse der EDX-Analysen mit dem TEM sind dem Anhang A.5.10 zu entnehmen.

3.3.4 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Während frühere mineralogische Untersuchungen an Schlacken hauptsächlich mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie durchgeführt wurden [71], [73], [76], liefern die hier vorgestellten geochemischen Analysen mit EPMA und TEM an Schlacken genauere Ergebnisse bei der geochemischen Analytik. Mit den mineralogischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, wie unterschiedlich die Bindungsformen der Schwermetalle in den Schlacken sind. Welche Minerale sich mit den jeweiligen Schwermetallen in einer Schlacke bilden, hängt von den Ausgangsmaterialien und von der Herstellung und Verarbeitung der Schlacken in den Hüttenbetrieben ab. Diese drei Faktoren schaffen die Bedingungen unter denen sich die Minerale bilden. Nachforschungen über die jeweiligen Verfahren der Schlackenherstellung in einem geschichtlichen Rahmen wären im Hinblick auf die Petrologie der Schlacken, insbesondere der verschiedenen

Schlackereste in den Flusssedimenten interessant, würden aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es soll stattdessen versucht werden, die Gesamtgehalte der Schwermetalle und die jeweils davon freisetzbaren Anteile mit den ermittelten mineralogischen Unterschieden und Gemeinsamkeiten der verschiedenen Schlacken in eine Beziehung zu setzen.

Die chemische Analysenmethode der AAS und die mineralogische Analyse-Methode der RFA haben übereinstimmende Ergebnisse im Hinblick auf die Gesamtgehalte einiger Schwermetalle in den Schlacken geliefert. Wie zu erwarten, enthält die untersuchte Kupfer-Schlacke die höchsten Kupfergehalte und die Clausthaler Bleischlacke die höchsten Zink-Gehalte. Das meiste Blei enthält die Blei-Schlacke Nordenham. Setzt man die durch Elutionen freigesetzten Anteile der jeweiligen Schwermetalle in Beziehung zu den Gesamtgehalten, so wird erkennbar, dass die Schlacken, die am meisten von einem Element enthalten, nicht die sind, welche auch am meisten davon freisetzen. Der durch die angewandten Elutionsmethoden freigesetzte Anteil an Kupfer ist bei der Kupferschlacke am geringsten. Im Gegensatz dazu ist der mobilisierbare Anteil des Zinkgehalts bei der Kupfer-Schlacke am größten, während der freigesetzte Zinkanteil der Clausthaler Bleischlacke am geringsten ist, obwohl diese Schlacke am meisten Zink enthält. Bei dem Element Blei lässt sich ähnliches feststellen. Der Gesamtgehalt an Blei ist in der Bleischlacke Nordenham gegenüber den anderen beiden Schlackentypen geringer. Der freisetzbare Anteil ist jedoch deutlich höher.

Der Grund hierfür muss in den unterschiedlichen Bindungsarten und Mineralparagenesen der Schlacken zu suchen sein.

Die EPMA-Messungen haben gezeigt, dass in der Kupfer-Schlacke Zink meistens in die Silikate eingebaut ist, während in der Clausthaler Bleischlacke Zink in der meistens glasigen Matrix und am häufigsten als

Sulfid gebunden ist. Die größeren mobilisierbaren Anteile aus der Kupferschlacke sprechen also dafür, dass die hier häufiger vorhandenen zinkhaltigen Silikate unter den Bedingungen der angewandten Elutionsmethoden weniger stabil sind als die sulfidischen Verbindungen. Die Elutionen mit reinem Zinksulfid bestätigen im Modellversuch dessen geringe Löslichkeit. Da auch Kupfersulfid in der Ammoniumacetat-Elution löslicher ist als bei der pH-4-Elution und dieses Verhalten auch auf die untersuchten Schlacken zutrifft, bestätigt dies die mit der EPMA ermittelten Ergebnisse, wonach Kupfer elementar oder sulfidisch vorliegt. Mit der geringen Löslichkeit von elementarem Kupfer im Modellversuch bei allen Elutionsmethoden wird die Eigenschaft von Kupfer als Edelmetall deutlich. Die mineralischen Bindungsarten von Blei lassen sich ebenfalls nach den EPMA-Untersuchungen differenzieren. Während Blei in der Kupferschlacke häufig in silikatischer Matrix vorliegt, tritt es in den beiden Bleischlacken fast ausschließlich gediegen oder sulfidisch auf. Die hohe Löslichkeit von Blei aus der Bleischlacke Nordenham ist auf die hier auftretenden häufigen Anteile von Schichten elementaren Bleis zurückzuführen. Zudem ist die Bleischlacke Nordenham, wie bereits oben ausgeführt, ein sehr inhomogenes Gebilde, in dem die vorhandenen Verbindungen nicht im Gleichgewicht vorliegen. Das trägt zur Instabilität der Komponenten bei den Elutionsversuchen bei. Der Vergleich mit den Elutionsergebnissen der Modellsubstanzen zeigt insgesamt nur teilweise Übereinstimmungen mit dem Elutionsverhalten der Schlacken. Als Bleiverbindungen gehen bei den Modellversuchen hauptsächlich PbSiO_3 und gediegen Blei bei der Elution mit pH 4 in Lösung. Sulfidische Bleiverbindungen zeigen wie auch die sulfidischen Kupferverbindungen beim eluieren mit Ammoniumacetat erhöhte Löslichkeit. Da in den Schlacken generell eine höhere Löslichkeit der

drei Schwermetalle unter den Bedingungen der Ammoniumacetat-Elution festzustellen ist, mag dies den Schluss zulassen, dass in den Schlacken hauptsächlich sulfidische Blei- und Kupferverbindungen vorkommen. In der Tat tritt Blei aber mindestens ebenso häufig elementar auf, so dass sich die Mengen der in Lösung gegangenen Ionen bei Ammoniumacetat und bei pH 4 ausgleichen müssten. Da dies den realen Gegebenheiten nicht immer entspricht, muss davon ausgegangen werden, dass direkte Schlussfolgerungen von den Elutionsergebnissen der Modellsubstanzen auf die in Schlacken vorkommenden Verbindungen nicht möglich sind. Allenfalls eine grobe Abschätzung der Mengenverhältnisse der zuvor im Modellversuch benutzten Substanzen kann auf diese Weise erfolgen. Im Umkehrschluss ist es allerdings möglich, bei entsprechenden vergleichenden Elutionsmethoden an Modellsubstanzen eine Abschätzung über die Mengenverhältnisse der Schwermetallverbindungen in den Schlacken vorzunehmen.

Die im Modellversuch angewandten Kupfer- und Bleioxid-Formen, die, wie oben ausgeführt, mögliche Verwitterungsprodukte der Schlackekomponenten darstellen, weisen durchschnittlich höhere Mobilisierungsraten auf als elementare oder sulfidisch gebundene Metalle. In den Schlacken sind die reinen Oxidverbindungen mit der EPMA nicht gefunden worden. Die Modellversuche liefern hier jedoch die Möglichkeit einer Abschätzung der Mobilisierungsrate bei sedimentären Umbildungen der schwermetallhaltigen Schlackekomponenten in der Oxidationszone. Die Oxidation von Metallsulfiden erhöht die Mobilisierung der entsprechenden Kationen in jedem Falle deutlich [23].

Wenn eine Schlacke bereits bei der S-4-Elution sauer reagiert, ist eine erhöhte Mobilisierungsrate vor allem der unedleren Metalle wie Zink und

Blei vorhersehbar. Bei einer starken Übersäuerung des Bodens gehen die Metallmobilisierungsraten und somit die Bioverfügbarkeit der Schwermetalle aus den Schlacken in nicht mehr verantwortbare Größenordnungen, wie durch den pH-stat-Versuch bei pH 4 abschätzbar wird. Besonders deutlich wird dies bei Chrom, Kupfer und Zink aus der Kupferschlacke. Die Konzentrationen von Blei liegen in den pH-stat- und Ammoniumacetat-Elutionen aller drei untersuchten Schlackentypen viel zu hoch.

Vergleicht man die untersuchten Schwermetallgesamtgehalte mit denen von der LAGA vorgeschlagenen Zuordnungswerte für Böden (für Schlacken sind derzeit noch keine Zuordnungswerte festgelegt) [77] so wird deutlich, dass die gemessenen Gehalte die Zuordnungswerte um die vielfache Menge auch für den eingeschränktsten Einbau überschreiten. Die absolut mobilisierbaren Anteile sind bei allen Schlacken ebenfalls relativ hoch. Die hohen mobilisierbaren Chromgehalte der Kupferschlacke und der Bleischlacke Nordenham sind bereits bei der Elution mit destilliertem Wasser (S-4) bedenklich, denn sie liegen um ein vielfaches (bis zu 40-fach) höher als die von der LAGA [33] vorgeschlagenen Zuordnungswerte für verschiedene Bodenklassen. Diese werden hier zugrunde gelegt, da die Schlacken in Baumaßnahmen eingebaut sind oder freizugänglich im Gelände vorliegen. Für die Werte von Blei und Zink beider Bleischlacken und für Kupfer der Kupferschlacke gilt ähnliches.

Anwendbarkeit der Ergebnisse

Zur Beurteilung eines Gefährdungspotentials ist es in jedem Fall wichtig verschiedene Elutionsmethoden anzuwenden, da die Löslichkeiten zum einen je nach Elementart und umgebendem Milieu stark differieren und zum anderen von der jeweiligen Bindungsart abhängen. Die Löslichkeiten der in

allen Buntmetall-Schlacken vorkommenden Elemente Blei und Kupfer sind infolge ihrer schlechten Mischbarkeit im silikatischen System sehr hoch, da diese beiden Elemente oft gediegen vorliegen. Kupfer in seiner Eigenschaft als Edelmetall in abgeschwächterer Form. Wenn Blei in seine sulfidische Form überführt wird ist seine Mobilität und damit letztendlich seine Bioverfügbarkeit besser eingrenzbar. Zink hingegen ist durch sein besseres Einbindungsvermögen in die silikatischen Systeme der Schlacken, da es Eisen diadoch vertreten kann, weniger mobil und hauptsächlich durch seine hohen Gesamtgehalte in Bleischlacken problematisch.

Wie bei Böden und Sedimenten sollte auch bei Schlacken auf eine gesteigerte Pufferwirkung geachtet werden, indem man der Schmelze Karbonate zumischt um der gesteigerten Säurelöslichkeit der Metalle Rechnung zu tragen. Die Möglichkeit der Reduzierung von Verwitterungsprozessen der Schlacken, die in der Hauptsache aus der Oxidation von Sulfiden und elementaren Metallen besteht, würde ebenfalls eine Schwermetallemission eindämmen.

4 Zusammenfassung

Untersuchungen an Schwermetallen im Hinblick auf ihre ökotoxikologische Relevanz beinhalten als wichtigsten Aspekt ihre Mobilisierbarkeit aus den bestehenden Verbindungen, denn durch die Lösung fester Stoffe gelangen die darin enthaltenen Schwermetalle in den natürlichen Kreislauf und werden für Organismen verfügbar. Die Abschätzung eines Gefährdungspotentials durch Lösung wird durch die Simulation verschiedener Einflüsse auf die Festsubstanzen im Labor besser möglich. Bei Anwendung der Elutionsmethoden mit destilliertem Wasser, in konstant saurem Milieu (pH 4) und mit 1-molarer Ammoniumacetat-Lösung wird deutlich, wie stark die Mobilisierbarkeit der Schwermetalle unter verschiedenen Bedingungen variiert.

Das Blei in natürlichen Boden- und Sedimentproben aus dem Oberharz ist an unterschiedliche Bestandteile gebunden. Um das an die verschiedenen Bestandteile gebundene Blei jeweils grob zu quantifizieren, wurden verschiedene Trennungs- und Aufschlussverfahren eingesetzt. Dabei stellte sich heraus, dass der Hauptbestandteil der mit Ammoniumacetat eluierbaren Bleianteile der Proben aus Schlackeresten stammt, die sich aufgrund ihrer Anteile an ferromagnetischen Mineralen zum größten Teil durch eine magnetische Sortierung aussondern lassen. An organische Komponenten

gebundenes Blei wurde mit Hilfe eines UV-Aufschlusses getrennt und mit der Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) quantifiziert.

Ein weiterer Schritt beinhaltet die Erforschung einer erneuten Bindung der gelösten Schwermetallionen an in natürlicher Umgebung häufig vorkommenden Stoffen. Das Adsorptionsverhalten solcher Stoffe wurde mit Hilfe von einfachen Modellsubstanzen untersucht. Als Modellsubstanzen wurden sowohl mineralische als auch organische Stoffe eingesetzt, die in oberflächlich abgelagerten Böden eine entscheidende Rolle spielen, indem sie die Bodenchemie auf verschiedene Weise beeinflussen. Es zeigte sich dabei, dass die Stoffe ein unterschiedlich starkes Adsorptionsvermögen untereinander und im Vergleich mit verschiedenen Schwermetallen aufweisen. Das Adsorptionsvermögen ist sowohl vom pH-Wert, als auch von der Kombination beim Einsatz mehrerer Substanzen abhängig. Die Festigkeit der neu entstandenen Bindungen wurde durch erneutes Eluieren vergleichend untersucht.

Die Kenntnis darüber, dass ein Großteil der bleihaltigen Verbindungen der Sediment- und Bodenproben in Schlackeresten vorkommen, führte zum nächsten Schritt, bei dem unterschiedliche Schlackeproben sowohl mit chemischen als auch mineralogischen Analysemethoden untersucht wurden. Neben der AAS als chemische Anwendung für die Aufschlüsse, diente hierbei vor allem die Elektronenstrahl-Mikrosonde (EPMA) als mineralogische Methode zur punktgenauen Analyse der mineralogischen Bestandteile der Schlacken. Mit Hilfe der EPMA können die schwermetallhaltigen Minerale innerhalb der Schlackeproben untersucht werden und somit die Einbindung wichtiger Schwermetalle in die petrologischen Systeme der Schlacken analysiert werden. Die Mobilisierbarkeiten der Schwermetalle aus den unterschiedlichen Schlacken

bei der Anwendung der Elutionsmethoden wurden in Beziehung zu den jeweiligen unter der Mikrosonde erhaltenen Ergebnisse gesetzt. Um die Löslichkeiten bestimmter in den Schlacken häufiger Verbindungen vergleichen zu können, wurden diese Verbindungen in isolierter Form als Modellsubstanzen den zuvor angewendeten Elutionsmethoden unterzogen. Der Vergleich der Stabilitäten der Substanzen mit dem Löslichkeitsverhalten der Schwermetalle aus den Schlacken bei unterschiedlichen Elutionsmethoden zeigte erneut die unterschiedliche Mobilisierbarkeit der Schwermetalle aus den einzelnen Verbindungen.

Anhang

A.1 Spektrometrische Analytik-Geräte

A.1.1 Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer:

Spektrometer: Philips PU 9200

Untergrundkompensation: Deuteriumkompensator

Brenngas: Acetylen-Luft-Gemisch 1,1 l/min

Kalibrierbereiche: 0 – 2 mg/l, bei Fe und Si/Al: 0 – 10mg/l

Element	Stromstärke der HKL (mA)	Wellenlänge (nm)
Cu	7	324,8
Zn	15	213,9
Cr	15	357,9
Fe	15	248,3
Pb	8	217,0
Al/Si	12	396,2

Ni	15	232,0
Cd	8	326,1

A.1.2 ICP-OES

Spektrometer: Spectroflame Modular, Fa. Spectro Analytical Instruments

Plasmaleistung: 1,2 kW

radiale Plasmabetrachtung

Element: Si

Wellenlänge: 251,611 nm

A.1.3 Photometrie

Photometer: CADAS 50, Fa. Dr. Lange, Berlin

Element: Si, Wellenlänge: 815 nm

Versuchsvorschrift: Nach der *DIN-Vorschrift 38405 Anionen Teil 21 (Silicomolybdän-Blau-Verfahren)* wird 1 ml der Probelösungen mit 11 ml bidest. Wasser verdünnt, dazu kommt 4 ml Blindlösung, 1 ml H₂SO₄ und 5 ml Ammoniummolybdat-Lösung. Nach 20 Minuten entsteht ein gelber Komplex, zu dem 50 ml bidest. Wasser, 5 ml Oxalsäure und 3 ml Reduktionsreagenz gemischt werden. Dann wurde mit bidest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt, in 1 cm Plastikküvetten gefüllt und bei 815 nm gegen den Blindwert gemessen.

A.2 Aufschlussgeräte

A.2.1 Säure-Druck-Aufschluss

Mikrowelle für den Säure-Druck-Aufschluss: Fa. CEM GmbH-Microwave
Tecnology MDS-2000

Programm: Boden B, 10 min

Säuren: HF: 40 %

HCl: 30 %

HNO₃: 65 % jeweils suprapur (Fa Merck).

A.2.2 UV-Aufschluss

Gerät: 705 UV-Digester (Fa. Metrohm)

Stromstärke: 220 V, 6 A

A.3 Elutionsmethoden

A.3.1 Ammoniumacetat pH 7:

Gerät: Schüttelmaschine behrotest ROS 15 (Fa. Behr Labor-Technik)

Durchführung: Ammoniumacetat 1 mol/l entspricht: 77,08 g
Ammoniumacetat p. a. (Fa. Merck) in ca. 600 ml Aqua-
dest. lösen, auf pH 7 einstellen (HCl konz. p. a.) und auf 1
l auffüllen.

5,0 g der Probe in 200-ml-Weithals-Polyethylenflasche geben
und mit 100 ml Ammoniumacetat-Lösung versetzen. 2 h

bei 200 U/min horizontal schütteln. Dann durch 0,45- μ m-Membranfilter filtrieren.

A.3.2 Elutionsverfahren nach DIN 38 414 Teil 4 (kurz: DIN-S-4)

Gerät: Überkopfschüttler (Eigenbau der Werkstatt des Instituts der Analyt. Chemie der TU-Clausthal).

Durchführung: 100 g Probe in ein 1-l-Weithals-Polyethylenflasche geben und mit 1 l aqua-dest. auffüllen. 24 h im Überkopfschüttler bei 4 U/min bewegen. Dann durch 0,45 μ m Membranfilter filtrieren.

A.3.3 pH-stat-Elutionsverfahren (pH 4 und pH 11)

Geräte: behrotest pHstat 4+4 (Software V2.61) mit 4 Säure-Silos und 4 Laugesilos, Horizontalschüttler behrotest ROS 15 (Fa. Behr Labor-Technik).

Reagenzien für pH-4-Elution: 2 mol/l HNO_3 (Fa. Riedel-de Haen)

Reagenzien für pH-11-Elution: 2 mol/l NaOH (Fa. Merck).

Durchführung: pH-Elektroden kalibrieren, Säure- bzw. Lauge-Silos mit den entsprechenden Reagenzien versetzen. Die Probenflaschen (2-l-Glasflaschen) werden auf dem Horizontalschüttler fixiert und bei 200 U/min bewegt. Die Elektroden werden in die Elutionslösungen getaucht. Der Vorgang wird über die Software gestartet und dann computergesteuert automatisch weitergeführt. Nach 24 h werden die Elutionslösungen in den Probenflaschen mit 0,45 μ m membranfiltriert.

A.4 Festkörper-Analytik-Geräte

A.4.1 Mikrosonde (EPMA)

Gerät: EPMA Cameca Sx100,

Spannung/Stromstärke: 15 kV / 20 nA

A.4.2 Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM)

Philips EM 400, Beschleunigungsspannung 120 kV.

Auswertung mit EDX – Marke EDAX PV 9100.

A.4.3 Röntgen-Floureszenz-Analyse (RFA)

Gerät: Spectrometer PW 1480 Rh LiF 220 Ge 111 T1 AP

Spannung: 100 kV

A.4.4 Durchlicht-Polarisationsmikroskop und Auflicht-Mikroskop

Axiophot 2, *Fa.: Zeiss* für Durchlicht und Auflicht

A.5 Messergebnisse

A.5.1 Metallgehalte der Sedimente (AAS)

Probe	Pb in Gew.-%	Zn in Gew.-%	Fe in Gew.-%	Cu in Gew.-%	Cr in Gew.-%	Ni in Gew.-%
Sd-03	0,46	0,15	5,61	0,05	0,02	0,02
Sd-04	0,12	0,08	4,10	0,01	0,01	0,00
Sd-05	0,47	0,44	4,31	0,02	0,02	0,01
Sd-06	0,63	0,43	4,78	0,03	0,03	0,01
B-01	0,53	0,24	3,32	0,03	0,04	0,02
B-04	0,12	0,02	4,80	0,01	0,03	0,01
B-05	0,16	0,23	2,28	0,02	0,04	0,02
B-08	0,09	0,06	5,91	0,01	0,04	0,01
B-09	0,30	0,22	3,82	0,02	0,04	0,01
B-10	0,32	0,23	3,80	0,14	0,04	0,02
B-20	0,60	0,09	4,47	0,03	0,04	0,01
S-01	0,22	0,08	5,61	0,01	0,03	0,01

A.5.2 Siliziumgehalte der Sedimente (photometrisch)

Probe	Extinktion	SiO₂ in Gew.-%
Sd-03:	0,437	14,75
Sd-04:	0,234	7,88
Sd-05	0,432	14,75
Sd-06	0,377	12,75
S-01	0,439	11,13
B-01	0,322	10,75
B-04	0,461	15,63
B-05	0,525	17,38
B-08	0,439	14,88
B-09	0,450	15,25
B-10	0,377	12,75
B-20	0,460	15,63
S-01	0,439	11,13

A.5.3 Ergebnisse der S-4-Eluate

Probe	pH-Wert	Konzentration von Pb in mg/L
Sd-03	5,8	0,24 / 0,15
Sd-04	5,6	0,13 / 0,08
Sd-05	6,1	0,09 / 0,20
Sd-06	6,1	0,19 / 0,42
B-01	7,8	0,08 / 0,19
B-04	4,2	0,80 / 0,74
B-05	5,7	0,10 / 0,11
B-08	7,4	0,03 / 0,00
B-09	6,7	0,24 / 0,33
B-10	7,3	0,02 / 0,02
B-20	4,6	0,38 / 0,41
S-01	6,0	0,12 / 0,37

A.5.4 Silizium- und Aluminiumgehalte der Sedimentproben mit AAS

Probe	SiO₂-Gehalt Gew.-%	Aluminium-Gehalt Gew.-%	SiO₂/Al-Verhältnis
Sd-03	79,75	3,35	23,81
Sd-04	42,23	1,82	23,33
Sd-05	89,64	1,81	49,52
Sd-06	77,50	2,16	35,88
B-01	54,16	0,41	132,10
B-04	98,50	4,88	20,18
B-05	59,23	3,23	18,38
B-08	68,13	2,68	25,42
B-09	49,75	< 0,1	49,75
B-10	35,04	< 0,1	35,04
B-20	48,29	0,56	86,23
S-01	37,41	< 0,1	37,41

A.5.5 Metallgehalte der Elution mit Ammoniumacetat und Tensiden

Probe	C in NH4 Ac.	C in NH4Ac + Heptansulfon s.	C in NH4Ac+Hexa - trimethylamm brom.	C in NH4Ac + Brij 35
	absolut mobilisierbar e Menge in mg/kg	absolut mobilisierbar e Menge in mg/kg	absolut mobilisierbar e Menge in mg/kg	absolut mobilisierbar e Menge in mg/kg
Sd-03	401	299	334	370
Sd-04	56	43	41	55
Sd-05	304	280	344	414
Sd-06	582	504	600	750
B-01	597	542	548	624
B-04	193	257	212	249
B-05	36	280	306	350
B-08	48	64	60	49
B-09	85	83	85	74
B-10	29	25	31	33
B-20	1106	898	988	1097
S-01	228	155	166	158

A.5.6 Metallgehalte und pH-Werte der S-4-Eluat

Probe	pH-Wert	Absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg
Sd-03	5,8	1,95
Sd-04	5,6	1,05
Sd-05	6,1	1,45
Sd-06	6,1	3,05
B-01	7,8	1,35
B-04	4,7	7,70
B-05	5,7	1,05
B-08	7,4	0,15

B-09	6,7	2,85
B-10	7,3	0,10
B-20	4,6	3,95
S-01	6,0	2,45

A.5.7 Metallgehalte der pH-stat.-Elutionen und Säurepuffer-Konstante

Probe	ANC (Säurepufferkapazität) in mol/kg	absolute Mobilisierbarkeit von Pb in mg/kg
Sd-03	0,50	39,6
Sd-04	0,51	5,60
Sd-05	2,35	131,75
Sd-06	2,9	111,0
B-01	1,04	165,1
B-04	0,05	57,9
B-05	0,16	18,0
B-08	0,55	9,1
B-09	0,74	1,9
B-10	2,51	13,7
B-20	0,28	17,7
S-01	0,21	16,4

A.5.8 Metallgehalte der Schlacken und Elutionen der Schlacken (AAS)

Elemente	Pb	Zn	Fe	Cu	Cr	Ni
N. Pb-Schlacke (Aufschluss)	1,70 Gew.-%	3,11 Gew.-%	24,7 Gew.-%	0,80 Gew.-%	nicht bekannt	0,025 Gew.-%
N. Pb-Schlacke (pH-stat-Elution bei pH 4)	73,9 mg/kg	58,5 mg/kg	220,6 mg/kg	21,93 mg/kg	14,55 mg/kg	24,8 mg/kg

N. Pb-Schlacke (pH-stat-Elution bei pH 11)	0,5 mg/kg	0,8 mg/kg	0,6 mg/kg	0,2 mg/kg	13,9 mg/kg	0,1 mg/kg
N. Pb-Schlacke S-4 (pH 7,25)	<0,1 mg/kg	9,3 mg/kg	0,1 mg/kg	0,1 mg/kg	4,55 mg/kg	0,2 mg/kg
N. Pb-Schlacke NH₄-Acetat	270,23 mg/kg	103,75 mg/kg	10,6 mg/kg	211,93 mg/kg	12,56 mg/kg	u.Nachwgr.
Cu-Schlacke (Aufschluss) Durchschnitt	1,6 Gew.-%	3,03 Gew.-%	25,5 Gew.-%	6,28 Gew.-%	1,07 Gew.-%	0,85 Gew.-%
Cu-Schlacke (pH-stat-Elution bei pH 4)	241,9 mg/kg	242 mg/kg	581,0 mg/kg	378,0 mg/kg	129,5 mg/kg	15,7 mg/kg
Cu-Schlacke (pH-stat-Elution bei pH 11)	0,15 mg/kg	0,5 mg/kg	0,1 mg/kg	0,2 mg/kg	15,65 mg/kg	0,1 mg/kg
Cu-Schlacke S-4 pH- 9,1)	<0,1 mg/kg	0,4 mg/kg	0,15 mg/kg	0,6 mg/kg	5,65 mg/kg	unterh. Nwgr.
Cu-Schlacke NH₄-Acetat	345 mg/kg	345,1 mg/kg	4,8 mg/kg	563 mg/kg	111,3 mg/kg	''

Clausthaler Pb-Schlacke (Aufschluss)	1,6 Gew.-%	5,32 Gew.-%	27,9 Gew.-%	0,03 Gew.-%	0,02 Gew.-%	''
Cl. Pb-Schlacke pH-stat bei pH (4)	299 mg/kg	15,12 mg/kg	22,70 mg/kg	1,53 mg/kg	2,5 mg/kg	''
Cl. Pb-Schlacke pH-stat bei pH (11)	1,3 mg/kg	4,3 mg/kg	0,2 mg/kg	unterh. Nwgr.	1,9 mg/kg	''
Cl. Pb-Schlacke S-4 (pH-5,76)	13,0 mg/kg	8,77 mg/kg	unterh. Nwgr.	unterh. Nwgr.	3,9 mg/kg	''
Cl. Pb-Schlacke NH ₄ Acetat	399,2 mg/kg	21,24 mg/kg	10,72 mg/kg	12,84 mg/kg	6,8 mg/kg	''

A.5.9 Elementanalyse der Sedimente und Schlacken (RFA)

Bestimmung der Messgenauigkeit der RFA durch Messung eines Standards dessen Chemismus mit der der Proben vergleichbar ist. Die Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Wert sind die Abweichungen von der Diagonalen in den Abbildungen A.1 und A.2.

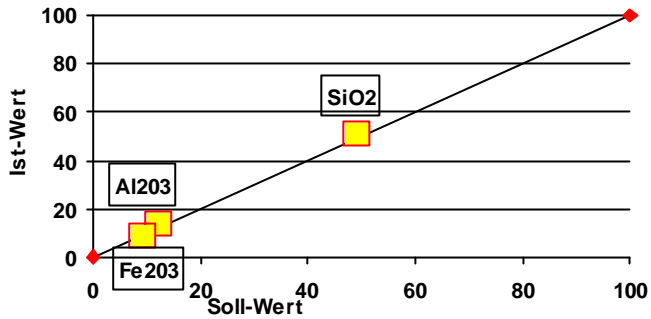


Abb.A.1: Messabweichung der RFA der Hauptelemente

Oxide	Standard-Soll-Wert	Standard gemessener Wert
SiO ₂	49,28	50,96
Al ₂ O ₃	12,27	13,62
Fe ₂ O ₃	9,34	8,72

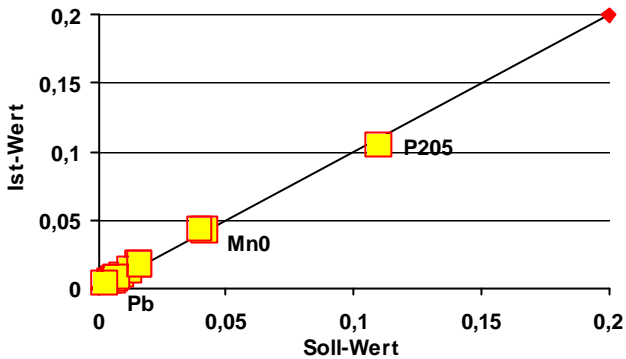


Abb.A.2: Messabweichung der RFA der Spurenelemente

Oxide/Elemente	Standard-Soll-Wert	Standard gemessener Wert
Na ₂ O	0,38	0,45
P ₂ O ₅	0,11	0,104
K ₂ O	3,35	3,34
CaO	1,05	0,99
TiO ₂	0,71	0,69
MnO	0,042	0,042
V	0,016	0,017
Cr	0,0066	0,0061
Co	0,0047	0,0051
Ni	0,0091	0,0094
Cu	0,006	0,0056
Zn	0,0064	0,0058
Rb	0,0126	0,0129
Sr	0,0075	0,008
Zr	0,0165	0,0173
Ba	0,0397	0,0431
Pb	0,0028	0,0032

Gesamtgehalte der Sedimente mit RFA (umgerechnet in Oxide)

Element	Einheit	B-09	Sd-05	B-04	B-08	B-10	B-20
Na₂O	Gew.-%	< LLD	< LLD	0,77	0,80	< Nwg.	0,55
MgO	Gew.-%	1,34	1,53	1,51	2,41	2,38	1,74
<u>Al₂O₃</u>	Gew.-%	<u>12,36</u>	<u>12,47</u>	<u>18,35</u>	<u>20,51</u>	<u>17,61</u>	<u>17,27</u>
<u>SiO₂</u>	Gew.-%	<u>71,11</u>	<u>73,46</u>	<u>67,32</u>	<u>61,30</u>	<u>58,82</u>	<u>67,10</u>
P₂O₅	Gew.-%	0,96	0,16	0,15	0,25	0,34	0,36
SO₃	Gew.-%	0,25	0,15	0,06	0,05	0,25	0,18
Cl	µg/g	< LLD	54,81	11,3	< Nwg.	< Nwg.	< Nwg.
F	µg/g	1644	1905	495,5	808	3143	709,56
K₂O	Gew.-%	2,38	2,47	3,18	3,21	3,57	2,99
CaO	Gew.-%	3,38	1,88	0,34	1,73	11,98	0,54
TiO₂	Gew.-%	0,81	0,56	1,07	1,12	1,01	0,98
MnO	Gew.-%	0,39	0,50	0,10	0,19	0,39	0,15
<u>Fe₂O₃</u>	Gew.-%	<u>5,82</u>	<u>6,06</u>	<u>6,54</u>	<u>7,98</u>	<u>6,04</u>	<u>6,85</u>
V₂O₅	µg/g	132	91,4	126	152	1158	129,9
Cr₂O₃	µg/g	101,4	78,71	113,2	355,0	200,1	119,7
Co	µg/g	20,6	16,9	10,4	19,1	51,3	18,9
NiO	µg/g	39,4	49,2	45,5	61,3	215,5	64,2
<u>CuO</u>	<u>µg/g</u>	<u>299,7</u>	<u>264,2</u>	<u>96,2</u>	<u>93,1</u>	<u>1954</u>	<u>405,9</u>
<u>ZnO</u>	<u>µg/g</u>	<u>3354</u>	<u>6625</u>	<u>557,9</u>	<u>1189</u>	<u>2620</u>	<u>1411</u>
As₂O₃	µg/g	39,7	37,9	14,3	29,3	153,9	36,5
Rb	µg/g	111,7	99,8	167,8	124,1	181,3	156,2

SrO	µg/g	198,4	115,3	88,4	144,1	352,3	99,3
ZrO₂	µg/g	390,8	151,8	465,6	286,4	292,4	451,1
BaO	<u>µg/g</u>	<u>3452</u>	<u>2687</u>	<u>626,9</u>	<u>1710</u>	<u>1807</u>	<u>978,2</u>
PbO	<u>µg/g</u>	<u>4497</u>	<u>5155</u>	<u>1650</u>	<u>1129</u>	<u>3909</u>	<u>6171</u>
SnO	µg/g	11,8	7,0	5,2	9,3	3,0	7,3
Th	µg/g	< LLD	< LLD	< LLD	< Nwg.	< Nwg.	< Nwg.
U₃O₈	µg/g	10,3	2,8	5,2	6,7	25,6	7,3
Tl	µg/g	2,8	1,3	3,0	2,5	3,1	7,0
Hg	µg/g	< LLD	< LLD	< LLD	< Nwg.	0,8	< Nwg.
CdO	µg/g	12,3	16,7	4,2	5,1	75,7	3,9
Mo	µg/g	4,4	2,8	5,2	9,3	96,0	7,3
WO₃	µg/g	< LLD	5,6	< LLD	2,7	< Nwg.	7,3

Element	Einheit	S-01	Sd-03	Sd-04	Sd-06	B-01	B-05
Na₂O	%	0,36	0,24	0,54	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.
MgO	%	1,38	2,07	1,99	2,05	7,35	1,27
Al₂O₃	%	<u>17,45</u>	<u>18,05</u>	<u>16,65</u>	<u>15,08</u>	<u>15,94</u>	<u>22,55</u>
SiO₂	%	<u>66,87</u>	<u>65,62</u>	<u>67,29</u>	<u>66,99</u>	<u>50,16</u>	<u>64,01</u>
P₂O₅	%	0,47	0,15	0,17	0,48	0,26	0,17
SO₃	%	0,49	0,079	0,037	0,52	3,59	0,13
Cl	µg/g	6,0	<Nwg.	<Nwg.	91,8	803,7	<Nwg.

F	µg/g	943,8	1521	1009	1481	3047	1219
K₂O	%	2,83	3,61	2,97	2,70	4,31	6,02
CaO	%	0,69	0,53	0,74	2,196	15,22	0,94
TiO₂	%	0,83	0,85	0,76	0,81	0,91	1,09
MnO	%	0,15	0,38	0,29	0,24	0,30	0,12
Fe₂O₃	%	<u>7,83</u>	<u>7,37</u>	<u>7,96</u>	<u>7,38</u>	<u>4,98</u>	<u>3,32</u>
V₂O₅	µg/g	125,3	140,6	128,8	109,8	1531	163,8
Cr₂O₃	µg/g	148,0	104,4	115,44	95,4	256,5	578,2
Co	µg/g	28,7	18,9	31,1	12,6	77,9	28,0
NiO	µg/g	66,4	62,4	75,5	57,6	368,6	98,1
CuO	µg/g	<u>84,6</u>	<u>787</u>	<u>187</u>	<u>337</u>	<u>562</u>	<u>196</u>
ZnO	µg/g	<u>1263</u>	<u>2199</u>	<u>1218</u>	<u>4901</u>	<u>2798</u>	<u>2769</u>
As₂O₅	µg/g	31,71	40,6	28,12	37,8	20,9	85,4
Rb	µg/g	149,5	169,6	143,6	127,8	260,3	256,2
Sr	µg/g	101,2	71,05	91,76	266,4	264,1	54,6
ZrO₂	µg/g	320,1	221,9	224,9	334,8	307,8	222,6
BaO	µg/g	785,2	887,4	734,1	4847,4	813,2	436,8
PbO	µg/g	<u>2440</u>	<u>4904</u>	<u>1635</u>	<u>6467</u>	<u>5723</u>	<u>1491</u>
SnO₂	µg/g	9,06	5,8	16,3	9	7,6	8,4
Th	µg/g	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.
U₃O₈	µg/g	4,5	13,1	4,4	5,4	41,8	7,0
Tl	µg/g	3,7	2,5	1,8	2,2	6,3	3,4
Hg	µg/g	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	1,4

			.				
CdO	µg/g	11,3	7,2	3,8	14,9	<Nwg.	10,6
Mo	µg/g	7,5	<Nwg.	5,9	5,4	286,9	7,1
			.				
WO₃	µg/g	6,0	>Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.	<Nwg.
			.				

Gesamtgehalte der Schlacken in mit RFA (umgerechnet in Oxide)

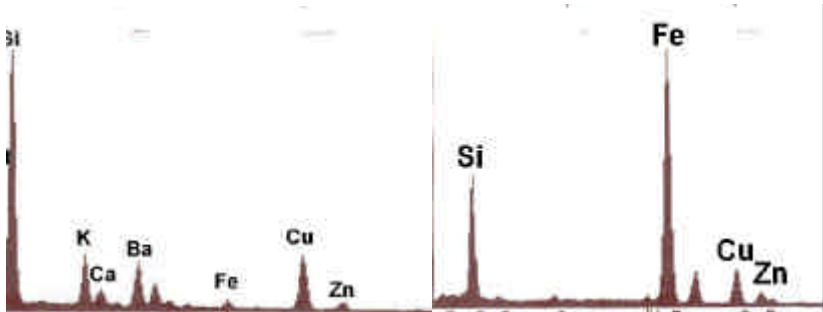
Element	Pb-Schlacke Nordenham	Cu-Schlacke	Pb-Schlacke Clausthal I	Pb-Schlacke Clausthal II
Na₂O	< 100ppm	< 100ppm	<100ppm	< 100ppm
MgO	2,03	1,44	0,51	0,34
Al₂O₃	6,11	5,42	7,10	5,33
SiO₂	38,9	38,2	34,0	33,9
P₂O₅	0,18	0,30	0,29	0,40
S	3,71	0,109	2,63	2,85
Cl	0,14	0,110	<100ppm	< 100ppm
K₂O	0,46	0,20	1,27	0,99
CaO	4,39	5,81	5,42	5,70
TiO₂	0,34	0,16	0,21	0,17
MnO	1,24	0,35	1,68	1,28
<u>Fe₂O₃</u>	<u>31,6</u>	<u>31,9</u>	<u>36,3</u>	<u>38,3</u>
V₂O₅	< 100ppm	< 100ppm	0,02	0,023
Cr₂O₃	< 100ppm	1,14	0,01	0,011
Co₃O₄	0,052	0,088	0,052	0,045
NiO	<100ppm	0,81	<100ppm	<100ppm

<u>CuO</u>	<u>1,15</u>	<u>6,64</u>	<u>0,12</u>	<u>0,12</u>
<u>ZnO</u>	<u>3,20</u>	<u>3,43</u>	<u>5,91</u>	<u>6,50</u>
As₂O₃	0,33	<100ppm	<100ppm	<100ppm
Sb₂O₃	0,125	<100ppm	<100ppm	<100ppm
Rb₂O	<100ppm	<100ppm	<100ppm	<100ppm
SrO	0,09	<100ppm	0,10	0,08
ZrO₂	< 100ppm	< 100ppm	0,02	0,01
BaO	3,05	0,25	2,36	1,74
<u>PbO</u>	<u>1,86</u>	<u>1,99</u>	<u>1,89</u>	<u>2,03</u>
SnO₂	< 100ppm	1,76	<100ppm	<100ppm
ThO₂	< 100ppm	< 100ppm	<100ppm	<100ppm
U₃O₈	< 100ppm	< 100ppm	<100ppm	<100ppm
Tl₂O₃	< 100ppm	< 100ppm	<100ppm	<100ppm
Hg	< 100ppm	< 100ppm	<100ppm	<100ppm
CdO	< 100ppm	< 100ppm	<100ppm	<100ppm
MoO₃	< 100ppm	0,071	<100ppm	<100ppm
WO₃	< 100ppm	< 100ppm	<100ppm	<100ppm

Angaben in Gewichtsprozent und in Oxide umgerechnet

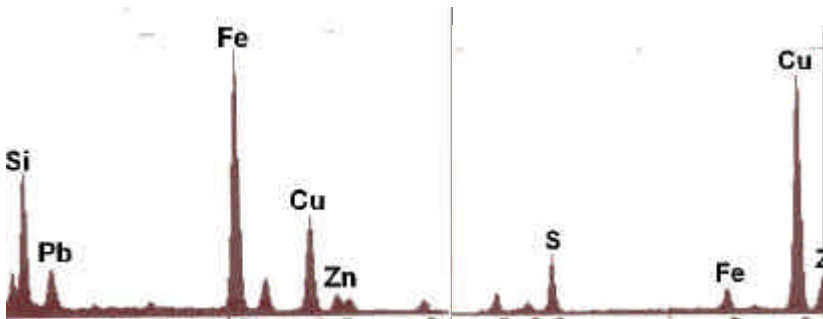
A.5.10 Ergebnisse der energiedispersiven Elementanalyse (EDX) an Einzelkristallen (TEM)

(die peaks für Kupfer (Cu) sind nicht real, da sie von dem Kupferdraht stammen)



Ba-Feldspat (Celsian) der Cu-Schlacke.

Fayalit der Cu-

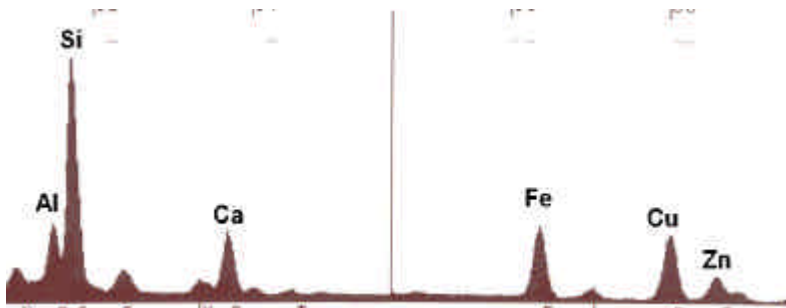


Schlacke

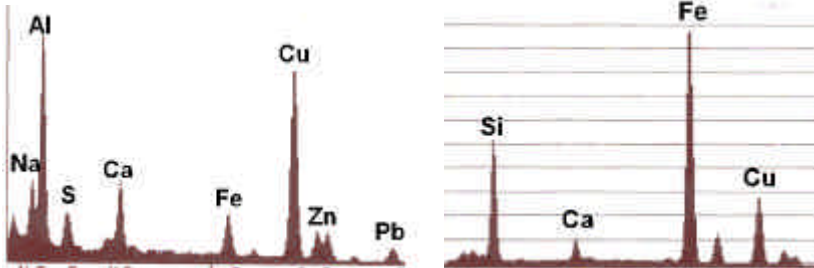
Mg-Pb-Fayalit der Cu-Schlacke

Fe-Zinkblende (Zn,FeS) der

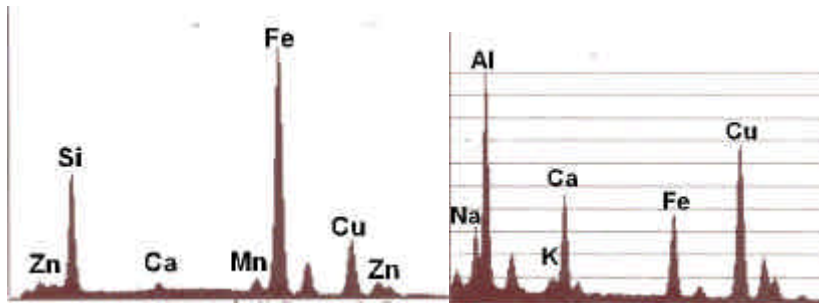
Cu-Schlacke



Glasphase der Clausthaler Pb-Schlacke



Andere Glasphase der Clausthaler Pb-Schlacke Ca-Fayalit der Clausthaler



Pb-Schlacke

Mn-Zn-Fayalit der Clausthaler Pb-Schlacke
Pb-Schlacke

Spinell aus der Clausthaler

Literatur

[1] WEDEPOHL, K.H. (1995): The composition of the continental crust. –
Geochimica et Cosmochimica Acta **59**, Nr. 7: 1217-1232.

[2] WEDEPOHL, K.H. (1991): Chemical composition and fractionation of the continental crust. – Geologische Rundschau **80**, H. 2 Sonderdruck: 207-223.

[3] TAYLOR, S.T. u. MCLENNAN, S.M. (1985): The Continental crust: its Composition and Evolution. – Blackwell scientific Publications: 312 S.; London.

[4] WEDEPOHL, K.H. (Hrsg.) (1978): Handbook of geochemistry; **Vol. 2,5**: Elements La (57) to U (92). – Springer; Berlin.

[5] BAKER, D.E. u. SENFT, J.P. (1995): In: ALLOWAY, B.J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

[6] SCHWEDT, G. (1984): Ökochemie der Metalle, 8. Teil: Kupfer, Umschau 1984, Heft 10, 306-307.

[7] BLUM, U. (1997): Wirkungsbezogene Kupferspeziesanalytik unter dynamischen Gesichtspunkten im System Wasser/Boden. – Dissertation, Technische Universität Clausthal.

[8] LINDSAY, W.L. (1991): Soil Sci. Soc. of America (Madison), Kap. 2

[9] KIEKENS, L. (1995): In: ALLOWAY, B.J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

- [10] KABATA-PENDIAS, A., DUDKA, S., CHIPECKA, A. u. GA WINSOWSKA, T. (1992): In: ADRIANO, D.C. (Hrsg.), Biochemistry of Trace Metals. - Lewis, Boca Raton/FL, Kap. 3
- [11] MATTHES, S. (1990): Mineralogie. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [12] MOHR, K. (1978): Geologie und Minerallagerstätten des Harzes. - Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- [13] BODE, A. (1928): Reste alter Hüttenbetriebe im West- und Mittelharz. - Jahrbuch der Geographischen Gesellschaft zu Hannover: 141-197.
- [14] MEHNER, W. (1991): Geschichte der Zinkmetallurgie am Harz: eine Chronik der Zinkerzeugung von 1900 – 1990. - Goslar : Harz-Metall GmbH.
- [15] Geologische Übersichtskarte Goslar CC 4726, (1994) Maßstab: 1 : 200 000. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- [16] ZELLER, T. (1997): Stoffpotential und Emissionsverhalten ausgewählter bergbaulicher Altablagerungen in Niedersachsen – Ein konzeptioneller Beitrag zur Erfassung und Bewertung von Altablagerungen. – Dissertation, Technische Universität Clausthal.
- [17] JACOBSEN, W. u. SCHNEIDER, H. (1951): Die Erzgänge des Nordwestlichen Oberharzes. - Geol. Jahrbuch, **65**; S. 707-767.

[18] SPERLING, H. u. STOPPEL, D. (1981): Gangkarte des Oberharzes mit Erläuterungen. - Geol. Jahrbuch **65**, Reihe D, H. 46; Hannover.

[19] BLIEFERT, C. (1994): Umweltchemie. - Verl.: Weinheim; Basel.

[20] VISHER, G.S. (1969): Grainsize distributions and depositional processes. - J. Sediment. Petrol., **39**: 1074-1106.

[21] FRIEDMAN, G.M. (1961): Distinction between dune, beach and river sands from their textural characteristics. - J. Sediment. Petrol., **31**: 514-529.

[22] LANGE-HESSE, K., DUNEMANN, L. u. SCHWEDT, G. (1989): Extraktionsschema für Untersuchungen zur Schwermetallmobilisierung aus Erzaubraumhalden. - Erzmetall **42** Nr. 7-8: 317-323.

[23] FÖRSTNER, U. (1983): Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption / Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. - Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie **316**: 604-611.

[24] DIN 38 414 Teil 7 (1983): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S7). - Verlag Chemie, Weinheim sowie Beuth Verlag; Berlin.

[25] LINNENBERG, J. (1996): Untersuchungen zur Charakterisierung von Kieselsäuren in Boden- und Pflanzenextrakten. – Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal.

[26] HELING, D. (1988): Ton- und Siltsteine. In: FÜCHTBAUER, H.: Sedimente und Sedimentgesteine. - Teil II Sediment-Petrologie. – Verl. Schweizerbart, Stuttgart.

[27] ZIECHMANN, W. u. MÜLLER-WEGENER, U. (1990): Bodenchemie. – B I Wissenschaftsverlag, Mannheim.

[28] SCHWEDT, G. (1995): Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis. – Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

[29] HEINRICHS; H. u. HERRMANN, A. G. (1990): Praktikum der Analytischen Geochemie. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

[30] Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (Hrsg.) (2000): Digitaler Atlas Hintergrundwerte. – Natürliche chemische Gehalte von Bachsedimenten, Böden, Gesteinen und Grundwasser in Niedersachsen und Bremen.

[31] DIN 38414 Teil 4 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S). – Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). Verlag Chemie, Weinheim.

[32] BLUM, U. u. SCHWEDT, G. (1998): Screening zur Mobilisierbarkeit von Kupfer aus Böden und Schlämmen. – Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung **10** (5), S.: 259-264.

[33] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall LAGA (1998): Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich, Teil A: Herstellung und Untersuchung von wäßrigen Eluaten, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Schüttelversuch. – Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), Entwurf, Stand 07/98.

[34] Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (Hrsg.) (2000): Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen. – Nachhaltiges Niedersachsen H. **9**.

[35] DIN V 19 730 (1993): DIN-Vornorm zur Untersuchung der Bodenbeschaffenheit, Ammoniumnitratextraktion zur Bestimmung mobiler Spurenelemente in Mineralböden. Normenausschuß Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e.V..

[36] SOMMERFELD, F. u. SCHWEDT, G. (1996): Vergleich ausgewählter Elutionsverfahren zur Beurteilung der Mobilität von Metallen. – Acta hydrochim. hydrobiol. **24**, S.: 255-259.

[37] CREMER, S. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines

aussagekräftigen Elutionsverfahrens. – Dissertation der Ruhr-Universität Bochum.

[38] SHAN, X.-Q., CHEN, B. (1993): Evaluation of sequential Extraction for Speciation of Trace Metals in Model Soil Containig Natural Minerals an Humic Acid. – Anal. Chem., **65**, S.: 802-807.

[39] BLUM, U u. SCHWEDT, G. (1999): Untersuchung der Mobilisierbarkeit ökotoxikologischer Inhaltsstoffe (Schwermetalle) aus mineralischen Sonderabfällen zur Ermittlung der Umweltverträglichkeit in Verwertungsvorhaben. – Abschlußbericht zum Projekt, unveröffentlicht, Technische Universität Clausthal und Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Clausthal-Zellerfeld.

[40] LARM, A. (1998): Entwicklung des LAGA Richtlinien-Entwurfs für die Verwertung von Eisenhüttenschlacken basierend auf Originalsubstanzgehalten und Eluatkonzentrationen. - Fachgespräch Feststoffuntersuchung 1998, Bildungszentrum für die Entsorgungs und Wasserwirtschaft, Essen. -

http://www.titro.de/phstarti/larmbew/fehs_inh.htm#Start (vom 20.09.2000)*

[41] CALVO, F.A. u. BALLESTER, A. (1986): Lead losses in the slag of a reduction melting furnace. – Erzmetall **39**, Nr. 6, S.: 282-287.

[42] NOWAK, H. u. PREUL, F. (1971): Untersuchungen über Blei- und Zinkgehalte in Gewässern des Westharzes. – Beihefte zum Geologischen Jahrbuch, H. **5**, Hannover.

- [43] DAVIES, B.E. (1995): In: ALLOWAY, B.J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [44] MASON, B. u. MOORE, C.B. (1985): Grundzüge der Geochemie. – Enke Verlag, Stuttgart: 340 S.
- [45] SCHNEIDER, H.-J- u. WALTHER, H. W. (1988): Erzlagerstätten in Sedimenten. In: FÜCHTBAUER, H.: Sedimente und Sedimentgesteine. - Teil II Sediment-Petrologie. – Verl. Schweizerbart, Stuttgart.
- [46] KHORASANI, R. (1995): Mineralogisch-Petrographische Untersuchungen an Eisensilikatgesteinen der Norddeutschen Affinerie Hamburg. – Untersuchungsbericht im Auftrag der Peute Baustoff GmbH Hamburg, unveröffentlicht, Fachhochschule Hamburg.
- [47] KHORASANI, R. (1998): Mineralogisch-petrographisch-geochemische Untersuchungen an im Wasserbau eingesetzten Eisensilikatgesteinen der Norddeutschen Affinerie Hamburg zur Beurteilung von Verwitterungsbeständigkeit, Langzeitverhalten und Umweltverträglichkeit. - Untersuchungsbericht im Auftrag der Peute Baustoff GmbH Hamburg, unveröffentlicht, Fachhochschule Hamburg.
- [48] SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., HARTGE, K.-H., SCHWERTMANN; U. (1984): Lehrbuch der Bodenkunde (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL), 11. Auflage Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart.

- [49] ZIMDAHL, R.L. u. SKOGERBOE, R.K. (1977): Environ. Sci. Technol. **11**, S.: 1202-1207.
- [50] HILDEBRANDT, E.E. u. BLUM, W.E. (1975): Pflanzen u. Bodenk. **3**, S.: 279-294.
- [51] HARTER, R.D. (1979): Soil Sci. Soc. Am. **43**, S.: 679-683.
- [52] TILLS, A. R. und ALLOWAY, B.J. (1983): Environ. Technol. Lett. **4**, S.: 529-534.
- [53] BLUME, H. P. und HELLRIEGEL, T. (1981): Z. Pflanzenernähr. Bodenk. **144**, S. 181.
- [54] MEYER, R. (1978): Z. Pflanzenernähr. Bodenk. **141**, S. 11
- [55] HERMS, U. und BRÜMMER, G. (1980): Landw. Forsch. **33**, S. 408.
- [56] HERBILLON, A. J. und TRAN VINH AN, J. (1969): Heterogenity in silicon-iron-mixed hydroxides. – J. Soil Sci., **20**: 223-235.
- [57] TUCKER, M., (Hrsg.) (1996): Methoden der Sedimentologie - Enke Verlag, Stuttgart.
- [58] MORTIMER, C. E. (1996): Chemie : das Basiswissen der Chemie - 6. Aufl. Uebers. und bearb. von Ulrich Mueller. Thieme Verlag, Stuttgart: 744 S.

[59] ALLOWAY, B.J. in: ALLOWAY, B.J. (Hrsg.) (1995): Heavy Metals in Soils. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

[60] ZIECHMANN, W. (1980): Huminstoffe. – Verlag Chemie, Weinheim sowie Beuth Verlag; Berlin.

[61] SCHILD, C. (1987): Verteilung von Blei, Zink, Kupfer, Cadmium, Mangan und Eisen in Böden und oberflächennahen Sedimentgesteinen in der Umgebung der Blei-Zink-Lagerstätte Grund (Harz). – Diss. Universität Göttingen.

[62] SCHNORRER-KÖHLER, G. (1987): Die Minerale in den Schlacken des Harzes. – Der Aufschluß **38**, H. 5: S.: 157-168; Heidelberg.

[63] SCHNORRER-KÖHLER, G. (1987): Die Minerale in den Schlacken des Harzes. – Der Aufschluß **38**, H. 6: S.: 181-197; Heidelberg.

[64] SCHNORRER-KÖHLER, G. (1987): Die Minerale in den Schlacken des Harzes. – Der Aufschluß **38**, H. 7: S.: 231-246; Heidelberg.

[65] SCHNORRER-KÖHLER, G. (1987): Die Minerale in den Schlacken des Harzes. – Der Aufschluß **38**, H. 8/9: S.299 ff.; Heidelberg.

[66] BROCKNER, W. (1996): Ansprache und Bewertung von Schlacken früherer Verhüttung in der Harzregion. – In: Forschungsprojekt

„Schwermetallhaltige Halden des Harzes.“ Gutachten im Auftrag des Niedersächsischen Umweltministeriums, Anhang K, unveröffentl.; Clausthal.

[67] HIRNER, A.V. (1998): Elutions- und Extraktionsverfahren zur Bestimmung mobiler und immobilisierter anorganischer und organischer Kontaminanten in Feststoffen. – unveröffentl. Institut für Umweltanalytik, Universität GH Essen.

[68] CHARLOT, G. (1963): *L'Analyse qualitative et les réactions en solution*. – Sième édition, Masson et cie (éditeurs); Paris.

[69] BRAUER, G. (Hrsg.) (1975): *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. - 3 Bände Enke Verlag; Stuttgart.

[70] TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the Specification of Particulate Trace Metals. – *Anal. Chem.* **51**, S.: 844-851.

[71] ZIPPERT, Y. (1986): Mineralogische und gefügekundliche Untersuchungen an spätmittelalterlichen Eisenschlacken aus der Grabung Schieder, Emmertal, Kreis Detmold. – Diplomarbeit Technische Universität Clausthal.

[72] BAUMANN, L. u. LEEDER, O. (1991): *Einführung in die Auflichtmikroskopie*. – Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig.

[73] FABER, W. (1951): Mikroskopie der Metallhüttenschlacken. – In: Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Bd. II, Teil 2, von Hugo Freund (Hrsg.). S.: 521-594 - Umschau-Verl.; Frankfurt am Main.

[74] DONALDSON, C.H. (1982): Spinifex-textured Komatiites: a review of textures, composition and layering. – In: ARNDT, N.T. u. NISBET, E.G.: Komatiites, S.: 216-244, George Allen & Unwin; London.

[75] FISCHER, W.A., HOFFMANN, A. u. SHIMADA, R. (1956): Der Wüstit-Zerfall unterhalb 570°C in Gegenwart von Eisen. – Archiv für Eisenhüttenwesen, **8**: S.: 521-529.

[76] GOGTHAPEH; W.B. (1988): Mineralogische und aufbereitungstechnische Untersuchungen der Schlacken der Clausthaler Bleihütte (Harz) im Hinblick auf ihre Nutzbarmachung. - Diplomarbeit TU-Berlin.

[77] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen, Technische Regeln für die Verwertung. – Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA).

* Da es für das Zitieren von Material aus dem world wide web zum Zeitpunkt der Fertigstellung der Arbeit noch kein einheitliches System gibt, wird bei den hier zitierten Quellen aus dem world wide web nach einem von apa vorgeschlagenem Prinzip verfahren <http://www.apa.org/journals/webref.html> (vom 20.09.2000) Web Site.