

Krustenbildung in Bergbauhalden

Simona Regenspurg¹, Jeannet A. Meima¹, Andrea Kassahun², Dieter Rammelmaier¹

¹Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Stilleweg 2, 30655 Hannover, E-Mail: Regenspurg.S@bgr.de

²GFI Dresden, Meraner Straße 10, 01217 Dresden

In mitteleuropäischen Bergbauhalden kommt es häufig zur Ausbildung von Krusten. D.h. es entstehen Zonen von verdichtetem und verhärtetem Material innerhalb der lockeren Halden-Aufschüttung. Krusten bilden sich i.A. durch Präzipitation von Kolloiden, die im Porenwasser zirkulieren und die Partikel letztlich zu Krusten, die durch reduzierten Porenraum gekennzeichnet sind, agglutinieren. Die Hypothese in diesem Forschungsprojekt ist, dass die Bildung dieser Krusten in Bergbauhalden einen Sickerwasseraustrag und somit eine Kontamination des Grundwassers verhindert. Ziel ist es daher herauszufinden, welche Prozesse zur Krustenbildung führen und inwieweit diese Krusten eine Drainage verhindern.

Zu diesem Zweck werden hier eine Vielzahl von Methoden aus der Geophysik (Information über die Haldenstruktur), der Bodenkunde (Information über den Porenraum und die Durchlässigkeiten), der Mikrobiologie (Einfluss von Mikroorganismen auf die Krustenbildung), Mineralogie (Zusammensetzung des Haldenmaterials) und Hydrochemie (Zusammensetzung des Sickerwassers) eingesetzt.

Untersuchungen an einer Norddeutschen Stahlwerksschlackenhalde zeigten, dass hier mehrere Krusten von 10-30 cm Mächtigkeit innerhalb des grobsandigen, eisenreichen Haldenmaterials ausgebildet sind.

Wie Röntgen diffraktometrische Analysen ergaben, besteht das Material überwiegend aus typischen Schlackenmineralen, wie Eisen (γ -Fe), Magnetit (Fe_3O_4), Cohenit (Fe_3C) und Glas, sowie Quarz (SiO_2) und Kalzit (CaCO_3). Untersuchungen mit der Mikrosonde an einem Dünnschliff konnten den Verwitterungszustand der unterschiedlichen Festphasen beschreiben. Insbesondere Glas und Eisenkarbide lösen sich und fallen als Na-reiche Gele und Eisenhydroxide wieder aus, die die Porenräume zwischen den Körnern auffüllen und somit die Krusten bilden. Eluate von Haldenmaterial in deionisiertem Wasser (S4-Test) zeigten eine hohe Mobilität von Si, Ca und Na. Auch Kolloide, die durch Ultrafiltration des Porenwassers gewonnenen wurden und mit Fourier Transform Infrarot Spektroskopie analysiert wurden, bestehen überwiegend aus Kalzium-Karbonat und Silizium Oxid.

1 Einleitung

Sickerwasser, das durch Halden des Erzbergbaus fließt, ist meist stark mit Schwermetallen aus dem Haldenmaterial belastet und stellt daher eine Gefährdung des Grundwassers dar. Um bereits den Eintrag von Niederschlagswasser in den Halderkörper zu verhindern, können präventiv deren Oberflächen künstlich abgedichtet werden. Diese aufwendigen Maßnahmen sind jedoch nicht unbedingt erforderlich, da sich wasserundurchlässige Schichten auch von selbst bilden könnten. Die dafür verantwortlichen chemischen Prozesse sind von Böden arider Klimazonen bekannt: Die hohe Verdunstung an der Bodenoberfläche bewirkt hier einen verstärkten kapillaren Aufstieg salzreicher Bodenlösungen und führt schließlich bei Übersättigung zum Ausfallen von Salzen, die die Bodenpartikel agglutinieren und so nahe der Bodenoberfläche Zentimeter

dicke Verkrustungen bilden (SCHEFFER & SCHACHSCHABEL 1998). Diese Krusten verringern oder verhindern den Eintrag von Regenwasser in tiefere Bodenschichten.

Im Rahmen des hier dargestellten Forschungsprojektes soll geklärt werden, ob sich derartige Krusten auch in mitteleuropäischen Bergbauhalden bilden können, d.h. in Gegenden, wo die Verdunstung geringer als der Niederschlag ist. Dazu sollen geeignete Methoden der Überprüfung der Krustendurchlässigkeit entwickelt werden, die Aussagen darüber treffen, ob eine Sanierung erforderlich ist.

Um also die optimale Vorgehensweise der Identifizierung und Charakterisierung von Krusten herauszufinden, wurde zunächst eine Halde (in Niedersachsen) mit einer Vielzahl von Methoden untersucht. Diese ist fast 20 Jahre alt und besteht aus Rückständen der Stahlerzeugung, d.h. aus

magnetischen Feineisen- und Sodaschlackenanteilen. Verkrustungen von ca. 30 cm Mächtigkeit sind in verschiedenen Niveaus der Halde zu erkennen. Die Ablagerung des optisch relativ homogen erscheinenden Materials (sandig und von hoher Dichte) erfolgte über einen Zeitraum von etwa zwei Jahrzehnten, wobei sich bereits in Ablagerungspausen Krusten bildeten. Obwohl die Zusammensetzung dieser Halde kaum mit anderen Deponien, z.B. aus dem Erzbergbau, vergleichbar ist, wird erwartet, dass die hier eingesetzten Methoden, generell anwendbar sind und Auskunft über die Krustenbildung und deren Eigenschaften liefern.

2 Material & Methoden

2.1 Probennahme und Feldexperimente

Eine 40 m tiefe Bohrung wurde senkrecht von der Haldenoberfläche bis ins Grundwasser abgeteuft. Material aus dieser Bohrung bis zum Haldenfuß (18 m u. GOK) wurde etwa alle 0,5 m gewonnen, luftdicht verpackt und zum Labor transportiert. Vier Profile von 0,5 m Tiefe wurden oberflächennah aufgegraben und in 10 cm Abständen über die Tiefe, teilweise mit Stechzylindern beprobt. Zwei Saugkerzen zur Gewinnung von Sickerwasser wurden seitlich in die Halde (1 und 4 m weit) eingebaut. Eine in-situ k_f -Wert-Bestimmung (gesättigte hydraulische Leitfähigkeit) erfolgte an vier Stellen am Top der Halde, in jeweils 3 unterschiedlichen Tiefen mit einem Haubeninfiltrometer. Weiße Salzausblühungen an der Haldenoberfläche wurden mit einem Spatel selektiv entnommen.

2.2 Laboruntersuchungen

Die Bestimmung der Wassergehalt-Saugspannung-Beziehung (p_f -Werte) und der Porenverteilung in Stechzylinderproben erfolgte an einer p_f -Anlage. In den Proben der Tiefbohrung wurden Wassergehalte nach DIN ISO 11 465 bestimmt. Außerdem wurden Siebanalysen zur Korngrößenbestimmung und Röntgen-Fluoreszenz-Analysen (RFA) zur Gesamtelementzusammensetzung der Festphasen, durchgeführt. Aus dem Haldenmaterial angefertigte Dünnschliffe wurden mikroskopiert und mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) analysiert. Alle Haldenproben wurden S4-Tests unterzogen (100g Probe werden 24 h in 1L Wasser geschüttelt) und die Zusammensetzung des filtrierten ($< 0,45 \mu\text{m}$) Eluats wurde anschließend

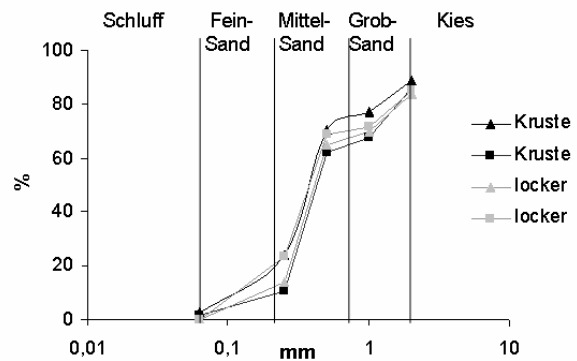


Abb. 1: Körnungslinie von lockerem und verkrustetem Haldenmaterial von je 2 repräsentativen Proben, die im Gelände im Abstand von 0,1 m voneinander entnommen wurden.

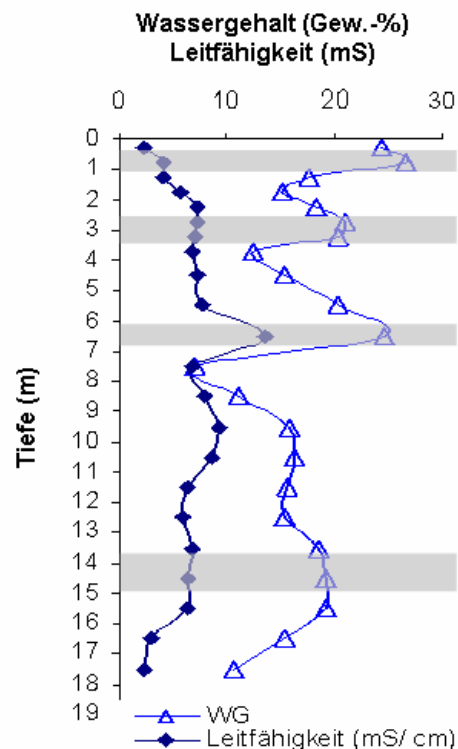


Abb. 2: Wassergehalt und Leitfähigkeit (aus S4-Test) in den Haldenproben der Tiefbohrung. Grau markiert sind die Krustenlagen.

mit ICP-OES (inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy) bestimmt. Die Anreicherung von Kolloiden im Porenwasser erfolgte durch Ultrafiltration ($< 0,1 \mu\text{m}$) und die Analyse der Filtrückstände erfolgte mit Fourier-Transform Infrarot (FTIR) Spektroskopie (KBr-Technik) analysiert. An aufbereiteten Proben (gesiebt, magnetisch separiert, nach Dichte fraktioniert) erfolgten Messungen mit der Röntgen-Diffraktometrie (XRD). An den Salzabscheidungen der Haldenoberfläche wurden rasterelektronenmikroskopische (REM) Messungen mit EDX Technik und XRD Messungen durchgeführt.

Eluate des Haldenmaterials und flüssiges, synthetisches Wasserglas wurden jeweils mit Säure und CO_2 versetzt und die Niederschlagsbildung optisch beschrieben.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bodenphysikalische und hydrologische Charakterisierung des Haldenmaterials

Proben für bodenphysikalische Untersuchungen stammen aus den 4 Profilen des oberflächennahen Bereiches (0-0,5 m). Die Körnungslinien von verkrustetem und unverkrustetem Material liegen überwiegend im Bereich von Mittelsand und unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander (Abbildung 1). Auch die k_f -Werte befinden sich im Fein- bis Mittelsandbereich ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) und auch hier ist kein eindeutiger Unterschied zwischen Kruste und Lockermaterial zu erkennen. Die in Abhängigkeit der Saugspannung an der p_f -Anlage gemessenen Wassergehalte sind im verkrusteten Material geringfügig höher als im unverkrusteten Material. Die p_f -Kurven entsprechen aber alle noch denen von Feinsand. Die nutzbare Feldkapazität liegt bei allen Proben zwischen 12 und 30 %, wobei sich der Gesamtporenraumanteil (Mittelwert 61 Vol. %) von unverkrustetem und verkrustetem Material nur geringfügig unterscheidet (58,9 %, bzw.

62,5 %). Dieser Gesamtporenraum besteht in Kruste und Lockermaterial überwiegend aus Grobporen ($61,8 \pm 8,9 \%$) und Feinporen ($26,08 \pm 6,46 \%$).

Das Probenmaterial aus der 40 m tief reichenden Bohrung besteht bis zu einer Tiefe von 18 m aus optisch homogenem Haldenmaterial, das in vier Tiefen von Krustenlagen durchschnitten wird (Abbildung 2). Darunter geht es in das lokale, lehmige Kreide-Tertiär Sediment über, das auch den Grundwasserleiter bildet (25 m u. GOK). Etwa alle 0,5 m wurden Proben entnommen und deren Wassergehalte bestimmt, sowie S4-Tests daran durchgeführt. Die in den S4-Eluaten bestimmte Leitfähigkeit ist in Abbildung 2 den Wassergehalten im Aliquot gegenübergestellt. In der Kruste nimmt der Wassergehalt stets gegenüber dem unverkrustetem Lockermaterial zu und fällt unterhalb der Kruste deutlich ab. D.h. die Krusten besitzen ein sehr hohes Rückhaltevermögen für Wasser und lassen vermuten, dass sie als Stauhizont wirken.

Die generell hohen Leitfähigkeiten der Eluate aus den S4-Tests, ergeben sich überwiegend durch entsprechend hohe Mengen an Sulfat und Natrium (Tabelle 1). Des Weiteren spielen auch Silicium, Calcium, Aluminium, sowie organischer und anorganischer Kohlenstoff eine erhebliche Rolle bei der Eluatzusammensetzung. Der pH-Wert der Eluate ist fast über den gesamten Bereich des Haldenkörpers konstant (pH 12,2) und ist durch den hohen Karbonatanteil der Halde (Sodaschlacke) zu erklären. Lediglich innerhalb der obersten 40 bis 50 cm kommt es zu einer kontinuierlichen pH-Wert Abnahme (pH 9-10) bis zur Oberfläche (siehe Abbildung 3). Die Eluate spiegeln eine hohe Reaktivität des Haldenmaterials wider, die der chemischen Zusammensetzung des Haldensickerwassers, das durch Saugkerzen gewonnen wurde, ähnlich ist. Dieses ist durch hohe Leitfähigkeiten ($7-8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) ebenfalls bedingt durch hohe Natrium, Sulfat und Silicium Konzentrationen und pH-Werte (ca. 12,4) gekennzeichnet (Tabelle 1).

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Eluate (S4 Tests) von Proben aus der Tiefbohrung (0,5 bis 18 m) und des Haldensickerwassers (SW 1 und SW 2); Konzentrationsangaben in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

	Leitfähigkeit ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH	Al	Ca	Fe	Na	Si	SO4	TOC	TIC
Eluate	4 -13	11,9- 12,5	0,4-7	1-71	0,1-1	300- 1570	50- 160	10-3100	6-15	9-71
SW 1	6,9	12,4	23	11	5	9500	826	4000	1500	950
SW 2	8	12,4	12	10	3	14300	630	22300	380	1750

3.2 Chemische und mineralogische Zusammensetzung des primären und sekundären Haldenmaterials

Die chemische Analyse aller Haldenproben ergab, dass die häufigsten Elemente Eisen (Mittelwert Fe_2O_3 : 44 %), Silizium (Mittelwert SiO_2 : 25 %) und Calcium (Mittelwert CaO : 15 %) sind (Standabweichung der gemittelten Daten: 0,1 bis 6,5 %). Obwohl über 34 mineralische Verbindungen im Haldenmaterial durch XRD identifiziert werden konnten, spielen nur 7 quantitativ eine relevante Rolle: Die magnetischen Anteile gediegen Eisen (Fe), Cohenit (Fe_3C), Magnetit (Fe_3O_4) und Srebredolskit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), machen ca. 50 % des Haldenmaterials aus. Die nicht-magnetischen Anteile bestehen überwiegend aus Quarz (SiO_2), Kalzit (CaCO_3) und Glas (heterogene Zusammensetzung). Diese Phasen sind im Hochofen der Stahlproduktion entstanden oder wurden den Schlacken zugegeben und werden daher als primäre Phasen bezeichnet. Zu den sekundären Phasen, die sich nach der Deponierung in oder auf der Halde bildeten, gehören z.B. die an der Haldenoberfläche abgeschiedenen, weißen Salzüberzüge, die aus Na-Sulfaten und -Karbonaten bestehen (Tabelle 2). EMS-Untersuchungen von Dünnschliffen des verkrusteten Haldenmaterials deuten jedoch auf eine quantitativ bedeutendere Phase hin, die eine stark heterogene Zusammensetzung mit hohem Silizium-Anteil und hohen Gehalten leichter Elemente (z.B. Wasser) besitzt und die daher als Silika-Gel bezeichnet wird (Tabelle 2). Auch Kolloide und kleine Partikel ($< 0,45 \mu\text{m}$) die aus dem Porenwasser der Halde gewonnen wurden, bestehen aus Sulfaten, Karbonaten und Silikaten (Tabelle 2).

3.3 Entstehung der Krusten

Generell entstehen Verkrustungen im Boden durch Verwitterung und Lösung bestimmter Anteile des primären Materials, das nach dem Transport z.T. in Form unterschiedlicher Sekundärphasen wieder ausfällt, die die benachbarten Partikel agglutinieren. Untersuchungen von Dünnschliffen des Haldenmaterials mit der EMS Technik lieferten neben der Mineralidentifizierung auch Information über den Verwitterungszustand der Haldenminerale. Es zeigte sich, dass Eisen und Cohenit kaum verwittern und Eisen auch kaum in Lösung nachweisbar ist (Tabelle 1). Nur vereinzelt konnten dünne Coatings um Eisenkörner beobachtet werden. Bei einer Verwitterung wird Eisen also kaum transportiert und fällt rasch als Sekundärmineral wieder aus. Glas und Kalzit verwittern hingegen stark, was zu einer Anreicherung der entsprechenden Elemente in Lösung führt. Fallen sie wieder aus, so entstehen die (sekundären) Silika-Gele, die in feinen Spalten und Poren nachgewiesen wurden. Calcium, Silicium und Aluminium scheinen dabei bevorzugt festgelegt zu werden, wohingegen Natrium und Schwefel lange in Lösung bleiben.

Es stellt sich die Frage, welcher Prozess für das Wiederausfallen der Si-Gele verantwortlich ist. Zur Beantwortung eignen sich Versuche mit synthetischem Wasserglas ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-}5\text{H}_2\text{O}$), da dieses ein ähnliches chemisches Verhalten aufweist, wie die Eluate des Haldenmaterials. Wasserglas ist bei hohen pH-Werten ($> 10,5$) gelöst. Bei einer pH-Wert Erniedrigung, z.B. durch Zufuhr von Kohlensäure (Kohlendioxid aus der Luft) in eine Wasserglaslösung, kommt es zur Präzipitation von Silika Gel. Auf der Halde wurde in oberflächennahen pH-Profilen eine pH-Wert Erniedrigung von unten nach oben gemessen (siehe Abbildung 3). D.h. in diesem Bereich kann es zur Entstehung der für die Krustenbildung verantwortlichen, silikatische Gele

Tab. 2: Sekundärmineralbestimmung

Material	Methode	Ergebnis
weiße Salzausblühungen auf dem Krustenmaterial	REM, XRD	Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), Thenardit (Na_2SO_4), Thermonatrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
Kolloide im Porenwasser durch Ultrafiltration angereichert	FTIR-Spektroskopie	Ca-Karbonat (CaCO_3), Sulfat, Si-O-Verbindungen (Gel)
Dünnschliffe	Mikroskop/ Mikrosonde	Goethit (FeOOH), Hämatit (Fe_2O_3), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Kalzit (CaCO_3), Si-Gele (heterogene Zusammensetzung)

kommen. Die erniedrigten pH-Werte ergeben sich zum einen durch eine Auslaugung des aufliegenden Haldenmaterials durch versickerndes Regenwasser, zum anderen kommt das Material hier in Kontakt mit Kohlendioxid aus der Luft, was zur Ausfällung von Na- und Ca-Karbonaten führt.

4 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Kruste in der untersuchten Schlackenhalde eine hohe Wasseraufnahmekapazität besitzt und so als Stauhorizont mit hohem Rückhaltevermögen wirken kann. Diese Eigenschaft ergibt sich vermutlich durch das Quellverhalten der sekundär gebildeten Silika-Gele. Obwohl die hydraulischen Parameter der Kruste nur geringe Unterschiede zum Lockermaterial zeigen, könnten daher die Krusten eine effektive Rolle beim Schutz vor Drainage des Haldenkörpers spielen.

Die verwendeten Methoden eignen sich dazu Aussagen über den Krustenbildungsprozess und die Eigenschaften der Krusten zu treffen. Ob sie allerdings generell, d.h. auch in anderen Haldentypen zu entsprechenden Ergebnissen führen, muss sich in weiteren Experimenten, an anderen Standorten zeigen.

5 Danksagung

Für Unterstützung bei der Probenanalytik bedanken wir uns bei A. Abraham, J.Lodziak und F. Melcher von der BGR in Hannover und bei W. Schäfer und U. Uebel. vom NLF in Bremen. Das Projekt ist Teil des vom BMBF geförderten Verbundprojektes KORA.

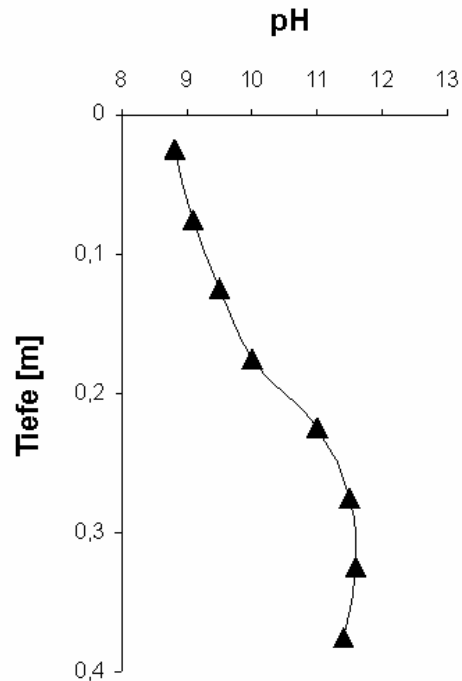


Abb. 3: pH-Werte an einem oberflächennahen Profil der Halde (bis 0,4 m unter GOK).

6 Literatur

SCHACHTSCHABEL P., BLUME H.-P., BRUEMMER G., HARTGE K.-H., SCHWERTMANN U. (1998). – In: SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (Eds.): Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 14. Aufl., 494 S.