

**Gefährdungspotential  
pyrit- und  
schwermetallhaltiger  
Kiesabbrände aus der  
Schwefelsäureproduktion**  
Eine mineralogische Analyse  
am Beispiel des Standorts  
Kelheim a.d. Donau

**E. Clauß**

Institut für Technische Chemie

November 2001



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6617

Gefährdungspotential pyrit- und schwermetallhaltiger  
Kiesabbrände aus der Schwefelsäureproduktion

—

Eine mineralogische Analyse am Beispiel des Standorts  
Kelheim a.d. Donau\*

Ellen Clauß

Institut für Technische Chemie

\*Von der Fakultät für Geowissenschaften der Universität Heidelberg  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2001

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Inaugural - Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl. Ing. für Mineralogie Ellen Clauß  
aus Chemnitz  
2000

Gefährdungspotential pyrit- und schwermetallhaltiger  
Kiesabbrände aus der Schwefelsäureproduktion

—

Eine mineralogische Analyse am Beispiel des Standorts  
Kelheim a.d. Donau

Gutachter: Prof. Dr. Horst Pentinghaus  
Prof. Dr. Dominique Lattard

Tag der Disputation: 14.02.2001

# Zusammenfassung

Ein Hauptprodukt der chemischen Industrie ist Schwefelsäure. Bei deren Gewinnung durch Röstung von Pyrit fallen weltweit mindestens 20 Mio. Tonnen des Reststoffs Kiesabbrand frisch an. Er wird meist einfach am Ort der Herstellung deponiert. Zusätzlich lagern weltweit enorme Mengen der seit Ende des 19. Jahrhunderts laufenden Produktion in alten, ungesicherten Halden. Das Gefährdungspotential frischer und alter Halden wurde in Kooperation mit der GSF im Rahmen eines Projekts: „Die Umweltrelevanz des Stoffaustrags von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischen Wasser des Industriestandortes Kelheim“ untersucht. Die Kiesabbrandhalden der Firma Südchemie AG in Kelheim wurden beprobt und analysiert.

Proben unterschiedlich alter Abbrandhalden und Proben direkt aus dem Prozeß wurden umfassend mineralogisch, chemisch und physikalisch charakterisiert.

Die Proben zweier Halden bestehen hauptsächlich aus Quarz, Gips und silikatischer Kesselschlacke. Sie sind eindeutig mit Fremdmaterial vermischt und wurden deshalb für die Beurteilung des Gefährdungspotentials der Kiesabbrände nicht betrachtet. Die frischen Proben und die einer 40 Jahre alten Halde bestehen hauptsächlich aus Hämatit, Quarz, Gips, Magnetit und Feldspat. Die für die Beurteilung des Gefährdungspotentials bedeutsamen Phasen Jarosit, Sulfid (Pyrit, Sphalerit) und verschiedene Schwermetallsulfate wurden nachgewiesen.

Makro- und mikroporöse Hämatitpartikel in beiden Proben bilden Agglomerate. Körner  $< 1 \mu\text{m}$  bedecken die Oberflächen aller Abbrandbestandteile. Verschiedene Separationsverfahren bewirkten eine leichte Anreicherung der Schwermetalle in der Feinfraktion des frischen Abbrands. Sie sind als oder an wasserlösliche Sulfate gebunden, die während des Abkühlens nach dem Rösten als dünne Schichten auf den Oberflächen der Abbrandpartikel abgeschieden wurden.

Jarosit konnte ebenfalls in der Feinfraktion angereichert werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sowohl Natro- als auch K-Jarosit im frischen Abbrand vorliegen. Die Gitterkonstanten wurden entsprechend denen des Natrojarosits verfeinert. Im alten Abbrand wurde nur K-Jarosit nachgewiesen. Pyritkörner im frischen Abbrand weisen keine Oxidationsschichten auf und enthalten im Rahmen der EDX-Genauigkeit (REM) keine Schwermetalle. In der alten Probe konnten unterschiedlich stark oxidierte Relikte von Pyritkörnern mit Schwermetallen in unmittelbarer Umgebung mit EDX nachgewiesen werden.

Der alte Abbrand enthält in der Summe mehr Schwermetalle. Sie sind hauptsächlich in den Phasen Jarosit, Schwertmannit und in silikatischen Phasen gebunden. Die Sekundärphasen bilden Verwitterungsschichten auf Quarz oder wachsen auf Eisenoxidoberflächen.

Aufgrund der Zusammensetzung des frischen und des alten Abbrands wurden Elutionsverfahren ausgewählt, die sowohl das Kurz- als auch das Langzeitverhalten der Abbrände beschreiben. Die Ergebnisse von DEVS4-Tests und sequentiellen Elutionen mit Wasser beschreiben den Zeitraum von direkt nach der Ablagerung bis zu mehreren Jahren (seq. Elution). Die Soxhletextraktion zeigt das Verhalten über mehrere Dekaden mit permanentem Wasseraustausch. In Autoklavenversuchen wurde das Verhalten bei wassergesättigter Lagerung ohne Wasseraustausch simuliert.

Kurzfristig, d.h. bei den ersten Durchströmungen, werden aus frischem Abbrand Schwefelsäure und 30 – 90 % der Schwermetallgehalte aus leicht löslichen Sulfaten in die Umgebung freigesetzt. Die Mobilisierung wird durch den hohen Sulfatgehalt in den Eluaten limitiert. Alter Abbrand ist über kurze Zeiträume kaum eluierbar. Die Eluatkonzentrationen im DEVS4-Test überschreiten die Grenzwerte der Deponieklasse II nicht bzw. nur im pH-Wert (1-10 % der Schwermetallgehalte).

Mittelfristig, d.h. nach ca. 5 Wasseraustauschvorgängen bzw. nach ca. 2 Jahren in Lysimeter-Säulenversuchen, wird vor allem Pyrit oxidiert und dadurch Säure nachgeliefert. Inventare des Pyrits werden mobilisiert. Nach ca. 15 Wasseraustauschvorgängen beginnt die Hydrolyse des Jarosits, Schwertmannit wird gebildet und beginnt ebenfalls zu hydrolysieren. Die Reaktionen bewirken ein Absinken des pH-Werts und die Erhöhung der Lösungsinventare an Schwermetallen. Das Ausmaß der Protonen- und Schwermetallfreisetzung ist bei altem Abbrand höher.

Langfristig, d.h. nach mehr als 1000 Wasseraustauschvorgängen bei erhöhten Temperaturen, verhalten sich frischer und alter Abbrand gleich. Aus frischem Abbrand wird vergleichbar viel Inventar mobilisiert, wie bei der sequentiellen Elution; aus altem Abbrand dagegen ca. 40% mehr. Alter Abbrand enthält mehr Jarosit in dem ein Großteil der Schwermetalle gebunden ist.

In  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationsen bei pH 8 konnte eine verstärkte Mobilität von As nachgewiesen werden. Das korreliert mit den Ergebnissen der Untergrunduntersuchungen der GSF in Kelheim, wo hauptsächlich As in den karbonatischen Kiesen unterhalb der Abbrandhalden nachgewiesen wurde.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Kiesabbrand sowohl kurzzeitig als auch über lange Zeiträume eine Gefährdung für das Grundwasser darstellt. Eine Deponierung außerhalb des Grundwasserspiegels in Halden mit schräger Böschung und Bewuchs führt im Haldenkörper zur Bildung von schwer löslichen Sulfaten die Schwermetalle fixieren und die Belastung des Ausflusses reduzieren. Auch nach 40 Jahren Lagerung ist ein Großteil der Schwermetalle nicht mobilisiert worden und in schwer löslichen Phasen gebunden.

Veränderungen des Milieus können aber, wie auch bei natürlichen, geologischen Körpern erneut zur Mobilisierung der Inventare führen (siehe Abraumhalden des Braunkohletagebaus).

Als langfristiges Ziel sollte nicht die Deponie sondern die sinnvolle Wiederverwertung des Materials stehen. Gegenwärtig wird Kiesabbrand vor allem in der Zementindustrie eingesetzt. Die höherwertige Wiederverwendung z.B. in der Ferritherstellung könnte eine aufwendigere Aufbereitung der Abbrände rechtfertigen. Sinterexperimente an frischem Abbrand mit und ohne Flüssigphase führten zur Kornvergrößerung und zur Anreicherung der Schwermetalle in der Schmelz- und Gasphase.

Das Ausmaß dieses Trenneffekts bestimmt die Wiederverwendungsmöglichkeiten.

Es wurde gezeigt, daß eine mineralogische Charakterisierung bei der Beurteilung des Gefährdungspotentials von Reststoffen oder Altlasten unabdingbar ist und zusammen mit hydrologischen, chemischen und physikalischen Informationen eine Vorhersage des Kurz- und Langzeitverhaltens ermöglicht. Zusätzlich eröffnet die genaue Kenntnis des untersuchten Materials Wege für die Entwicklung sinnvoller Wiederverwendungskonzepte.



# The hazard potential of heavy metal containing pyrite cinders from the sulfuric acid production

—

## A mineralogical analysis by samples from Kelheim at the Danube

One principal product of the chemical industry is sulfuric acid. The worldwide production by burn-up of pyrite in roasting plants results in about 20 million tons of solid residuals called pyrite cinders. It is usually deposited in dumps near the place of the production. Additionally there exist enormous old, unsecured waste dumps, as a result of more than 100 years of pyrite roasting tradition in the world.

The hazard potential of fresh and old waste dumps became examined in co-operation with the GSF in the context of a project: environmental relevance of the material discharge of production remainders and special refuse by the example of heavy metals in the soil and underground water of the industrial site Kelheim. Samples of the pyrite cinders dumps of the company Suedchemie AG in Kelheim were analyzed.

Samples of differently old pyrite cinders dumps and samples directly from the process were characterized mineralogically, chemically and physically. The samples of two waste dumps consist mainly of quartz, gypsum and a silicon slag. They are blended with foreign material. For the evaluation of the hazard potential of pyrite cinders these samples were therefore not considered. The fresh samples and the samples of a 40 years old waste dump consist mainly of haematite, quartz, gypsum, magnetite and feldspar. The phases jarosite, sulfide (pyrite, sphalerite) and different heavy metal sulfates, important for the evaluation of the hazard potential, were proven.

Macro and micro-porous hematite particles in both samples form agglomerates. Grains  $< 1 \mu\text{m}$  cover the surfaces of all pyrite cinders constituents. Different separation procedures caused a slight enrichment of the heavy metals in the fine grain size fraction of the fresh cinders. The heavy metals are bound as water-soluble sulfates, which were precipitated during the cooling after roasting as thin layers on the surfaces of the cinders particles.

Jarosite could be likewise enriched in the fine grain size fraction. It is very probable that both natro- and K-jarosite are present in the fresh cinders. The unit cell parameters were refined according to those of natrojarosite. In the old pyrite cinders only K-jarosite was proven. Pyrite grains in the fresh cinders have no oxidation layers and contain in the context of the EDX accuracy (SEM) no heavy metals. In the old sample differently oxidized pyrite grains with heavy metals in direct environment could be proven by EDX (SEM).

The old cinders contain in the total more heavy metals. They are bound mainly in jarosite, schwertmannite and silicon phases. The secondary phases form weathering layers on quartz or grow on ferric oxide surfaces. Due to the composition of the fresh and the old cinders leaching procedures were chosen, which describe both the short and the long-term behaviour of the cinders. The results of DEVS4-tests and sequential leaching procedures with water describe the period direct after the deposition up to several years (seq. elution). The soxhlet-extraction describes the behavior over several decades with permanent water exchange. In autoclave attempts the behavior in water saturated storage without water exchange was simulated.

At short timescale, i.e. during the first percolations, sulfuric acid and about 30 to 90 % of heavy metal contents from easily soluble sulfates are set free into the environment. The mobilization is limited by the high sulfate content in the drainage waters. Old cinders are hardly leachable for short periods

(mobilisation of about 1 to 10 % of the heavy metal contents). In the DEVS4-test, the concentrations do not cross the limit values of the dump regulation class II (except the pH value).

After approximately 5 water exchange processes corresponding to approximately 2 years in column attempts, pyrite oxidizes and acid is delivered subsequently. Inventories of the pyrite are mobilized. After about 15 water exchange processes the hydrolysis of the jarosites begins, schwertmannit is formed and begins likewise to hydrolyze. The reactions cause a dropping of the pH value and the increase of the solution inventories of heavy metals. The extent of the proton and heavy metal release is higher with old cinders samples.

On a long-term time scale, i.e. after more than 1000 water exchange processes at increased temperatures, the behavior of fresh and old cinders are equal. The quantity of mobilized inventory from fresh cinders is comparably as with the sequential leaching test; from old cinders about 40% more inventory is mobilized. Old cinders contain more jarosite containing the majority of the heavy metals. In  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -titrations at pH 8 an intensified mobility of As could be proven. This correlates with the results of the underground investigations of the GSF in Kelheim, where mainly As was proven in the carbonatic gravels underneath the pyrite cinders dumps.

The investigations showed that pyrite cinders represent both a short and a long term endangerment for the groundwater. To minimize the outflow a deposition outside of the ground-water level in steeply shaped and well covered (vegetation) dumps is favourable. These conditions leads to the formation of secondary minerals which immobilize the heavy metals. Even after 40 years of storage a majority of the heavy metals were not mobilized and are bound in not readily soluble phases. Like in natural, geological systems, modifications of the environmental conditions can lead to a re-mobilization of the inventories (see stockpiles of the brown coal open mining). The long-term target should not be the deposition but the meaningful recycling of the material. At present pyrite cinders are used in the cement industry. The re-use, e.g. in the ferrite production, could justify a more complex treatment of the cinders. Sintering experiments with fresh cinders with and without liquid phase led to a grain growth and to the enrichment of the heavy metals in the melt and gaseous phase. The extent of this separation effect determines the re-use possibilities.

It was shown that a mineralogical characterisation is indispensable for the evaluation of the hazard potential of residual substances or dumps and enables together with hydrologic, chemical and physical information a forecast of the short and long-term behaviour. Additionally the exact knowledge of the examined material opens ways for the development of meaningful re-use concepts.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Was ist Kiesabbrand?	1
1.2. Problemstellung	1
1.3. Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit	3
1.4. Abschätzung des Gefährdungspotentials	4
1.5. Stand der Forschung	5
1.6. Fallbeispiel Kelheim an der Donau	9
1.7. Möglichkeiten zur Beurteilung von Reststoffen	11
2. Experimentelle Methoden	13
2.1. Probennahme	13
2.2. Charakterisierung des Probenmaterials	15
2.2.1. Röntgenographische Untersuchungsmethoden	15
2.2.2. Mikroskopische Methoden	16
2.2.3. Chemische Analyse	16
2.2.4. Korngrößenverteilung, spezifischen Oberfläche und Dichte	17
2.2.5. Thermische Analyse	18
2.2.6. Magnetische Eigenschaften, Mößbauer- und IR-Spektroskopie	18
2.3. Separationsverfahren	19
2.4. Elutionsverfahren	20
2.5. Sinterversuche	24
3. Ergebnisse	27
3.1. Charakterisierung der Proben	27
3.1.1. Probenbeschaffenheit	27
3.1.2. Bestimmung des Phasenbestands	28
3.1.3. Chemische Zusammensetzung	31
3.1.4. Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche	35
3.1.4.1. Chemische Zusammensetzung der Siebfractionen	37

3.1.5. Mikroskopische Gefügeuntersuchungen	38
3.1.6. Thermisches Verhalten	46
3.1.7. Magnetische Eigenschaften	49
3.1.8. Mößbaueruntersuchungen	53
3.1.9. IR-Spektroskopie	58
3.1.10. Zusammenfassung der Charakterisierung der Abbrandproben	61
3.2. Separationsverfahren	64
3.2.1. Magnettrennung	64
3.2.2. Dichtentrennung	66
3.2.3. Zusammenfassende Beurteilung der Ergebnisse der Separationsverfahren	68
3.3. Elutionsverfahren	69
3.3.1. Bestimmung des pH-Werts (Boden-pH nach DIN 38 414)	69
3.3.1.1. Bestimmung des Schwefelsäuregehalts	70
3.3.2. Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten	71
3.3.3. Säurelöslicher Anteil in frischem Abbrand	73
3.3.4. DEV S4-Test	74
3.3.5. Sequentielle Elution mit Wasser	75
3.3.5.1. Elution von frischem Abbrand	76
3.3.5.2. Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands	83
3.3.5.3. Nach-Elutionen des Rückstands der Elution des frischen Abbrands	89
3.3.6. pH <sub>stat</sub> -Titrationen	93
3.3.7. Soxhletextraktion	97
3.3.8. Reaktionen unter milden,hydrothermalen Bedingungen	102
3.3.7. Zusammenfassende Diskussion der Elutionsverfahren	109
3.4. Sinterexperimente	114
3.4.1. Sintern ohne Sinterhilfsmittel	114
3.4.2. Sintern mit Sinterhilfsmittel	117
3.4.3. Sintern mit Sinterhilfsmittel im Glühröhr	119
3.4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Sinterexperimente	121
4. Diskussion	123
5. Ausblick	128
6. Literaturverzeichnis	129
7. Anhang	139
Verzeichnis der Abkürzungen	181
Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	182

# 1. Einleitung

## 1.1. Was ist Kiesabbrand?

Kies ist die bergmännische Bezeichnung für "bunte Blenden", d.h. nutzbare, sulfidische Erze des Pyrit-, Markasit- und Pyrrhotintyps, wie Pyrit, Kupferkies (Chalkopyrit), Nickelmagnetkies (Pentlandit), Arsenkies (Arsenopyrit) (Kis = pyrites, Übersetzung von Agricola, 1546 [25]).

Kies- oder auch Pyritabbrand (engl. pyrite cinder) ist der feste Rückstand, der bei der Gewinnung von Schwefeldioxid bzw. Schwefelsäure durch thermische Behandlung von Pyrit, dem Rösten, als Abfallprodukt anfällt (siehe 1.5.).

## 1.2. Problemstellung

Eine der herausragendsten Eigenschaften des Menschen ist seine Fähigkeit Werkzeuge zu entwickeln, zu benutzen und mit ihrer Hilfe die Schätze der Erde zu seinem Vorteil auszubeuten. Dabei ist der Bergbau zwingend einer der ältesten Berufszweige, da erst mit seiner Hilfe wirkungsvolle Werkzeuge und Waffen aus Metall ihren triumphalen Einzug in den Alltag der Menschen hielten.

Abgesehen von wenigen Schriften über den Bergbau aus der Zeit der Antike, schrieb Georg Agricola, einer der berühmtesten Chemnitzler, das erste systematische Werk über den Bergbau. Sein Buch : "*De re metallica libri XII*", bzw. in deutscher Übersetzung "*Vom Berg- und Hüttenwesen*", das 1556 erschien, gilt als eines der ersten technologischen Bücher der Neuzeit [1].

Er beschränkt sich in seinem 12-teiligen Werk nicht auf die Beschreibung des damaligen Wissensstands über die Technik im Berg- und Hüttenwesen, sondern führt in seinem ersten Buch auch eine sehr detaillierte Diskussion über Schaden und Nutzen. Sogar der zerstörerische Effekt auf die Natur wurde bereits erkannt und gegen den Gewinn abgewogen:

*"Durch das Schürfen nach Erz werden Felder verwüstet; deshalb ist einst in Italien durch ein Gesetz dafür gesorgt worden, daß niemand um der Erze willen die Erde aufgrabe und jene überaus fruchtbaren Gefilde und die Wein- und Obstbaumpflanzungen verderbe. Wälder und Haine werden umgehauen; denn man bedarf zahlloser Hölzer für die Gebäude und das Gezeug sowie, um die Erze zu schmelzen. Durch das Niederlegen der Wälder und Haine aber werden die Vögel und andren Tiere ausgerottet, von denen sehr viele den Menschen als feine und angenehme Speise dienen. Die Erze werden gewaschen; durch dieses Waschen aber werden, weil es die Bäche und Flüsse vergiftet, die Fische entweder aus ihnen vertrieben oder getötet. ..., so ist es vor aller Augen klar, daß bei dem Schürfen mehr Schaden entsteht, als in den Erzen, die durch den Bergbau gewonnen werden, Nutzen liegt."*<sup>1</sup>

Das ist nicht die Meinung Agricolas, sondern er zitiert die den Bergbau ablehnende Meinung einiger seiner Zeitgenossen, die er nicht näher identifiziert.

Seit der Zeit Agricolas hat sich der Bedarf der Menschheit an "Werkzeugen" im weitesten Sinne aus vielerlei Gründen millionenfach erhöht. Allein die größere Zahl von Menschen sorgt schon für eine

---

<sup>1</sup> Agricola , Erstes Buch, Seite 6

enorme Steigerung der geförderten und verarbeiteten Rohstoffe, und der immer höhere Lebensstandard verlangt nach immer aufwendiger hergestellten Produkten. Damit haben sich auch die schädlichen Effekte des Bergbaus am Ort der Gewinnung, der Weiterverarbeitung und der Veredelung der Rohstoffe in ähnlichem Maße verstärkt.

Heute weiß man, daß neben den von Agricola beschriebenen Folgen des Bergbaus auch viel weitreichendere Veränderungen durch den Eingriff des Menschen in stabile geologische Formationen ausgelöst werden.

Erze bzw. erzhaltige Formationen reagieren sehr sensibel auf Änderungen des Milieus, vor allem auf Sauerstoff- und Wasserzutritt. Auch die mechanische Stabilität z.B. von aufgeschütteten Halden ist sehr gering und bedarf teurer Stabilisierungsmaßnahmen [2]. Hinzu kommt eine Steigerung des Ausmaßes der Eingriffe im Rahmen der Industrialisierung. Die Untergründe riesiger Landschaftsräume werden geradezu umgekehrt und ausgehöhlt. Zurück bleiben sowohl mechanisch als auch chemisch/geologisch völlig instabile Mondlandschaften oder Höhlensysteme. Beispiele sind riesige Abraumhalden als Reste des Braunkohletagebaus, Restgewölbe des Uranbergbaus und andere "Bergbaufolgelandschaften". Es bedurfte schon einer neuen Wortschöpfung, um diese Effekte zu beschreiben.

Eine typische Bergbaufolge ist die Oxidation vorhandener Sulfide im abgelagerten Bergematerial, vor allem von fast überall vorhandenem Pyrit ("Hans Dampf in allen Gassen des Mineralreichs", [3]). Daraus resultiert die Bildung von Schwefelsäure und die Freisetzung von vorher im Pyrit gebundenen Schadstoffen (siehe Literatur zum Thema "acid mine drainage", z.B. [4-9]). Saure Lösungen greifen wiederum andere Minerale z.B. Tonminerale an, lösen sie auf und erhöhen die Beladung der Lösungen mit toxischen Inventaren.

Neben diesem Problem am Ort der bergmännischen Förderung fallen bei der Verarbeitung der gewonnenen Erze und Rohstoffe, z.B. in der chemischen Industrie, Reststoffe an. Die Möglichkeiten der Verwertung oder gar der Vermeidung der Reststoffe ist schon von der mengenmäßigen Betrachtung her bedeutend.

Ein wichtiger Grundstoff der chemischen Industrie ist Schwefel bzw. Schwefelsäure (ca. 50 Mill. t Schwefel pro Jahr, [10]). Schwefel wird zum einen aus Pyrit und Frasch-Schwefel gewonnen und zum anderen aus verschiedenen Arten von Rekuperationsschwefel. Der Anteil an Rekuperationsschwefel nimmt stetig zu, da immer größere Mengen z.B. aus Kohle-, Erdgas-, Erdölentschwefelungen, aus der Gewinnung von NE-Metallen aus Sulfiden oder der thermischen Spaltung von Abfallsäuren und Sulfaten anfallen. Dennoch ist der Anteil des aus Pyrit hergestellten Schwefels vor allem in Ländern mit großen Pyritvorkommen noch bedeutend (Bsp.: 1995: Spanien: 55% bzw. 1.5 Mio t Schwefelsäure pro Jahr, ehemalige SU: 60 % bzw. 14.5 Mio t Schwefelsäure pro Jahr, [11]). Die dabei entstehenden Pyrit- bzw. Kiesabbrände stellen neben den Abfallsäuren ein gravierendes Problem dar, für das Lösungen gesucht werden. Die Abbrände werden derzeit vorwiegend deponiert und bilden so eine Gefahr für lokale Fließgewässer und das Grundwasser. Austretende Sickerwässer sind z.T. sehr sauer (pH 0-3) und enthalten neben hohen Sulfatbeladungen ökotoxische Inventare wie Schwermetalle und Arsen.

### 1.3. Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit

Im Rahmen des Projekts: „Umweltrelevanz des Stoffaustrags von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischen Wasser des Industriestandortes Kelheim“ [12] in Kooperation mit dem Institut für Hydrologie der GSF München soll ein abschließendes Urteil über das Freisetzungspotential und die Freisetzungsgeschwindigkeit der Schadstoffe aus unterschiedlich alten Kiesabbrandhalden gegeben und dazu einzelne Minerale als Quellen der Schadstoffe identifiziert werden.

Konkret bedeutet das:

1. Charakterisierung des Haldenmaterials nach Phasenbestand und Gefüge
2. Identifizierung einzelner Minerale als Quellen der Schwermetalle und Beschreibung des Verhaltens dieser Minerale unter den Ablagerungsbedingungen in Kelheim
3. Beschreibung und Beurteilung der als Folge der Verwitterung unter den in Kelheim vorherrschenden Bedingungen entstehenden Phasenneu- bzw. umbildungen

Das bezüglich der Freisetzung zu entwickelnde Modell soll auch auf andere Standorte und andere saure Altlasten bzw. allg. saure Körper in der Umwelt übertragbar sein.

Zusätzlich werden verschiedene Wege überprüft, die eine Wiederverwertung der NE-Metalle und des Hämatits erlauben würden, da sie einen enormen volkswirtschaftlichen Wert darstellen.

Zur Beurteilung des Gefährdungspotentials eines geologischen Systems bzw. zur Anwendung eines geochemischen Modells ist eine genaue Kenntnis der mineralogischen Zusammensetzung nötig. Die folgenden Fragen sind von herausragender Bedeutung:

- Welcher Art sind die vorhandenen Minerale und in welcher Menge liegen sie vor?
- Wie variieren Mineralverteilung und Mineralzusammensetzung, auch in Spuren, räumlich in dem untersuchten System (auch bezüglich von Elementsubstitution und Ionenaustausch)?
- Gibt es Anzeichen für Sekundärmineralbildung (nach mikroskopischen Untersuchungen)?

Mineralogische Untersuchungen z.B. von Altlasten, Abraumhalden, Erzbergwerken etc. sind aus Umweltgesichtspunkten sehr wichtig, da die meisten Erzminerale sehr sensitiv auf Umweltveränderungen, wie Temperatur-, Feuchtigkeit-, pH- und Eh-Änderungen reagieren. Durch Oxidation und Auflösung primärer Minerale freigesetzte Elemente können durch Fällung, Mitfällung, Sorption oder Ionenaustausch in sekundäre Phasen eingebaut oder in Lösung aus dem Deponie- oder Erzkörper abtransportiert werden. Letzteres wäre mit einer Kontamination der Geländeoberfläche und des Grundwassers verbunden.

Nur aus einem gründlichen Verständnis der chemischen Reaktionen und Mineralumwandlungen, die als Funktion der Veränderung der Lage des Systems im Eh-pH-Zustandsraum auftreten, kombiniert mit der Kenntnis der Mineralogie und Mineralchemie der primären Zusammensetzung, kann das Verhalten in der Umwelt vorhergesagt werden.

Nach Jambor 1994 [13] kann man den Ist-Zustand des Phasenbestands von Erzabfällen in vier Kategorien einteilen: primär, sekundär, tertiär und quarternär. Dabei sind primäre Mineralphasen solche, die nach der Erzgewinnung und Aufbereitung als Abfall abgelagert wurden. Sekundärminerale bilden sich daraufhin während der Ablagerung als Folge der chemischen Verwitterung. Tertiäre Minerale werden bei der Trocknung von Abfallproben gebildet, nachdem diese vom Ort der Ablagerung entfernt wurden. Als Folge der Sulfidoxidation während der Lagerung der Proben nach

deren Trocknung bilden sich quarternäre Phasen. Diese Klassifizierung kann auf alle Arten von in der Umwelt gelagerten Abfallstoffen angewendet werden.

## 1.4. Abschätzung des Gefährdungspotentials

Beim Rösten von einer Tonne Pyrit fallen in erster Näherung 0.7 Tonnen Abbrand und ca. 0.9 Tonnen 100 %-ige Schwefelsäure an [14]. 1990 produzierten allein Spanien, Südafrika, die Länder der ehemaligen Sowjetunion und Jugoslawiens zusammen knapp 26 Mio. t Schwefelsäure aus Pyrit [15]. Das ergab eine Menge von fast 20 Mio. t Kiesabbrand. 1995 wurden in diesen Staaten noch ca. 18.5 Mio. Tonnen Schwefelsäure bzw. 13 Mio. t Abbrand produziert [11].

Die für diese Arbeit als Fallbeispiel untersuchten Abbrandhalden in Kelheim a. d. Donau haben, ausgehend von der mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemessenen chemischen Zusammensetzung des frischen Abbrands, ein Gefährdungspotential durch die in folgender Tabelle aufgeführten Inventare.

**Tab. 1.4.1:** Inventare von frischem Abbrand und von 40 Jahre abgelagertem Abbrand (40a), Kelheim, Probennahme 1993 (siehe auch Tab. 3.1.3.1.)

		Fe	S	Al	Zn	Cu	Mn	Pb	Co	As	Ni	Cr	Se
frisch	kg/t	567	29.3	13.1	6.2	2.9	2.5	2.4	0.5	0.4	0.2	0.1	0.09
40a	kg/t	457	25.4	19.9	9.2	5.6	0.4	6.7	0.2	1.0	-	0.07	-

In frischem Kelheimer Abbrand liegt der Gehalt an freier Schwefelsäure zwischen 0.001 und 0.4 Gew.%, also maximal 4 kg pro Tonne. Bei einer durchschnittlichen Dichte des frischen Abbrands von ca. 4 g/cm<sup>3</sup> entspricht das einer Menge Schwefelsäure von ca. 16 kg/m<sup>3</sup>. Hochgerechnet auf die in den oben genannten Staaten angefallene Menge von ca. 20 Mio t Röstrückstand im Jahr 1990 würde dies folgenden, potentiell ökotoxisch wirkenden Inventaren oder aber extrahierbaren Rohstoffen entsprechen:

2 000 t Chrom	10 000 t Kobalt	58 000 t Kupfer
8 000 t Arsen	48 000 t Blei	50 000 t Mangan
4 000 t Nickel	1 800 t Selen	586 000 t S, davon 80 000 t Schwefelsäure
124 000 t Zink	12 Mio.t Eisen	

Hydrometallurgisch ist die Aufarbeitung des Abbrands möglich, aber nicht ökonomisch. Die Halden verbleiben dennoch als potentielle Rohstoffreserven.

Für die regionale Belastung von Wasser und Boden sind nicht die absoluten Gehalte an Schadstoffen, sondern das Ausmaß der wirklichen Freisetzung entscheidend. Die Art der Fixierung und die Ablagerungsbedingungen vor Ort bestimmen dabei die Mobilisierbarkeit.

Das Gefährdungspotential des Reststoffs Kiesabbrand wurde erkannt. Neuere Untersuchungen an alten Halden z.B. in Falun (Schweden) haben gezeigt, daß dort alte und neue Abbrandhalden die Hauptbelastung der lokalen Fließgewässer durch saure Lösungen mit hohen Cd-, Cu-, Fe-, Zn- und Sulfatgehalten bilden und Sanierungsmaßnahmen nötig sind [16].

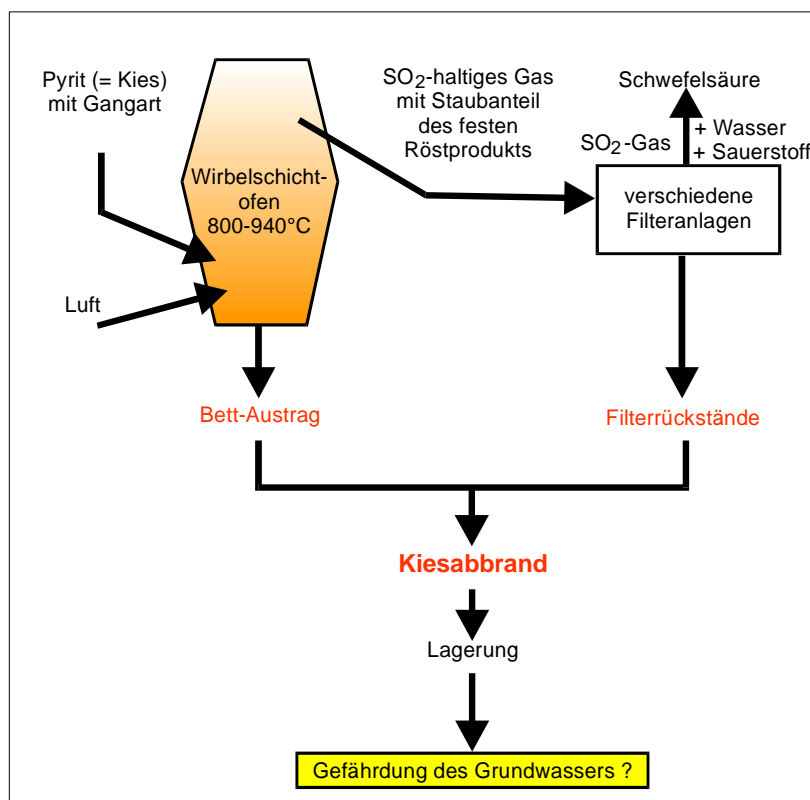
In vielen anderen pyritröstenden Ländern spielt der ökonomische Gewinn und nicht das Gefährdungspotential bei der Wiederverwertung die entscheidende Rolle [17-22]. Im Rahmen der



europäischen Einigung und auch der Umweltdiskussion allgemein wird diese Fragestellung zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die Kombination des ökonomischen Interesses mit ökologisch sinnvoller Behandlung der Reststoffe könnte die ideale Lösung sein.

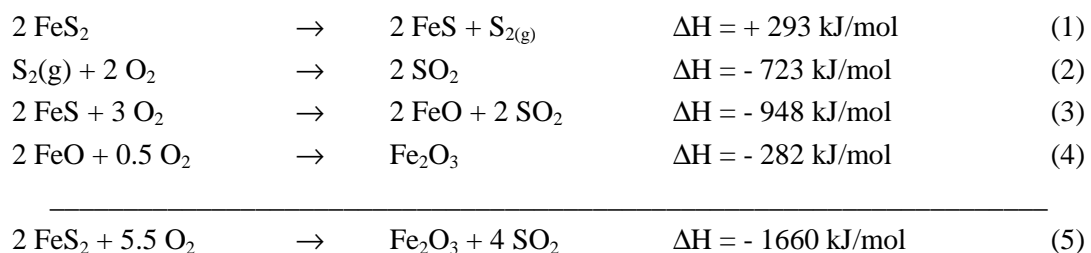
## 1.5. Stand der Forschung

Bei der Gewinnung von Schwefelsäure aus Pyrit entsteht als fester Abfall Kiesabbrand. Das eigentliche Produkt Schwefelsäure wird aus Schwefeldioxid gewonnen, das über verschiedene Filteranlagen von Stäuben getrennt wird (**Abb. 1.5.1.**).



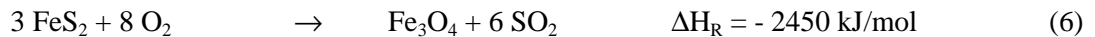
**Abb.1.5.1.:** Schematisches Fließbild der Pyritröstung

Der in Wirbelschichtöfen bei 850 - 940°C geröstete Pyrit wird hauptsächlich zu Hämatit oxidiert. Die beim Rosten ablaufenden Reaktionen kann man folgendermaßen formulieren (Angabe der Enthalpien für Reaktionen bei 298 K) [23].



Die Summengleichung ist stark exotherm. Pro Kilogramm Pyritschwefel wird eine Energie von ca. 13000 kJ frei [23].

Bei Sauerstoffarmut in der Wirbelschicht kann nach folgender Reaktion auch Magnetit gebildet werden.

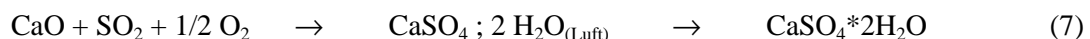


Eine Steigerung der Temperatur hat keinen positiven Effekt auf die Ausbeute des Verfahrens, da sich bei 940 °C eine eutektische Schmelze bildet (56.2 % FeS, 43.8 % FeO). Aufgeschmolzenes Material setzt sich auf der Oberfläche der Pyritpartikel ab und verhindert weitere Oxidation (siehe **Abb. 3.1.5.4.**).

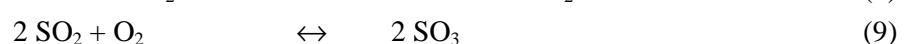
Im Pyrit und der ihn umgebenden Gangart enthaltene, potentiell toxische Elemente z.B. Zn, Pb, Cu, Cd, As etc. werden entweder direkt mit in das feste Abfallprodukt eingetragen oder gelangen durch das Zuführen der im Filter abgeschiedenen Stäube in den Reststoff Kiesabbrand. Dabei sind die im Abbrand enthaltenen Elemente charakteristisch für den verwendeten Pyrit. Pyrit aus Meggen/Westphalen enthält z.B. einen bedeutenden Anteil an Thallium (300-400 ppm), den man dann auch im Abbrand wiederfindet [24].

Die während des Abröstens auftretende Verringerung der Korngröße durch Zerplatzen (Dekrepitieren) und gegenseitiges Abreiben führt dazu, daß bei der Verwendung von vorher schon sehr feinkörnigen Pyriten oder Flotationspyriten (fein: 0-6 mm, Flotationspyrit: < 0.1 mm) ein großer Teil des Abbrands von den Röstgasen mitgerissen und in den Filtern abgeschieden wird (ca. 50 %, bis zu 90 % bei Flotationspyrit). Die so auftretende Trennung von Betaustrag und verschiedenen Filterrückständen wird leider durch das Zusammenführen aller festen Abfallstoffe am Ausgang des Verfahrens zunichte gemacht. Dadurch werden die sehr feinkörnigen, stark mit leicht flüchtigen Schwermetallverbindungen belasteten Filterrückstände und der etwas gröbere Betaustrag mit relativ geringer Schwermetallbelastung zu einem Reststoff mittlerer Belastung vermengt. Ein möglicher Lösungsansatz zur Verringerung der anfallenden Menge an besonders überwachungsbedürftigem Müll liegt in der getrennten Behandlung der anfallenden Rückstände.

Die Schwermetalle und Arsen werden durch den Prozeß ebenfalls oxidiert und bilden mit dem SO<sub>2</sub> des Röstgases Oxide bzw. Sulfate. Außerdem bildet sich sofort nach der Röstung Kalziumsulfat, bzw. bei Wasserzutritt aus der Luft, Gips nach folgender Reaktion aus SO<sub>2</sub> und Branntkalk:



Früher wurden Abbrände normalerweise in der Eisenindustrie verhüttet oder zur Farbherstellung verwendet. Die charakteristische braunrote Farbe alter Holzbauten in Schweden wurde aus Kiesabbränden aus Falun hergestellt [25]. Zur Verhüttung mußten vorhandene Begleitmetalle größtenteils vorher entfernt werden. Bis Ende der 60er Jahre wurde das in einem Verfahren der chlorierenden Röstung bei ca. 600 °C unter Zugabe von ca. 10 Gew. % NaCl realisiert. Dabei wurden die NE-Metalle (Me) in lösliche Chloride oder Sulfate überführt, während das Eisen in oxidischer Form verbleibt. Folgende Reaktionen überlagern sich dabei.





Bei anschließender Laugung werden Eisenoxide und NE-Metallsalze getrennt und können aufgearbeitet werden. Das Eisenoxid wurde als so genanntes "purple ore" zur Verhüttung in der Eisenindustrie eingesetzt (für Stahlherstellung akzeptable Restkonzentrationen: 65 Gew. % Fe, 0.5 Gew. % S, 0.1 Gew. % Zn, 0.06 Gew. % As und 0.02 Gew. % Pb).

Dieses Verfahren wurde durch verschiedene Firmen abgewandelt, z.B. [26-30]. Heute ist die Wirtschaftlichkeit der Verfahren nicht mehr gegeben, da alle apparativ aufwendig, also teuer, und unter Umweltschutzgesichtspunkten schwierig zu betreiben sind. Vor allem in Spanien oder Japan wird aber weiterhin an verbesserten Verfahren gearbeitet. Es besteht großes Interesse, die bedeutenden Mengen Kiesabbrand erneut als Rohstoff zu nutzen [31,32]. Auch in Deutschland gibt es in dieser Hinsicht Untersuchungen [33-35].

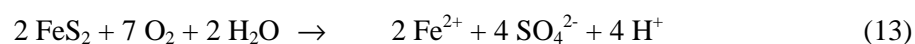
Allgemein hat sich die Reinigung des Pyrits durch Flotationsaufbereitung vor der Röstung d.h. unmittelbar nach der bergmännischen Gewinnung durchgesetzt. Auch die Weiterverarbeitung zu Schwefel und Schwefelsäure wird zunehmend in den Pyrit-fördernden Ländern durchgeführt, so daß nicht mehr Pyrit, sondern die Produkte Schwefel und Schwefelsäure exportiert werden.

Der nur noch geringe Mengen NE-Metalle enthaltende Abbrand wird gegenwärtig nicht verhüttet, da sehr reine Eisenerze reichlich und billig auf dem Weltmarkt zur Verfügung stehen. Zum Beispiel enthalten brasilianische Itabiriterze durchschnittlich 69 % Fe, 0.03 % P, 0.5 % SiO<sub>2</sub>, 0.63 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.08 % Mn und 0.78 % H<sub>2</sub>O. Sichere Hämatitlagerstätten erreichen mehrere 10<sup>9</sup> t [25]. Zusätzlich müssen pulverförmige Rohstoffe bzw. Reststoffe wie Kiesabbrand vor der Verarbeitung im Hochofen gesintert und pelletiert werden.

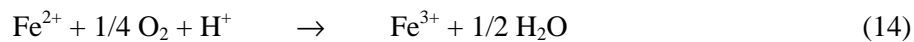
Abbrände werden meist einfach vor Ort deponiert und bilden riesige Abbrandhalden (z.B. in Spanien). Dieser Zustand ist sowohl unter dem Gesichtspunkt der Rohstoffverluste als auch aus Umweltschutzgründen sehr unbefriedigend. Bei einer kontrollierten Ablagerung in Monodeponien bleibt Abbrand zumindest als Quelle für die erneute Nutzung in der Zukunft erhalten.

Bei der Deponierung von Kiesabbrand unter Zutritt von Sauerstoff und meteorischem Wasser entstehen extrem schwefelsaure Porenlösungen, die weitere Minerale angreifen und auflösen (pH = 0-3). Dabei entstehen, wie z.B. in den Kohleabraumhalden, saure Sickerwässer mit hoher Salinität. Hohe Gehalte an ökotoxischen Inventaren belasten das lokale Grundwasser und oberirdische Fließgewässer. Kiesabbrände haben eine sehr geringe Pufferkapazität und können die entstehende Säure nicht neutralisieren [36]. Vielmehr entsteht durch die Oxidation von "Restpyrit" weitere Säure. Die Oxidation von Pyrit im sauren Milieu wird einmal durch gelösten Sauerstoff und zum anderen durch Fe<sup>3+</sup> hervorgerufen. In der Literatur werden die Hauptreaktionen dazu folgendermaßen beschrieben [37, 38].

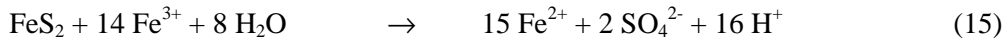
Initialstadium der Pyritoxidation durch Sauerstoff:



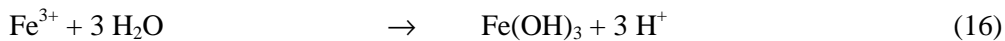
Oxidation des Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup>:



Pyritoxidation durch  $\text{Fe}^{3+}$ :



Dabei wird Pyrit bei niedrigen pH-Werten (ab pH 4.5) von  $\text{Fe}^{3+}$  viel schneller oxidiert als durch Sauerstoff (ca. 5 - 50 x schneller, **Tab. 1.5.1.**, [39]). Die Reaktionsrate der Pyritoxidation durch  $\text{Fe}^{3+}$  (15) ist auch höher, als die der Oxidation von gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  (14). Bei neutralen bis alkalischen Bedingungen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation durch  $\text{Fe}^{3+}$  weiter an, die Rolle als Oxidationsmittel wird durch die geringe Löslichkeit von  $\text{Fe}^{3+}$  limitiert, das ab pH - Werten von 4.3 als Fe(III)-Hydroxid gefällt wird.



In sulfidischen Reststoffdeponien, Bergbauhalden oder Böden wird Pyrit anfänglich durch im meteorischen Wasser gelösten Sauerstoff oxidiert. Die bei der Sulfidoxidation zu Sulfat gebildeten Protonen senken den pH-Wert und  $\text{Fe}^{3+}$  übernimmt die Rolle des Sauerstoffs als Oxidationsmittel. Da die Reaktion (16) schneller verläuft, als weiteres  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert wird, stoppt die Reaktion, wenn kein  $\text{Fe}^{3+}$  mehr vorhanden ist. Problematischerweise wird die Fe-Oxidation besonders durch die Anwesenheit von eisenoxidierenden Bakterien der Art *Thiobacillus ferrooxidans* katalysiert und soweit beschleunigt, daß sie sogar etwas schneller abläuft als die Pyritoxidation durch  $\text{Fe}^{3+}$  (**Tab. 1.5.1.**)[40].

**Tab. 1.5.1.: Vergleich von Oxidationsraten von Eisen(II) und Pyrit [40]**

Reaktion	abiotische Rate	mikrobiotische Rate
Oxidation von $\text{Fe}^{2+}$	$3 \times 10^{-12} \text{ mol/l*s}$	$5 \times 10^{-7} \text{ mol/l*s}$
Pyritoxidation durch $\text{O}_2$	$0.3 - 3 \times 10^{-9} \text{ mol/l*s}$	$8.8 \times 10^{-8} \text{ mol/l*s}$
Pyritoxidation durch $\text{Fe}^{3+}$	$1 - 2 \times 10^{-8} \text{ mol/l*s}$	

Unter den sauren Bedingungen im Deponiekörper bilden sich Sekundärphasen wie Gips und verschiedene Eisensulfhydrat, wie z.B. Jarosit, und fixieren durch kristallchemischen Einbau, Adsorption oder Mitfällung einen Teil der Lösungsinventare. Durch Milieuveränderungen, z.B. Neutralisation, infolge von Sanierungsmaßnahmen können diese Phasen auch wieder aufgelöst und die Inventare erneut mobilisiert werden [41, 42].

Deponien von Kiesabbränden stellen also, wie andere saure Körper, eine Langzeitgefährdung dar und erfordern teure Deponieabdichtmaßnahmen und Kontrollen der Sickerwässer.

Bezüglich der Deponierung gab es in Deutschland 1986 Untersuchungen der Sachtleben AG zur Konditionierung von Kiesabbränden mit anderen vor Ort anfallenden Reststoffen. Diese Arbeiten scheinen dort auch zu befriedigenden Ergebnissen geführt zu haben [43]. Dennoch wurde das Meggener Metallergbergwerk 1992 nicht zuletzt wegen nicht mehr zu erreichender Umweltauflagen bei der Verarbeitung des Kiesabbrands geschlossen [44]. Auch in anderen Ländern, z.B. in Schweden,

bilden alte und neuere Kiesabbrandhalden die Hauptschadstoffquellen für die Belastung lokaler Fließgewässer und werden in neuerer Zeit wieder untersucht [16].

In Deutschland wurde vorwiegend an zwei Standorten Pyrit geröstet. Bei der Sachtleben Chemie AG in Duisburg wo jährlich etwa 300 000 t Abbrand anfielen und deponiert wurden, und bei der Südchemie AG in Kelheim a. d. Donau in etwas geringerem Umfang. Hier konnte der in den letzten Jahren der Produktion anfallende Abbrand als Zuschlagstoff an die Zementindustrie verkauft werden. Dort dient er zur Einstellung des hydraulischen Moduls, d.h. dem Verhältnis von basischen zu sauren Oxiden. Dies ist für Kelheim eine recht gute Lösung, stellt aber für die riesigen Mengen in anderen Ländern keine Möglichkeit dar. Außerdem können Probleme durch im Abbrand enthaltene Schadstoffe auftreten, die bei der Verarbeitung zu Zement freigesetzt werden. Ein Beispiel dafür war das 1979 im Zementwerk Lengerich (Dyckerhoff AG) aufgetretene Problem einer TI-Verseuchung der Umgebung des Werkes [23, 45 - 47]. Außerdem kann das enthaltene Sulfat störend auf die Festigkeit des Zements einwirken (Sulfattreiben, Ettringitbildung).

Zusätzlich stellt die Beimengung des belasteten Kiesabbrands zu Zement, wie auch schon die Zusammenführung der Filtrerrückstände mit dem Bettaustrag während des Prozesses, eine Verdünnung des Reststoffs dar, die nach neueren Gesetzen zur Abfallentsorgung nicht mehr zulässig ist. Dort wird eine getrennte Entsorgung bzw. Haltung von Sonderabfällen vorgeschrieben.

## 1.6. Fallbeispiel Kelheim an der Donau

Kelheim bzw. Kelheimer Kiesabbrand wird als Fallbeispiel behandelt. Das hier betrachtete Industriegebiet Kelheim liegt ca. 60 km nördlich von Ingolstadt am Zufluß der Altmühl in die Donau (Abb. 1.6.1.).

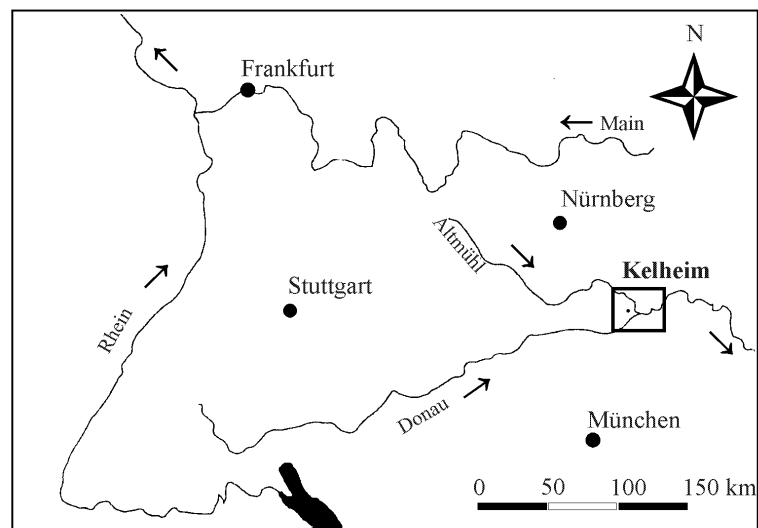


Abb. 1.6.1.: Geographische Lage des Industriegebiets Kelheim

Die durch die Ablagerungen von Reststoffen belasteten Gebiete befinden sich direkt im Uferbereich der Donau (siehe Karte Abb. 2.1.1.).

Geologisch liegt das betreffende Gebiet auf verkarsteten Malmoberflächen, die von quartären Niederterrassenkiesen überlagert sind. Als jüngste Ablagerung findet man Auenlehme. Die Kiese wurden in der Vergangenheit ausgebeutet; die entstandenen Gruben mit Reststoffen der lokalen

Industrie wie organischen "Resten" aus der Zellulosegewinnung, Kohleschlacken, Gerbereiabfällen und Schwermetall-Arsen/Selenkonzentraten aus der Pyritröstung verfüllt [48-53]. Dabei kann die Aufschüttung einiger dieser Gruben heute nicht mehr rekonstruiert werden.

Der 1. Grundwasserleiter liegt im Malmkarst und in quartären Kiesen. Das örtliche Trink- und Brauchwasser wird aus diesem Karstwasser entnommen. Der Umfang dieser Entnahme hat dazu geführt, daß sich die Grundwasserfließrichtung umgekehrt hat, so daß die Donau nicht mehr Vorfluter ist, sondern das Grundwasser in der Kelheimer Schüssel speist. Das Grundwasser hat hauptsächlich die Zusammensetzung eines Kalzium-Magnesium-Hydrogenkarbonat- bzw. Kalk-schotterwassers [50, 52].

In Kelheim bilden die Kiesabbrandablagerungen eine Altlast, die während der letzten 100 Jahre als Abfall bei der Gewinnung von  $\text{SO}_2$  aus Pyrit zur Schwefelsäureherstellung für die örtliche Zelluloseproduktion anfielen. Die Rückstände wurden neben dem zum Rösten bestimmten Pyrit zwischen- oder endgelagert oder als Schüttmaterial für z.B. Bahndämme benutzt. Die als Monodeponien oder gemischt mit anderen vor Ort anfallenden Reststoffen zum Verfüllen ehemaliger Kiesgruben im Uferbereich der Donau gelagerten Abbrände könnten einen erheblichen Schadstoffeintrag in das Grundwasser und in die Donau bewirken. Zudem ist freie Schwefelsäure vorhanden, die sich direkt nach dem Röstprozeß gebildet hat und außerdem aus der Oxidation von noch vorhandenem Restpyrit progressiv gebildet wird. Bei Ausspülung durch Regenwasser wirkt sie korrosiv auf die karbonatischen Kiese des Untergrunds und führt zu Verkarstung [48]. Sie wird gleichzeitig durch die karbonatischen Kiese neutralisiert. Aufgrund der hohen Sulfatgehalte bilden sich Gipsbänke am Ort des pH-Wertumschlags.

Die lokale Belastung des Grundwassers und damit auch der Donau sowie der Sedimente im Untergrund des Industriegebietes und des Flußbettes wird am INSTITUT FÜR HYDROLOGIE der GSF MÜNCHEN im Projekt „UMWELTRELEVANZ DES STOFFAUSTRAGS VON PRODUKTIONSRESTEN UND SONDERABFÄLLEN AM BEISPIEL VON SCHWERMETALLEN IM BODEN UND UNTERIRDISCHEN WASSER DES INDUSTRIESTANDORTES KELHEIM“ seit mehreren Jahren untersucht [12]. Erhöhte elektrische Leitfähigkeiten (bis  $3000 \mu\text{S}/\text{cm}$  im Vergleich zu ca.  $700 \mu\text{S}/\text{cm}$  für Kalkschotterwasser) und Schadstoffgehalte (Fe, Mn, Zn, Cu, As) zusammen mit niedrigen pH-Werten konnten vor allem im Winterhalbjahr bzw. nach starken Regenereignissen im Bereich direkt unterhalb ehemaliger Abbrandhalden an Grundwassermeßstellen nachgewiesen werden [48-50].

Die Produktion von Schwefelsäure in Kelheim wurde 1993 eingestellt. Eine potentielle Gefahr für das Grundwasser geht von den vorhandenen Halden und dem anderweitig lokal verteilten Material aus (Bahndämme, Mischdeponien mit anderen lokal angefallenen Reststoffen, ungeordnete Deponien unbekanntem Ort und Ausmaßes, durch mechanischen Austrag über Wind und Wasser dispergierter Abbrand). Die Mono- und Mischdeponien um Kelheim bedecken mindestens eine Fläche von  $300\,000 \text{ m}^2$  [49]. Die tatsächliche Gefährdung hängt dort vor allem von der Art der Fixierung ökotoxischer Inventare, also der Phasenzusammensetzung und dem Gefüge des Abbrands ab, die in der vorliegenden Arbeit aufgeklärt werden sollten.

Neben Proben des frischen Materials aus der Produktion von 1993 standen für diese Arbeit Proben von unterschiedlich alten Halden zur Verfügung. Dabei waren auch die Ablagerungsbedingungen stark unterschiedlich. Eventuelle Unterschiede der Proben könnten also zum einen auf verschieden lange Lagerzeit und zum anderen auf unterschiedliche Lagerungsbedingungen zurückgeführt werden.

Nach Informationen der Mitarbeiter der GSF München wurden in Kelheim vorwiegend Pyrite aus Deutschland, Jugoslawien und Russland in einem in etwa gleichgebliebenen Prozeß geröstet. Alle Halden sollten demzufolge zum Zeitpunkt der Ablagerung eine vergleichbare Zusammensetzung und ein ähnliches Gefüge gehabt haben.

## **1.7. Möglichkeiten zur Beurteilung von Reststoffen**

Reststoffe werden derzeit nach den Ergebnissen verschiedener Standardlaugungsverfahren in ihrer Gefährlichkeit eingestuft und beurteilt. Mineralogische Untersuchungen sind vom Gesetzgeber nicht vorgesehen.

In Deutschland sind zwei Verfahren anerkannt, der Aufschluß in Königswasser nach DIN 38414 S7 zur Bestimmung des säurelöslichen Anteils und der so genannte DEV S4-Test nach DIN 38414 S4 zur Bestimmung des wasserlöslichen Anteils [54, 55]. Dabei kann aus dem S7-Test der Gesamtgehalt an nicht-silikatisch gebundenen Schadstoffen quantifiziert, aber keine Aussage über Mobilisierbarkeiten getroffen werden. Die Ergebnisse können als Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen genutzt werden.

Im S4-Test wird in einem 24-Stunden Schütteltest der Anteil an wasserlöslichen Inventaren bestimmt. Das Ergebnis entspricht in etwa dem Initialstadium einer Deponie, die erstmalig von reinem Regenwasser durchspült wird. Aussagen über die Mobilisierung enthaltener Schadstoffe bei Veränderungen des chemischen Milieus (pH, Eh etc.) oder über die Langzeitstabilität können nicht getroffen werden.

Verschiedene Autoren haben versucht, weitere Laugungsverfahren zu entwickeln, die Aussagen über Mobilisierung und Langzeitstabilität zulassen, oder kombinieren Aussagen anderer, standardisierter Verfahren mit den Ergebnissen der S4- und S7-Tests. *Tabelle 1.7.1.* gibt einen Überblick einiger Verfahren [36, 43, 56-58].

Alle Verfahren haben Vor- und Nachteile und können allein keine befriedigende Aussage über die von einem Deponiekörper ausgehende Gefährdung geben. Nur gekoppelt mit mineralogischen Untersuchungen können die für den jeweiligen Reststoff adäquaten Verfahren ausgewählt und die Ergebnisse der Tests sinnvoll ausgewertet werden. Mineralogische Untersuchungen der Elutionsrückstände oder z.B. der Inhalte von Lysimetertestsäulen vor und nach den Versuchen können die Ergebnisse der Verfahren auf wasserchemischem Gebiet enorm bereichern und dazu dienen, tatsächliche Vorgänge während der Elution aufzuklären.

Informationen über die Ablagerungsbedingungen vor Ort und die physikalischen Eigenschaften des Untersuchungsmaterials (Verdichtungsfähigkeit, Durchlässigkeitsbeiwert etc.) erweitern die Beurteilung und ermöglichen eine Aussage über die tatsächliche Gefährdung und vor allem auch über das Langzeitverhalten.

**Tab. 1.7.1: Verschiedene Elutionsverfahren zur Beurteilung von Reststoffen**

Verfahren	Milieu	Vorteile	Nachteile
DEV S4	24 Stunden Schütteltest, dest. Wasser, Feststoff/Lösungsvolumen (F/L) = 1:10, pH-Wert stellt sich ein	schnell, einfach, viele Vergleichsmöglichkeiten	keine Aussage über Langzeitstabilität oder Mobilisierbarkeit unter veränderten Milieus
Königswasser-Auszug (S7)	heißes Königswasser	einfach, schneller Überblick über nicht silikatisch gebundenen Schadstoffgehalt	keine Aussage über Mobilisierbarkeit, kein Bezug zu realen Umweltgegebenheiten
Schweizer Test	wie DEV S4, Lösungsmedium CO <sub>2</sub> gesättigtes Wasser mit pH 5.5	wie DEV S4, näher an Haldenrealität mit pH 5.5	wie DEV S4
Sequentielle Extraktion	Einwirkung verschiedener Lösungsmittel nacheinander auf Probe, F/L unterschiedlich (1:10 bis 1:25), verschiedene Strategien von verschiedenen Autoren	"theoretisch" verschieden gebundene Fraktionen quantitativ bestimmbar	langwierig und aufwendig, verschiedene Lösungsmittel, keine Aussage über Langzeitverhalten, operationale Trennung, keine eindeutige Differenzierung der verschieden gebundenen Fraktionen
pH-stat-Titration	pH vorgegeben bei bestimmtem Wert, "worst case"-Bedingungen pH 4 und 11, Probe in Suspension durch Rühren, Dauer 24 Stunden bis 1 Woche, F/L kleiner als in Schütteltests, Säure/Basenzugabe als Funktion der Neutralisierungskapazität der Probe	stabile pH-Bedingungen, keine Komplexbildung mit Puffersubstanzen, Aussage über worst case-Bedingung und deren Eintrittswahrscheinlichkeit	Vergleich nur mit Ergebnissen dieses Verfahrens, keine Aussage über Entwicklung des Sickerwassers einer möglichen Deponie
Lysimeter- bzw. Säulen-tests	Elutionslösung fließt durch Säule mit Reststoff, Milieu stellt sich ein, Dauer: Stunden bis Jahre, Feststoff/Lösungsvolumen viel größer als in den übrigen Tests, bisher nur wasserchemisch untersucht	Langzeitstabilität bei ähnlicher Lagerungsdichte etc. bestimmbar, mechanisches Verhalten, Sekundärphasenbildung sichtbar, bisher aber fast nie ausgewertet	sehr aufwendig (Kosten, Zeit, Material), keine gleichmäßige Durchströmung, Werte nicht mit Schütteltests etc. vergleichbar



## 2. Experimentelle Methoden

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Probennahmebedingungen und die Methoden zur mineralogischen, chemischen und physikalischen Charakterisierung des Probenmaterials beschrieben. Der zweite Teil behandelt die Methodik verschiedener, auf das Abbrandmaterial angewandeter Separationsverfahren. Im dritten Teil werden die durchgeführten Elutionsverfahren zur Beurteilung der von Kelheimer Kiesabbrand ausgehenden Gefährdung dargestellt.

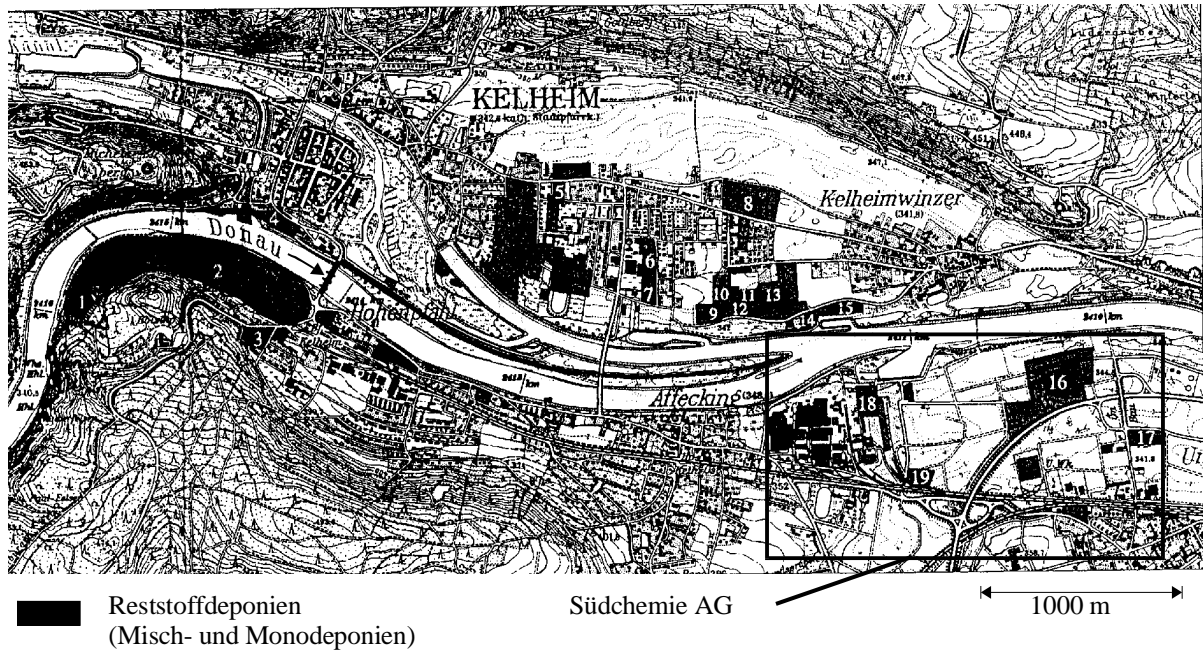
Ein weiterer Teil beschreibt die Methodik zur Sinterung des Abbrandmaterials. Damit sollte zum einen die Korngröße so verändert werden, daß eine bessere Trennung ermöglicht wird, zum anderen eine weitere Charakterisierung des Abbrandmaterials durch Auffangen der während der Sinterung flüchtigen Phasen.

### 2.1. Probennahme

Die Abbrandproben stammen z.T. direkt aus dem Prozeß der Südchemie AG oder wurden von Mitarbeitern des Instituts für Hydrologie der GSF München an Halden vor Ort, d.h. im Industriegebiet Kelheim, genommen. Dabei handelt es sich bei dem 10 und 60 Jahre abgelagerten Material um Haldenreste und bei dem 40 Jahre abgelagerten Abbrand um Proben aus ca. 1 m Tiefe eines aufgeschütteten Bahndamms mit schräger und bewachsener Böschung (**Tab. 2.1.1.**). Die Proben (jeweils ca. 50 kg) wurden 1990 nach DIN 4021 genommen. Es wurde jeweils etwa das 3-5-fache der benötigten Menge Material entnommen, gemischt und durch die Methode des Viertels geteilt, um die Homogenität zu gewährleisten [50].

Die Halden wurden nicht tiefenabhängig beprobt, was leider auch nicht nachgeholt werden kann, da sie abgetragen und als Zuschlag in der Zementherstellung verbraucht wurden. Frischer Abbrand lag in Form einer Probe direkt aus dem Prozeß der Südchemie AG vor und hat noch nicht auf Halde gelegen. Eine zweite, als frisch II bezeichnete Probe wurde von den Mitarbeitern der GSF an einer frisch aufgeschütteten Halde genommen. Die beiden Proben unterscheiden sich nur sehr unwesentlich in ihrer chemischen Zusammensetzung (siehe dort, Kap. 3.1.3.) und werden in der weiteren Arbeit z.T. als eine Probe betrachtet. Ein ausführlicher Probenplan befindet sich im Anhang.

**Abbildung 2.1.1.** zeigt eine Karte Kelheims und des Industriegebiets mit eindeutig detektierten Abbrandhalden und anderen Reststoffdeponien. Die hauptsächlich untersuchten Proben stammen von Halden auf dem Gelände der Südchemie AG (10a, 40a und 60a, siehe Rahmen) bzw. von einer Deponie am alten Standort der Südchemie AG in Heufeld (Probe 60a).



**Abb. 2.1.1.:** Lage Deponien im Industriegebiet Kelheim, 18, 19 Monodeponien Abbrand, 1-5, 7, 11 vermengt mit anderen Reststoffen, sonst andere Reststoffe [49]

Die Probe eines marokkanischen Abbrands wurde zum Vergleich direkt von der Oberfläche einer dortigen Halde genommen (Safi, Atlantikküste). Dabei wurde kein Homogenisierungsverfahren o.ä. angewendet.

Der Filterkuchen stammt aus der Waschsäurefiltration der Firma Südchemie AG. Bei seiner Lagerung im Labor und einer damit verbundenen Trocknung bildeten sich dicke, gelb-graue Ausblühungen auf der Oberfläche aller als Brocken von ca. 5 cm verbackenen Aggregate (tertiäre bzw. quarternäre Phasen).

Zur Vereinfachung werden die Abbrandproben im folgenden so benannt, wie unter "Kurz" in **Tab. 2.1.1.** dargestellt.

**Tab. 2.1.1.: Übersicht des Probenmaterials**

Proben	Kurz	Eigenschaften	Bemerkungen
Frischer Abbrand	Frisch I II	rot, sehr feinkörnig und homogen, nur Quarz und Gipskörner mit dem Auge differenzierbar	I: eine Probe direkt von der Südchemie AG, 2.7.1993, 5 kg II: eine zweite Probe von der GSF von einer frischen Halde, ca. 2 kg
10 Jahre abgelagerter Abbrand (2 kg)	10a	gelb bis rotbraun, inhomogen, grobkörnig, glasige Anteile, große Kiesel	von GSF, Probe von Oberfläche eines Haldenrestes, mit Tonmaterial vermengt und abgedeckt, wassergesättigt/durchströmt
40 Jahre abgelagerter Abbrand (2 kg)	40a	dunkelrot, homogen, wenig Grobkorn, Agglomerate	von GSF, aus Aufschüttung eines Bahndamms, 1 m Tiefe, schräge Böschung mit Bewuchs, wasserungesättigt.
60 Jahre abgelagerter Abbrand (2 kg)	60a	graugelb mit ziegelroten Partikeln, sehr grob und inhomogen, 5 - 8 cm große Kiesel, grau-schwarze Schlacke	von GSF, Probe aus Oberfläche eines Haldenrestes aus Heufeld, Lagerung in wasserungesättigter Zone
Filterkuchen (5 kg)	FK	rot, sehr feinkörnig und Homogen, agglomeriert ( $\varnothing$ ca. 3 cm), gelbe Ausblühungen	direkt von der Südchemie AG, 2.7.1993
Abbrand aus Safi/Marokko (50 g)	Safi	rotbraun, gelbe Partikel, oft agglomeriert	1998 von Haldenoberfläche in Marokko genommen, keine Information über Alter der Halde
Flotationspyrit aus Bor	Flotpy	graugrün, glitzernd, homogen,	von GSF, zuletzt verwendeter Pyrit

## 2.2. Charakterisierung des Probenmaterials

### 2.2.1. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Für die röntgenographische Phasenanalyse (XRD) stand ein Gerät der Firma Siemens vom Typ D5000 mit  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$ ), Sekundärmonochromator und Szintillationszähler zur Verfügung.

Zur Vermeidung von Eisen-Fluoreszenzstrahlung bei der Anregung durch Cu-Strahlung wurden zusätzlich Aufnahmen mit  $\text{MoK}_{\alpha 1,2}$  Strahlung ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 0.7093 \text{ \AA}$ ) an einem Siemens-Diffraktometer vom Typ D 5000 mit Drehanodengenerator aufgenommen. Zur Bestimmung und Verfeinerung von Gitterparametern stand das Programm FINAX [59] zur Verfügung.

Für eine quantitative Abschätzung der Phasengehalte der Hauptphasen wurden Spektren verschiedener Standardmischungen aufgenommen und mit den Spektren der Abbrandproben verglichen. Zusätzlich wurden dem frischen Abbrand definierte Mengen Pyrit (Flotationspyrit) zugemengt. Durch einen Vergleich mit den Spektren der reinen Abbrandproben sollte der Gehalt an Pyrit abgeschätzt werden.

**Tab. 2.2.1.:** Standardmischungen für eine quantitative Abschätzung der Phasengehalte in den Abbrandproben (in Gew. %)

Abbrand frisch	Hämatit (p.a. Merck)	Quarz (Riedel-de Haen, 18643)	Gips (natürl.)	Jarosit (synth.)	Pyrit
0	60	34	5	1	0
0	60	35	0	5	0
0	60	35	5	0	0
0	65	34	0	1	0
99.5	0	0	0	0	0.5
99	0	0	0	0	1
95	0	0	0	0	5

### 2.2.2. Mikroskopische Methoden

Die Abbrandproben wurden direkt als Streupräparate unter lichtoptischen und elektronenoptischen Mikroskopen betrachtet. Dazu wurden sie für die Elektronenmikroskopie mit einer ca. 20 nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft, um eine elektrisch leitende Oberfläche zu schaffen. Zur besseren Visualisierung der Kornverbände, des Gefüges und einer genaueren EDX-Analyse der Elementverteilung wurden Proben in Zweikomponentenharz eingebettet, mit bzw. ohne Wasser poliert und ebenfalls mit Kohlenstoff bedampft.

Für lichtoptische Untersuchungen diente ein Polarisationsmikroskop Orthoplan der Firma Leitz mit Auf- und Durchlichtmodus. Elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden hauptsächlich an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Phillips vom Typ SEM 505, ausgestattet mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX) zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse der Firma EDAX durchgeführt.

Für höhere Auflösung wurden bestimmte Proben zusätzlich an einem REM mit Feldemissionskathode der Firma Leo vom Typ DMS 982 Gemini mit einem EDX-System der Firma Oxford vom Typ LINK-ISIS 300 analysiert.

Am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) 200 FX der Firma Jeol wurden Elektronenbeugungsuntersuchungen und Analysen in Transmission durchgeführt. Auch hier stand ein EDX-System zur quali- und quantitativen Elementanalyse zur Verfügung.

### 2.2.3. Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung aller festen Proben wurde neben den EDX-Messungen am REM und TEM mit einer wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) SRS-303 der Firma Siemens und der zugehörigen Auswertesoftware SSQ-3000 bestimmt. Dazu wurden die Proben entweder als Pellets mit 5% Wachszusatz gepreßt oder, bei zu geringen Probenmengen, in 4µm Folienbechern gemessen. Dabei wurden  $93 \pm 5$  % der Probenmenge bestimmt. Die Festkörpermessungen wurden durch ICP Untersuchungen der nicht-silikatischen Phasen nach einem Königswasseraufschluß verifiziert.

Zusätzlich wurde an einer Probe des frischen und des 40-jährigen Abbrands der Gesamtkohlenstoffgehalt bestimmt. Da kein Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte, wurde diese Messung nicht weitergeführt.

Die chemischen Inventare aller Eluate und sonstiger flüssiger Proben wurden nach einer 0.45 µm Filtration und Ansäuern mit ca. 100 µl Salpetersäure suprapur pro 25 ml Probenflüssigkeit mit ICP-AES untersucht. Als Vergleichsproben wurden mehrere Blindproben bestehend aus zweifach deionisiertem Wasser nach der gleichen Prozedur präpariert und analysiert. Die Blindwerte lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Meßwerte.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyritanteils im Abbrand wurde eine Standardprozedur zum Entfernen aller Eisenoxidphasen außer Pyrit aus Sedimenten durch die Behandlung der Proben mit einer Citrathydrogenkarbonat-Dithionit-Lösung angewendet [60].

Herstellung der Citratbicarbonatlösung: 78 g Natriumcitrat ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und  
9.3 g Natriumhydrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )  
in 1 l zweifach deionisiertem Wasser auflösen.

Die getrocknete Probe des frischen Abbrands (0.25 g) wird mit 10 ml der Citrathydrogenkarbonatlösung in eine 50 ml Polypropylen-Flasche eingefüllt und in ein bei 75°C temperiertes Schüttelbad gestellt. Nach der Zugabe von 0.25 g Natriumdithionit als Reduktionsmittel verbleibt die Probe 10 min im Schüttelbad. Nach zwei Wiederholungen dieser Prozedur wird die Probe zentrifugiert, die Lösung dekantiert und der Rückstand zuerst mit 10 ml der Citrathydrogenkarbonatlösung gewaschen und anschließend mit 10 ml deionisiertem Wasser gespült. Die Lösungen werden zentrifugiert und dekantiert.

Der Phasenbestand des Rückstands wird danach röntgenographisch analysiert. Wenn keine eisenhaltigen Phasen außer Pyrit mehr detektiert werden, kann der Gehalt an Eisen im Rückstand dem Gehalt an Pyrit gleichgesetzt werden.

Der Gehalt an freier Schwefelsäure wurde ebenfalls bestimmt. Die Beschreibung folgt in Kapitel 2.4. Elutionsverfahren.

#### **2.2.4. Korngrößenverteilung (KGV), spezifische Oberfläche und Dichte**

Neben Siebanalysen der trockenen Proben wurde die Korngrößenverteilung mit Hilfe der Lasergranulometrie bestimmt. Für die Siebanalyse wurden 100g Probe für 1 Stunde bei Stufe 30-40 in einem Vibrator der Firma Retsch vom Typ 3D, 24837 in Edelstahlsieben nach DIN/ISO 3310/1 trocken gesiebt und anschließend ausgewogen. Die Meßdaten bildeten die Grundlage für die Berechnung der spezifischen Oberfläche. Unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln mit der Korngröße der Maschenweite des jeweiligen Siebs wurde eine mittlere spezifische Oberfläche aus der Korngrößenverteilung für die verschiedenen alten Abbrände berechnet. Die Maschenweite stellt einen Grenzwert dar, so daß die berechnete spezifische Oberfläche nicht die tatsächliche Verteilung widerspiegelt, sondern ebenfalls einen Grenzwert.

Für die lasergranulometrische Messung standen ein Master Sizer MS20 Lasergranulometer der Firma Malvern Instruments und ein Galai CIS-100 System, Version 1.0, 1993 zur Verfügung. Zusätzlich wurde die Korngröße in einem Sedimentationsmedium (SedisPers A-12, Fa. Micrometrics GmbH) nach einer 5 minütigen Ultraschallbehandlung gemessen.

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode mit einem 5-Multipoint Autosorb Automated Gas Sorption System von Quantachrom Corporation bestimmt. Es wurden jeweils ca. 0.5 g Probe zur Desorption 3 - 4 Stunden auf 150°C aufgeheizt und danach eine Monoschicht Stickstoff an die verfügbare Oberfläche adsorbiert. Die bei der Adsorption frei werdende Adsorptionsenergie wird gemessen und auf die Oberfläche umgerechnet. Die Auswertung geschah mit Autosorb Version 1.142 für Windows.

Zum Vergleich bzw. zur Überprüfung der Desorption bei 150°C wurden vergleichbare Proben für 4 Stunden auf 300°C aufgeheizt und anschließend in oben beschriebener Weise die Oberfläche bestimmt. Bei 300°C sollten evtl. adsorbierte Gase oder z.B. Sulfat vollständig desorbiert werden.

Die spezifische Dichte wurde mit Hilfe eines AccuPyc 1330 der Firma Micrometrics GmbH über 5 Meßzyklen bestimmt.

### **2.2.5. Thermische Analyse**

Das Verhalten des Abbrands bei Temperaturerhöhung bis 1300°C wurde in einer DSC/DTA und TG SSC/5200SII der Firma Seiko Instruments unter Verwendung eines mit  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gefüllten Platinreferenztiegels in Stickstoffatmosphäre untersucht. Dabei wurden Proben des 40 Jahre abgelagerten Abbrands, des frischen Abbrands und Proben der jeweiligen Elutionsrückstände (Elution siehe Kap. 3.3.5.) mit einer Rate von 10°/min von 40 °C bis 1300 °C in einem Platintiegel aufgeheizt und die Gewichtsänderung sowie die sich aus der unterschiedlichen Temperatur der Probe zum Referenztiegel ergebende Thermospannungsdifferenz gemessen. Die Thermospannungsdifferenz wird durch eine integrierte Software in Energieeinheiten umgerechnet. Eine vorher am leeren Platinproben Tiegel aufgenommene Grundlinie wurde von den gemessenen DTA-Kurven abgezogen.

Der Phasenbestand der temperaturbehandelten Proben wurde röntgenographisch untersucht.

### **2.2.6. Magnetische Eigenschaften, Mößbauer- und IR-Spektroskopie**

Die Messung der magnetischen Eigenschaften von frischem Abbrand wurden am Mineralogischen Institut der Universtät Marburg an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die Magnetisierung  $M$  in [emu/g] wurde zum einen bei 5 K als Funktion des Magnetfelds  $H$  (0 und 55 kG) und zum anderen bei einem Magnetfeld von 1 kG, 10 kG bzw. 30 kG als Funktion der Temperatur  $T$  in [K] gemessen. Die spezifische Suszeptibilität  $\chi_g$  in [emu/g] wurde bei konstantem Magnetfeld von  $H = 1, 10$  bzw. 30 kG als Funktion der Temperatur ( $1.8 \text{ K} \leq T \leq 330 \text{ K}$ ) bestimmt.

Zusätzlich wurden Hysteresekurven (Magnetisierung als Funktion der Feldstärke) von 5-10 mg frischem Abbrandmaterial und unterschiedlich behandelten Abbrandproben in  $\text{SiO}_2$ -Glaskapillaren an einem Alternating Gradient Magnetimeter (AGM) der Firma Princeton Measurements Corp. Model 2900 MicroMag<sup>TM</sup> aufgenommen und die Koerzitivkraft, die Sättigungsmagnetisierung und die Remanezmagnetisierung bestimmt. Aus Vergleichen mit synthetischem und natürlichem Magnetit und Hämatit wurde der Anteil an Magnetit in den untersuchten Proben berechnet.

Die Mößbauer-Spektroskopie Messungen wurden bei Raumtemperatur ebenfalls an der Universität Marburg unter Standardbedingungen durchgeführt.

Für die schwingungsspektroskopischen Messungen an Tabletten des frischen Abbrands mit KBr stand ein BRUKER IFS 48 bzw. 28 Zweistrahlenspektrometer (FTIR) mit einem Scannbereich von 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  und mit Stickstoff- bzw. Luftspülung zur Verfügung. Zur Interpretation der Spektren wurden Literaturwerte herangezogen und Standardspektren von Hämatit, Quarz, Gips, Pyrit und Jarosit aufgenommen und mit den Spektren der Abbrandproben verglichen. Dabei sollten Unterschiede im unbehandelten und ausgelaugten Abbrandmaterial festgestellt werden.

### 2.3. Separationsverfahren

Zur Anreicherung vor allem der schwermetallhaltenden Phasen in verschiedenen Fraktionen und deren Trennung von der Hauptphase Hämatit, wurden verschiedene Trennverfahren angewendet.

Als erstes wurden jeweils 100 g des frischen, 10, 40 und 60 Jahre abgelagerten Abbrands für 1 Stunde auf Stufe 30 - 40 trocken gesiebt (siehe 2.2.4.). Die chemische Zusammensetzung und der Phasengehalt der ausgewogenen Siebfraktionen wurden mit RFA und XRD untersucht.

Mit Hilfe eines isodynamischen Frantz-Separators sollte eine **Trennung von magnetischem und unmagnetischem Material** erreicht werden, indem die Schwerkraft als Gegenkraft zur magnetischen Anziehung verwendet wird (Neigung: 20°, Gefälle 25°, Permanentmagnet, [61]).

Aufgrund der starken Agglomeration wurde eine weitere Trennung in einer Tetra-Natriumdiphosphatlösung unter Verwendung von Ultraschallenergieeintrag zum Verhindern von Koagulation im Durchfluß durch eine Küvette mit Permanentmagneten durchgeführt [62]). Dabei sollten die magnetischen Partikel durch einen Permanentmagneten in der Küvette zurückgehalten werden. Der unmagnetische Anteil wird am Ausfluß der Küvette durch einen 3  $\mu\text{m}$  Filter aufgefangen. Auch der Trennerfolg der Magnetseparationen wurde durch XRD-Analysen der getrennten Fraktionen und zusätzlich durch Messungen der Hysteresekurve der Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds beurteilt (siehe Kap. 2.2.6. und 3.1.7.).

Aufgrund der stark unterschiedlichen Dichten der im Abbrand gefundenen Phasen (**Tab. 2.3.1.**) wurde das Material mittels einer Schwereflüssigkeit in einer **Dichtentrennung** separiert.

**Tab. 2.3.1.:** Theoretische Dichten der verschiedenen, im Abbrand gefundenen Phasen

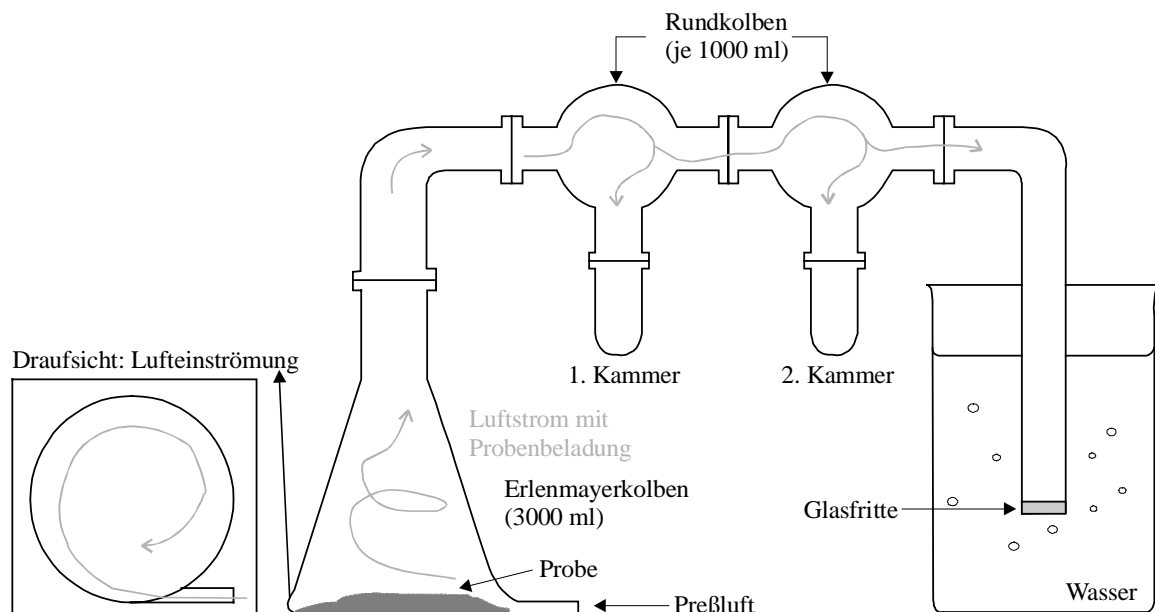
Mineral	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Mineral	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
Hämatit	5.2 - 5.3	Albit	2.67
Magnetit	5.2	Mikroclin	2.6
Pyrit	5.0 - 5.2	Quarz	2.65
Rutil	4.2 - 4.3	Gips	2.3
Jarosit	3.1 - 3.3	versch. Sulfathydrate	1.7 - 2.5
Gimmer	2.75 - 3.2	Polywolframatlösung	2.7

Es wurde zunächst festes Natriumpolywolframat  $\text{Na}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  in deionisiertem Wasser gelöst, bis eine Dichte der Lösung von  $\rho = 2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$  eingestellt war [63]. Danach wurde die Lösung in einen Scheidetrichter eingefüllt und 5 g Abbrand hinzugegeben. Um Agglomerate aufzutrennen wurde die Lösung mit Ultraschallenergie behandelt und danach eine Phasentrennung abgewartet. Nachdem sich die Lösung wieder aufgeklärt hatte, wurde die schwere Fraktion abgenommen, filtriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Der Anteil in der Schwebelösung wurde zentrifugiert und ebenfalls

gewaschen. Zusätzlich wurde noch ein geringer Anteil von der Oberfläche der Schwerelösung abgezogen.

Die verschiedenen Fraktionen wurden ausgewogen und ihre Phasenzusammensetzung röntgenographisch untersucht.

Eine weitere Trennung nach dem Prinzip des Windsichtens in einer Art Zyklon wurde mit Hilfe von Pressluft in der in **Abb. 2.3.1.** dargestellten Apparatur durchgeführt. Dabei wurden 3 verschiedene Fraktionen gewonnen und ebenfalls mit XRD auf ihren Phasengehalt untersucht. Zusätzlich wurde die spezifische Oberfläche mit der BET-Methode gemessen.



**Abb. 2.3.1.:** Zyklon für eine Trennung nach der Dichte im Luftstrom

## 2.4. Elutionsverfahren

Aus dem Elutionsverhalten der Abbrände können zum einen Rückschlüsse auf die Schadstoffquellen gezogen werden, zum anderen ermöglichen sie eine Quantifizierung des im wässrigen Milieu mobilisierbaren Inventars einschließlich der ökotoxischen Elemente. Verschiedene Elutionsverfahren sollen dabei die Bandbreite möglicher Szenarien in der Umwelt überspannen.

Die Bedingungen im wassergesättigten Haldenmilieu wurden simuliert und der pH-Wert bestimmt. Das hierzu angewendete Verfahren ist in der DIN Nr. 38 414 beschrieben und besteht darin, den pH-Wert in einem gerade wassergesättigten Schlamm zu messen [64]. Dazu wurden zum einen 5 g Abbrand mit 2 ml deionisiertem Wasser versetzt und der pH-Wert in dem sich bildenden Schlamm gemessen, zum anderen wurden 10 ml Abbrand frisch und 40a jeweils mit 5 und 10 ml Wasser vermengt und auch hier der pH-Wert im Schlamm gemessen.

Der Gehalt an freier Schwefelsäure in frischem Abbrand wurde über die Dampfdruckkurve von Schwefelsäure bestimmt [65]. Dazu wurden 12 g frischer Abbrand in 50 ml Wasser gegeben, die Lösung filtriert, bei 60 °C getrocknet und im Exikator abgekühlt. Anschließend wurde die



Wasseraufnahme der Schwefelsäure über die Gewichtszunahme des Trockenrückstands an Luft gemessen und über Eichkurven mit reiner Schwefelsäure deren Gehalt im frischen Abbrand bestimmt. Ein Fehler entsteht hier durch die Wasseraufnahme anderer, im Trockenrückstand vorhandener Phasen wie z.B. der Reaktion von Anhydrit zu Gips. Deshalb wurde als Vergleichswert jeweils aus dem sich in wässriger Lösung ergebenden pH-Wert die Konzentration an Säure bestimmt. Der tatsächliche Gehalt sollte zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen.

Zur ersten Orientierung in Bezug auf das Elutionsverhalten von Kiesabbrand wurde der so genannte DEV S4-Test [54] als derzeit vorgeschriebener Standardauslaugtest zur Beurteilung von Reststoffen angewendet und die Ergebnisse mit den Grenzwerten der Deponieklassen I und II verglichen [66]. Das Ergebnis des Tests beschreibt nach der Zielsetzung der Einheitsverfahren die Eluierbarkeit eines Reststoffs mit Wasser. Es werden 100 g Reststoff mit 1000 ml deionisiertem Wasser für 24 Stunden in einem 2000 ml Kunststoffbehälter über Kopf geschüttelt, die Lösung wird filtriert (S & S, 598/3 Blauband) und die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Elementkonzentrationen im Filtrat bestimmt.

In einem sequentiellen Extraktionsverfahren mit deionisiertem Wasser nach Ney [63] das man auch als einem kaskadenartig erweiterten S4-Test bezeichnen könnte, wurde das maximal in Wasser mobilisierbare Inventar von jeweils 100g frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand bestimmt. Dabei wurden die Proben mit je 200 ml Wasser (Oberfläche Feststoff/Volumen Flüssigkeit (O/V) =  $10^5 \text{ m}^{-1}$ ) für 30 Minuten über Kopf geschüttelt, die überstehende Lösung dekantiert und filtriert (S & S, 598/3 Blauband). Im so gewonnenen Eluat wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit gemessen sowie die Lösungsinventare mit ICP bestimmt. Dazu wurden jeweils 25 ml des unverdünnten Eluats mit einem  $0.45 \mu\text{m}$  Filter filtriert und mit  $100 \mu\text{l HNO}_3$  suprapur angesäuert.

Die Elutionsprozedur wurde bis zum Erreichen einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $< 0.5 \text{ mS/cm}$  im Eluat wiederholt.

Die während des Filterns aufgefangenen „Schwebstoffe“ wurden bei den Elutionen des frischen Abbrands in den Elutionsbehälter zurückgeführt. Bei den Elutionen der Probe 40a wurde der Filterrückstand abgezogen und seine chemische Zusammensetzung und der Phasenbestand analysiert. Zusätzlich wurden verschiedene Nachelutionen der gleichen Prozedur mit dem ausgelaugten Rückstand durchgeführt. Vor der ersten Nachelution wurde der Rückstand 40 Tage wassergesättigt gelagert. Der Einfluß von Ultraschallenergieeintrag auf das Elutionsverhalten des Rückstands wurde in zwei weiteren Nachelutionen untersucht.

50g trocken gelagerter Rückstand der Elution des frischen Abbrands wurde mit 100 ml einer wässrigen, schwefelsauren Lösung (pH 0 3) eluiert. Die Elutionslösungen wurden in der gleichen Weise analysiert, wie die übrigen Eluate.

Die gesamte Elutionsprozedur der als sequentielle Elution bezeichneten Verfahren sind in einem Fließschema im Anhang dargestellt (**Anhang A, Abb. A.1.**).

Leicht lösliche Sulfate wurden nach einer Prozedur von Jambor und Boyle (1962) durch sehr kurzes Lösen (30 - 60 s) von 100 g Abbrand in 200 ml deionisiertem Wasser eluiert, filtriert (S & S, 589/3 Blauband) und anschließend eingetrocknet [67]. Der Phasengehalt des Trockenrückstands wurde röntgenographisch und im REM analysiert.

In Anlehnung an die Prozedur von Obermann und Cremer [36] wurde frischer Abbrand in  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationsen auf pH 2 bis 4 bzw. 8 titriert.

Benutzt wurde ein DL67 Labortitrator der Firma Mettler-Toledo mit einem PC zur Datenerfassung. Es wurden jeweils ca. 100 mg frischen Abbrands in 50 ml zweifach deionisiertem Wasser suspendiert ( $\text{O/V} = 10^3 \text{ m}^{-1}$ ) und in einem Kunststoffbehälter ( $V = 110 \text{ ml}$ ) an den Titrator angebracht. Die Apparatur des Titrators ist so aufgebaut, daß eine pH-Meßkette, ein Propellerrührer und die Säurezuleitung in die Suspension eintauchen. Die pH-Meßkette wurde vor jeder Messung mit drei Pufferlösungen kalibriert.

Titriert wurde zum einen mit Schwefelsäure (0.05 mol/l) auf saure pH-Werte und mit NaOH (0.1 und 0.01 mol/l) auf pH 8. Nach dem Start der Messung wird durch Säure/Basezugabe der gewünschte pH-Wert eingestellt und immer wieder nachgeregelt, falls durch Reaktionen der Proben pH-Änderungen auftreten. Die Regelung der Säure-/Basenzugabe erfolgt mehrmals in der Sekunde, die Meßwerterfassung ist auf 300 Werte pro Versuch beschränkt. Deshalb wurden für die Messung bei pH 8 mit 0.01 N NaOH nach Ablauf eines 48 h Versuchs sofort ein neuer 48 h Versuch angeschlossen und so bis auf 573 h verlängert. Nach 573 h traten in 48 h keine Veränderungen des pH-Werts mehr auf und der Versuch wurde beendet.

Zur Bestimmung der Konzentrationen der eluierten Elemente mit ICP wurden die Lösungen unverdünnt filtriert ( $0.45 \mu\text{m}$ ) und mit  $100 \mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  suprapur zusätzlich angesäuert. Aus der verbrauchten Säure- bzw. Basenmenge wurde eine Säuren- bzw. Basenneutralisationskapazität ANC bzw. BNC zu den verschiedenen Versuchszeiten bestimmt und auf die Feststoffeinwaage bezogen [68].

$$\text{ANC /BNC [meq/g]} = V_{\text{s/b}} * c_{\text{säure/Base}} * Z_{\text{säure/Base}} * 1000 / V_{\text{e}} * c_{\text{Feststoff}}$$

wobei:  $V_{\text{s/b}}$  = Zutitriertes Volumen der Säure / Base [ml]

$c_{\text{säure/Base}}$  = Konzentration der Säure / Base [mol/l]

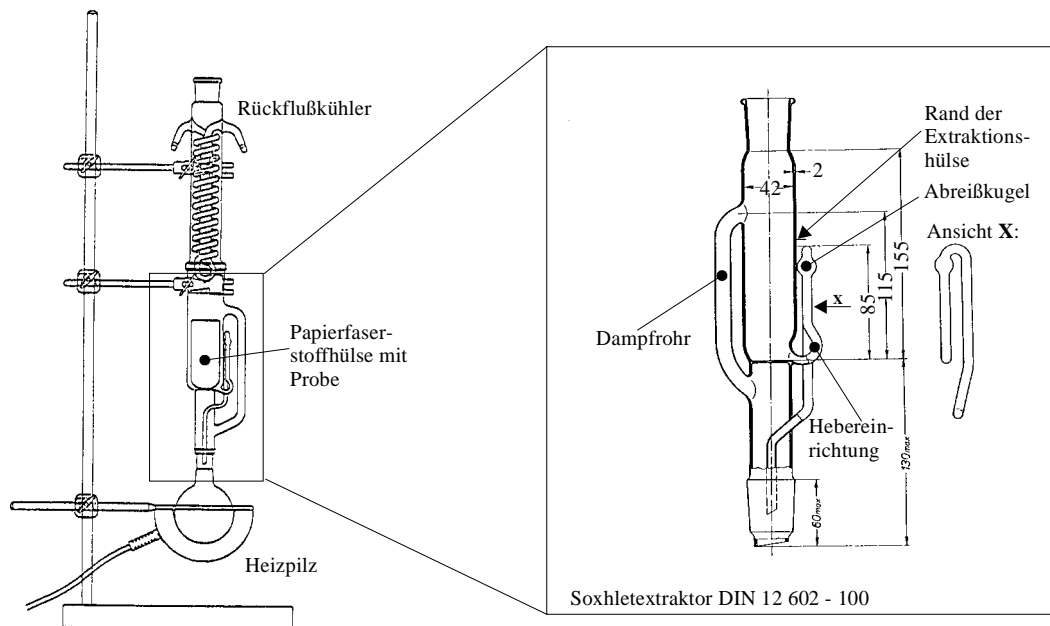
$Z_{\text{säure/Base}}$  = Normalität der Säure / Base [ $\text{mol}^{-1}$ ]

$V_{\text{e}}$  = Volumen der Lösung am Ende der Titration [ml]

$c_{\text{Feststoff}}$  = Konzentration des Feststoffs [g/l]

Um evtl. ablaufende Reaktionen während der Elution zu beschleunigen, wurden Versuche bei  $100^\circ\text{C}$  in einer Soxhlet-Apparatur nach DIN 12 602 (**Abb. 2.4.1.**, [69].) durchgeführt.

In einem Rundkolben wird Wasser verdampft und über den Soxhlet-Extraktor in einem Intensivkühler kondensiert. Von dort tropft es mit ca. 5 ml/min zurück in den Extraktor und damit auf eine Papierfaserstoffhülse (nach DIN 12 449) mit der Probe, die dadurch immer mit frischem Wasser in Kontakt steht. Bei Erreichen von 100 ml in der Extraktor-Probenkammer wird die gesamte Lösung über eine Hebereinrichtung in den Rundkolben zurückgeführt.



**Abb. 2.4.1.:** Schematische Darstellung einer Soxhletapparatur (alle Zahlenwerte in [mm])

Für die Versuche wurden jeweils 2 g frischer bzw. 40 Jahre abgelagerter Abbrand mit 250 ml zweifach deionisiertem Wasser in die Apparatur eingebracht und der pH-Wert über die Versuchsdauer von 6 Wochen verfolgt. Nach Versuchsende wurde die an eluierten Elementen angereicherte Lösung aus dem Rundkolben unverdünnt filtriert (0.45  $\mu\text{m}$  Filter) durch die Zugabe von 100  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  suprapur angesäuert und mit ICP analysiert. In den 6 Wochen Versuchsdauer wurden ca. 3025 Zyklen von jeweils ungefähr 20 min Dauer durchlaufen.

In hydrothermalen Autoklavenversuchen bei 200°C wurden ebenfalls die Reaktionsprodukte einer möglichen Hydrolyse der Abbrandproben und die Eluatgehalte in den Reaktionslösungen untersucht. Dazu wurden jeweils 10 g des frischen Abbrands mit 40 ml zweifach deionisiertem Wasser in einen verschließbaren Teflonbehälter von 55  $\text{cm}^3$  Fassungsvermögen gegeben und in einem Stahlautoklaven druckdicht verschlossen [70]. Das Wasser wurde heiß eingefüllt, um  $\text{CO}_2$  weitgehend auszuschließen. Bei dem sich ergebenden Füllungsgrad von 73 % stellt sich ein Gleichgewichtsdruck von 1.55 MPa entsprechend der Temperatur von 200 °C im Autoklaven ein [71].

Nach Reaktionszeiten von 14, 50, 160 und 250 Tagen wurden die Autoklaven unter Wasser abgeschreckt, geöffnet und die Reaktionslösung, sowie der Feststoff entnommen. Die Reaktionslösungen wurden gefiltert (S&S, 598/3 Blauband), der pH-Wert bestimmt und nach der üblichen Behandlung verdünnt oder unverdünnt zur Elementanalyse mittels ICP gegeben. Die Verdünnung ergab sich aus der unterschiedlichen Menge an Lösung, die nach Versuchsende noch im Autoklaven vorhanden war. Der Feststoff wurde mit zweifach deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Anschließend wurden XRD und REM Untersuchungen daran durchgeführt.

Zusätzlich wurden die säurelöslichen Anteile von 2 g frischem Abbrand durch Lösen in 70 ml konzentrierter Salzsäure (37 %) während 20 Tagen unter Rühren bestimmt. Nach dem Absetzen des festen Rückstands war die Lösung gelb und klar. Sie wurde in verschiedenen Verhältnissen von 1:10, 1:100 und 1:1000 verdünnt und durch Membranfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) in PE-Fläschchen zur ICP-Analyse

gegeben. Der feste Rückstand wurde mit zweifach deionisiertem Wasser gespült, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit XRD und am REM auf seinen Phasenbestand und seine chemische Zusammensetzung hin analysiert.

## 2.5. Sinterversuche

In Sinterversuchen, d.h. durch eine Temperaturbehandlung bei ca.  $\frac{2}{3}$  des Schmelzpunkts von Hämatit sollte zum einen ein Kornwachstum erreicht werden. Zum anderen können leichter flüchtige Substanzen aus dem Abbrand ausgetrieben, aufgefangen und charakterisiert werden.

Das Sintern ist ein wichtiger Verfahrensschritt der Pulvermetallurgie zur Herstellung dichter, fester Formkörper aus Pulvern. Dabei werden meist unter Schutzgas, wegen hoher Oxidationsneigung, bei Temperaturen oberhalb von  $\frac{2}{3}$  –  $\frac{3}{4}$  der wahren Schmelztemperatur Preßlinge aus Pulvern hergestellt. Das Resultat ist eine Steigerung der Dichte bei Verringerung des Volumens und der Porosität. Das wird erreicht durch ein anfängliches Teilchenwachstum über Sinterbrücken verbunden mit einer geringen Schrumpfung. Die ursprünglichen Korngrenzen bleiben zuerst erhalten. Im weiteren Verlauf der Sinterung entsteht ein zusammenhängendes Porenskelett, die ursprünglichen Korngrenzen verschwinden unter Ausbildung neuer, größerer Körner und der Preßling schwindet weiter. In der Endphase schrumpft der Körper weiter, die Poren werden gerundet und z.T. eliminiert. Offene Poren verschwinden weitgehend und es bleibt ein geschlossener Porenraum bzw. im Grenzfall eine vollständige Verdichtung. Dabei gilt als Regel, daß feine Pulver bei schwacher Pressung einer starken Schrumpfung unterliegen bzw. gröbere Pulver, stark gepreßt nur gering schrumpfen. Eine Temperaturerhöhung als auch die Verlängerung der Sinterzeit erhöhen die Verdichtung.

Insgesamt wurden drei verschiedene Sinterprogramme angewendet. Allen Verfahren gemeinsam ist die erste Verdichtung des Abbrandmaterials durch Druck. Dabei werden 5 - 8 Spatelspitzen frischen Abbrands mit unterschiedlichen Mengen NaCl  $\frac{1}{4}$  Stunde gemörsert und in ein Tablettenpreßwerkzeug der Firma Paul-Otto Weber, Maschinen-Apparatebau, Remshalden-Grunbach eingegeben (**Tab. 2.5.1.**). Das verschlossene Preßwerkzeug wird in die zugehörige Preßvorrichtung der gleichen Firma eingespannt und ein Druck von 20 bzw. 40 kN aufgebracht und für 1 - 5 min gehalten. Anschließend wird langsam entlastet und die fertige Tablette mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 2 - 3 mm kann entnommen werden. Z.T. zerbrachen die gepreßten Tabletten bei der Entnahme in zwei Hälften, sie wurden aber trotzdem für die Sinterversuche benutzt.

**Tab. 2.5.1.: Zusammensetzungen der Preßlinge**

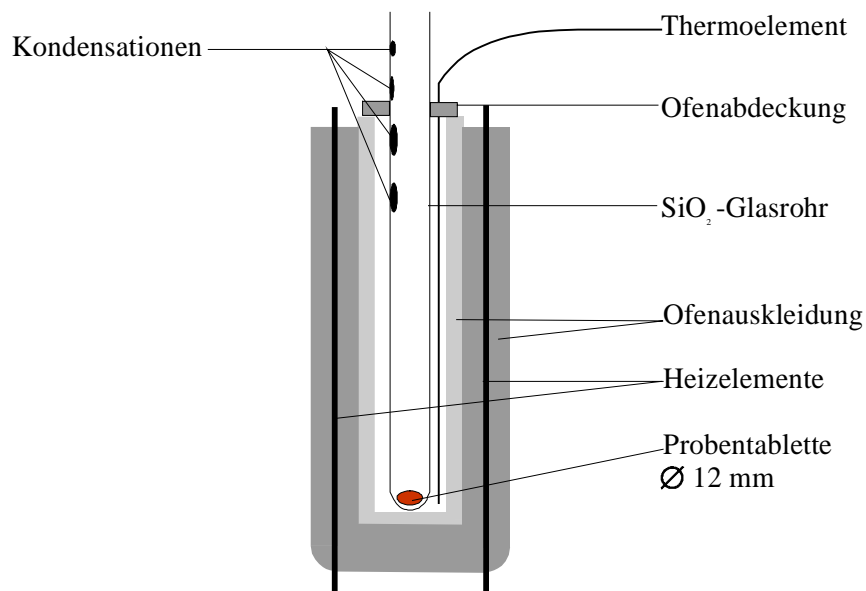
	% NaCl	Druck [kN]	Zeit [min]	Zustand
frisch20	-	20	0.5 - 1	ganz
frisch40	-	40	1	2 Hälften
frisch5%	5	20	1	ganz, 2 Hälften
frisch10%	10	20	1	2 Hälften
frisch15%	15	20	1	ganz

Die anschließenden Temperaturbehandlungen werden in drei Verfahren aufgeteilt.

1. Sintern der Tabletten aus frischem Abbrand ohne Sinterhilfsmittel für 2 - 4 Stunden bei 1000, 1100 und 1200 °C in Korundtiegel.
2. Sintern der Tabletten mit 5, 10 und 15 Gew. % NaCl als Sinterhilfsmittel für eine Woche bei 600, 700 und 800 °C in Korundtiegel.

Für Kiesabbrand kann man das System grob vereinfachen, indem man nur die Phase Hämatit und das Sinterhilfsmittel Halit betrachtet. Es gibt keine Verbindungsbildung zwischen Fe-O-Na-Cl sondern nur drei ternäre Stoffsysteme mit Verbindungsbildung. So agiert NaCl als Flüssigphase zur Erleichterung der Diffusion während der Sinterung und zum Lösen und Austreiben flüchtiger Phasen.

3. Sintern der Tabletten mit 5 und 10 Gew. % NaCl für eine Woche bei 800 °C in einem zum Ofenausgang offenen Glasrohr (Abb. 2.5.1.).



**Abb. 2.5.1.:** Versuchsaufbau zur Sinterung im Glasrohr im vertikalen Rohrofen

Die Verfahren 1 und 2 dienen zur Kornvergrößerung des Abbrandmaterials. Diese Kornvergrößerung soll eine spätere Trennung erleichtern, die vorher aufgrund der geringen Korngröße des Hämatits im Abbrand mit herkömmlichen Trennverfahren nicht möglich ist.

Die Tabletten werden jeweils bei Raumtemperatur in einen Ofen der Firma Naber-Industrieofenbau mit Euritherm-Steurelement gestellt und die Temperatur während 3 - 4 Stunden langsam auf die Sintertemperatur gebracht. Die Temperatur wurde zusätzlich mit einem Pt/Rh/Pt-Thermoelement der Firma LEMC kontrolliert und entsprechend nachgeregelt. Nach der jeweiligen Sinterzeit (siehe **Tab. 2.5.1.**) wurden die Tiegel aus dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt.

Die Phasenzusammensetzung und das Gefüge wurden vor und nach der Temperaturbehandlung mit XRD und am REM analysiert.

Im dritten Verfahren sollen flüchtige Phasen am kühleren Ende des Glasrohres aufgefangen und analysiert werden. Dazu werden die Tabletten in ein ca. 50 cm langes SiO<sub>2</sub>-Glasrohr gegeben. Das nach oben offene Rohr wird in einen vertikalen Pyrox-Rohrofen mit Gulon-West-2050-Steurelement

gestellt, so daß ca. 10 cm des Rohres aus der oberen Ofenöffnung herausragen. Die Temperatur wird in Höhe der Tabletten am Boden des Ofens ebenfalls mit Hilfe eines Pt/Rh/Pt-Thermoelements gemessen und dementsprechend geregelt (**Abb. 2.5.1.**).

Nach Einführen des Rohres wurde der Ofen in 4 Stunden auf 800 °C gebracht, die Temperatur eine Woche gehalten und das Glasrohr entnommen. Da die sich am kalten Ende absetzenden Phasen stark hygroskopisch reagieren wurde das Rohr sofort nach der Entnahme mit einem Gummistopfen verschlossen und im Trockenschrank bei 100 °C bis zur Analyse aufbewahrt.

Die Tabletten als auch die am Glasrohr abgesetzten Phasen wurden röntgenographisch, am REM und am Polarisationsmikroskop analysiert.

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Charakterisierung der Proben

In diesem Kapitel werden die unterschiedlich lang abgelagerten Abbrände mineralogisch, chemisch und physikalisch charakterisiert. Als Vergleichswerte dienen Literaturdaten und Analysen ähnlicher Abbrandmaterialien. Ein Probenplan befindet sich im **Anhang B (Abb. B.1.)**.

#### 3.1.1. Probenbeschaffenheit

Am Institut für Hydrologie der GSF in München wurden neben Lysimetertests und Untersuchungen der hydrologischen Verhältnisse in Kelheim auch die hydraulischen und strömungsmechanischen Kenngrößen in Tracerversuchen [72], die spezifischen Gewichte, die Wassergehalte und das Gesamtporenvolumen der verschieden lang abgelagerten und frischen Abbrandproben bestimmt bzw. berechnet. Sie sind in **Tabelle 3.1.1.** zusammengefaßt. Das Gesamtporenvolumen der verwendeten Lysimetersäulen wurde aus der Lagerungsdichte und der spezifischen Dichte der Abbrandproben [73] berechnet. Die spezifischen Gewichte wurden nach der Pyknometermethode [74] bestimmt.

**Tab. 3.1.1.: Physikalische und hydraulische Kenngrößen der Abbrandproben aus Kelheim [50]**

Probe	spez. Gewicht [g/cm <sup>3</sup> ]	Effektive Porosität [%]	Porenvolumen [%]	Wassergehalt [Gew. %]	Abstandsgeschwindigkeit [cm/s]	longitudinale Dispersivität $\alpha$ [cm]
frisch II	4.47	51	67	14	$2.79 \cdot 10^{-5}$	1.6
10a	2.63	35	51	23	$4.10 \cdot 10^{-5}$	1.1
40a	3.73	48	61	26	$3.07 \cdot 10^{-5}$	4.5
60a	2.79	40	65	39	$3.75 \cdot 10^{-4}$	13.7

Die Werte für das spezifische Gewicht bestätigen den makroskopischen Eindruck des Gefüges der Abbrandproben (siehe **Tab. 2.1.1.**). Der makroskopisch homogene, feinkörnige und sehr dichte, frische Abbrand hat ein größeres spezifisches Gewicht, als der 40 Jahre abgelagerte Abbrand und vor allem die sehr grobkörnig und inhomogen erscheinenden 10 und 60 Jahre abgelagerten Proben. Eine eigene Messung der spezifischen Dichte an einer Probe des frischen Abbrands (frisch II) ergab einen Wert von  $4.190 \text{ g/cm}^3$  mit einer Standardabweichung von  $0.001 \text{ g/cm}^3$ . Aus der Korngrößenverteilung wurde der Durchlässigkeitskennwert  $k_f [\text{ms}^{-1}]$  für die verschieden alten Kiesabbrände berechnet [75]. Frischer Abbrand hat die kleinste Durchlässigkeit mit  $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ , derjenige der Probe 40a liegt mit  $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  ebenfalls in diesem Bereich. Die Durchlässigkeitskennwerte für die Proben 10a und 60a liegen dagegen um 2 Größenordnungen darüber ( $3.0$  bzw.  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ). Damit liegt frischer und 40 jähriger Abbrand im Bereich "feinkörniger Sand" bis "schluffiger Sand" mit Durchlässigkeiten der Stufe "durchlässig" und die Proben 10a und 60a im Bereich "grobkörniger Sand" mit "starker" Durchlässigkeit [75]. Diese Ergebnisse entsprechen den in München bestimmten Werten der effektiven Porosität. Frischer Abbrand hat die größte Porosität und zeigt daher im Tracerversuch die geringste Abstandsgeschwindigkeit.

Bei Untersuchungen anderer Abbrände wurde der Durchlässigkeitskennwert  $k_f$  des verwendeten Abbrandmaterials mit  $5.3 \cdot 10^{-6}$  angegeben [36]. Damit liegt er niedriger, also im Bereich von "schluffigem Sand" bis "tonigem Schluff" [75].

Die longitudinale Dispersivität  $\alpha$  spiegelt die unterschiedliche Homogenität der Abbrandproben wieder. Frischer Abbrand ist makroskopisch homogen und zeigt geringe Werte für  $\alpha$ . Die etwas inhomogenere Probe 40a und vor allem die sehr inhomogene Probe 60a haben dagegen höhere Dispersivitäten. Der Wert der makroskopisch ebenso inhomogenen Probe 10a entspricht nicht dieser Tendenz.

Der Wassergehalt ist im frischen Abbrand aufgrund des thermischen Herstellungsprozesses sehr gering, nimmt aber mit zunehmender Ablagerungszeit auf 20 - 25 Gew. % bzw. auf fast 40 Gew. % im 60 Jahre abgelagerten Abbrand zu. Der überwiegende Anteil des Wassers ist an Mineraloberflächen adsorbiert und in Neubildungen enthalten. Vor allem in frischem Abbrand ist ein Teil durch die Bildung freier Schwefelsäure gebunden. (Kap. 2.4. und 3.3.2.).

### 3.1.2. Bestimmung des Phasenbestands

Jeweils ca. 10 g der pulverförmigen und z.T. inhomogenen Proben der verschiedenen Abbrände wurden bei 60°C getrocknet bzw. auch ohne vorherige Trocknung in einem Mörser homogenisiert und röntgenographisch untersucht. Teilweise wurden auch einzelne, im optischen Mikroskop aussortierte Partikel separat analysiert. Eine Übersicht der identifizierten Phasen ist in **Tab. 3.1.2.1.** dargestellt.

**Tab. 3.1.2.1.:** Phasenzusammensetzung des Probenmaterials mit Einteilung in primäre bis tertiäre Phasen nach [13], (siehe Kap. 1.3.)

Probe	Hauptphasen		Phasengehalt < 5 Gew. %	
	primär <sup>1)</sup>	sekundär <sup>2)</sup> tertiär <sup>3)</sup>	primär <sup>1)</sup>	sekundär <sup>2)</sup> tertiär <sup>3)</sup>
<b>frisch</b>	Hämatit, Quarz, Gips	Gips	Feldspat, Magnetit, Sphalerit, Rutil, Pyrit	Jarosit, Alunit (?)
<b>10a</b>	Quarz, Gips, Feldspat, Pyrit, glasige Kesselschlacke	Gips	Hämatit, Magnetit Glimmer	Alunit, Jarosit,
<b>40a</b>	Hämatit, Quarz, Gips	Gips	Feldspat, Magnetit, Rutil, Glimmer	Jarosit, Schwertmannit (?)
<b>60a</b>	Quarz, Gips, Feldspat, glasige Kesselschlacke	Gips	Hämatit, Magnetit, Pyrit, Rutil, Pyroxen (Augit)	Jarosit, Alunit
<b>Fk</b>	Hämatit, Quarz	Anhydrit, Bassanit	Feldspat, Magnetit	<i>Ferricopiapit</i> , "Se- Mineral"
<b>Safi</b>	Hämatit, Quarz, Gips, Magnetit	Gips	Feldspat, Sphalerit, Pyrit	Jarosit, Basaluminit (?)
<b>Flotpyr</b>	Pyrit, Sphalerit, Quarz, Gips	Gips	Markasit, Feldspat	Jarosit, Melanterit

1) zum Zeitpunkt der Ablagerung vorhanden, 2) Bildung während der Ablagerung, 3) Entstehung während der Lagerung der aus der Halde entnommenen Proben



Auffällig sind schwarz-graue, geblähte, schlackeartige Körner bzw. Agglomerate und der geringe Gehalt an Hämatit in den Proben 10a und 60a. Beide bestehen hauptsächlich aus Quarz und Gips (**Anhang B, Abb. B.2.3. und B.2.5.**). Das spiegelt das makroskopisch unterschiedliche Gefüge dieser beiden Proben mit großen Anteilen an Quarzkieseln und anderen sand- und kieselartigen Partikeln wieder (siehe **Tab. 2.1.1.**). Die schlackeartigen Partikel konnten in Einzelanalysen als röntgenamorphes SiO<sub>2</sub>-reiches Glas (wahrscheinlich Kesselschlacke) identifiziert werden. Da auch Sekundärmineralphasen der Verwitterung von Kiesabbränden, wie z.B. Jarosit, nachgewiesen wurden, scheint es sich um Abbrandreste zu handeln. Der Anteil an Kesselschlacke und an groben Kieseln bedeutet jedoch eine starke Vermischung mit Fremdstoffen. Die Eigenschaften dieser beiden Proben können deshalb nicht als charakteristisch für Kiesabbrandablagerungen gelten und sie werden für die späteren Elutionsuntersuchungen in Kapitel 3.3. nicht herangezogen.

Der frische Abbrand und 40a zeigen dagegen einen sehr ähnlichen Phasengehalt (**Anhang B, Abb. B.2.1. und B.2.4.**). Pyrit konnte dabei erst durch manuelles Auslesen gelber, metallisch glänzender Körner aus frischem Abbrand eindeutig identifiziert werden (**Anhang B, Abb. B.2.2.**). Auch der Nachweis von Magnetit gelang erst nach einer magnetischen Anreicherung. Amorphe Eisenoxidhydroxidkrusten und Überzüge, wie durch die Arbeitsgruppe in München beschrieben, wurden röntgenographisch nicht identifiziert [50, 51]. Vielmehr sind fast alle Partikel mit einer mehr oder weniger starken Schicht feiner Hämatitpartikel umgeben.

Durch den Vergleich mit verschiedenen Standardmischungen von Hämatit, Quarz, Gips und Jarosit bzw. Pyrit wurden die Mengenverhältnisse dieser primären bzw. sekundären Phasen röntgenographisch folgendermaßen abgeschätzt:

Frisch:	40a:
70 - 80 Gew. % Hämatit	60 - 70 Gew. % Hämatit
7 - 10 Gew. % Quarz	15 - 20 Gew. % Quarz
4 - 6 Gew. % Gips	4 - 6 Gew. % Gips
1 - 3 Gew. % Jarosit	2 - 4 Gew. % Jarosit
0.5 - 1 Gew. % Pyrit	kein Pyrit

Die quantitative Bestimmung des Pyritanteils durch Lösen in Citrat-Bikarbonat-Dithionit hatte keinen Erfolg (Methodenbeschreibung siehe Kap. 2.2.3.). Der Rückstand des Abbrands nach der Behandlung enthielt neben Quarz, Glimmer und Feldspäten auch Reste an Hämatit und Magnetit. Pyrit konnte röntgenographisch im Rückstand nicht nachgewiesen werden. Die Pyritkonzentration im Abbrand scheint für diese Methode zu gering zu sein.

Eine zum Vergleich untersuchte Abbrandprobe aus Safi/Marokko hat ungefähr die gleiche Phasenzusammensetzung wie Abbrand aus Kelheim. Es treten die gleichen Sekundärminerale Gips und Jarosit auf.

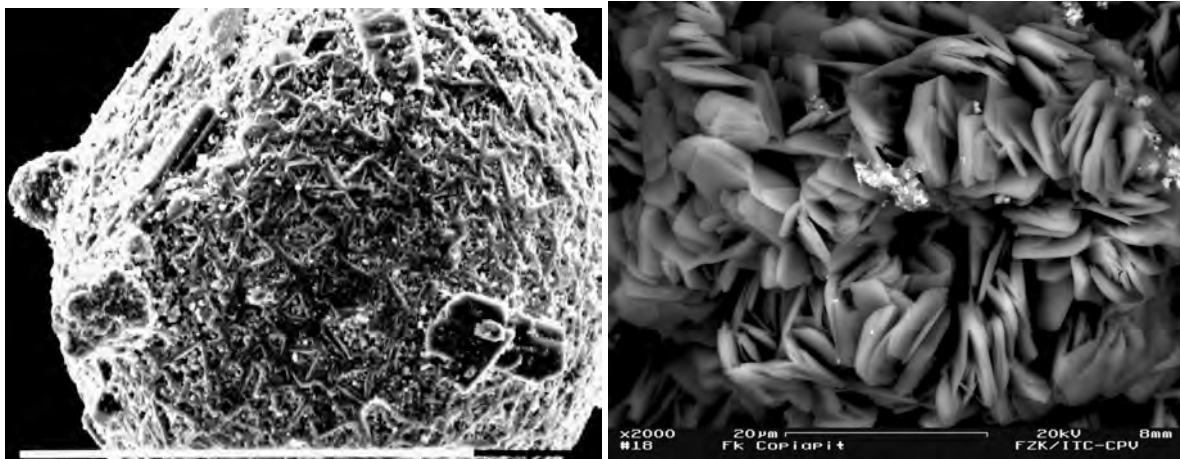
Die Gitterkonstanten des Hämatits des frischen Abbrands wurden verfeinert und zeigen keine Abweichungen von reinem Hämatit durch evtl. Einbau von z.B. Al in die Hämatitstruktur (**Anhang B, Tab. B.1.**).

Der in allen Proben in geringen Mengen enthaltene Jarosit sollte anhand von Gitterkonstantenverfeinerungen näher definiert werden. Aufgrund der wenigen vorhandenen Linien im

Röntgenpulverdiffraktogramm sind die Ergebnisse allerdings nicht eindeutig. Die errechneten Gitterkonstanten entsprechen aber dem eines Natrojarosits ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , siehe Kapitel 3.2.1.). Prozeßdurchläufer sind Quarz, Rutil, Glimmer, Feldspäte und der geringe Anteil an Pyrit im frischen Abbrand, der bei der Röstung nicht oxidiert wurde. Sowohl Quarz als auch Feldspäte sind im untersuchten Flotationspyrit nachweisbar.

Die Magnetitpartikel bestehen aus Kugeln- bzw. Hohlkugeln und haben dendritische Wachstumsformen auf der Oberfläche (**Abb. 3.1.2.1.**). Sie scheinen aus einer eutektische Schmelze aus 56.3 % FeS-43.8 % FeO bei 940°C und lokal niedrigem Sauerstoffpartialdruck gebildet worden zu sein.

Der Filterkuchen aus der Waschsäurefiltration der Südchemie AG Kelheim besteht ebenfalls hauptsächlich aus Hämatit, Quarz und viel Ca-Sulfat mit und ohne Wasser. Als Nebenphasen findet man Magnetit, Feldspat und Ferricopiapit ( $\text{Fe}_{4,67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20 \text{H}_2\text{O}$ ) [76]. Dieser bildet sich auf der Oberfläche der ca. 6 cm großen Filterkuchenstücke. Er wächst in gelb-grauen Ausblühungen plättchenförmig während der Lagerung und der damit verbundenen langsamen Trocknung als tertiäre Neubildung. Auf seiner Oberfläche sind kleinere Partikelagglomerate mit hohen Selengehalten nachweisbar (**Abb. 3.2.1.2.**). Sie scheinen über Kapillartransport auf die Oberfläche des neu gebildeten Ferricopiapits gelangt und als separate Phase kristallisiert zu sein.



**Abb. 3.1.2.1.:** SE-FE-REM-Aufnahme einer Magnetitkugel aus einer Probe des frischen Abbrands (Maßstabballen weiß 0.1 mm)

**Abb. 3.1.2.2.:** BSE-FE-REM-Aufnahme der Ferricopiapitplättchen mit Se-haltigen Partikelagglomeraten (heller) auf der Oberfläche des Filterkuchens

Die chemische Zusammensetzung der Plättchen wurde mit EDX bestimmt (**Tab. 3.1.2.2.**). Die Messwerte für Fe sind zu hoch. Das Fe/S-Verhältnis ist dadurch deutlich höher, als aus der Formel berechenbar (0.9 im Vergleich zu 0.8 aus der Formel [76]). Zusätzlich wird ein deutlich geringerer Sauerstoffgehalt gemessen, was aber in der Methode begründet liegt. Der Nachweis leichter Elemente ist in der EDX schwierig und bedarf besonderer Verfahren [77].

Die selenhaltige Phase konnte keinem Mineral eindeutig zugeordnet werden, da für die Analyse der Partikel aufgrund ihrer Größe immer Elektronen aus dem Ferricopiapit mit zum Ergebnis beitragen. Außerdem konnte sie röntgenographisch nicht identifiziert werden. Das XRD-Spektrum weist neben den Reflexen des Ferricopiapits nur Reflexe von Hämatit, Anhydrit und Bassanit auf (Reflexliste: **Anhang B, Tab. B.2.**).

**Tab. 3.1.2.2.:** Chemische Zusammensetzung des Oberflächenbelags der Filterkuchenstücke aus standardlosen EDX-Messungen und Literaturwerte für Ferricopiapit

Element	Ferricopiapit (exp.)		[76]	Se-Partikel	
	Gew. %	Mol. %	Mol. %	Gew. %	Mol. %
O	50.2	73.3	81.2	44 - 47	69 - 73
Si	-	-	-	3 - 12	3 - 11
S	19.1	13.9	10.6	6 - 7	5 - 6
Ca	-	-	-	1 - 3	0.5 - 2
Fe	30.7	12.8	8.2	20 - 36	9 - 16
Se	-	-	-	5 - 15	2 - 5

### 3.1.3. Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen der Abbrände, des Filterkuchens, eines Flotationspyrits aus Bor in Jugoslawien und verschiedener Siebfraktionen des frischen Abbrands wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an den festen Proben bestimmt (**Tab. 3.1.3.1.**).

Bei einer Messung des Gesamtkohlenstoffgehalts an frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand konnte in beiden Proben kein Kohlenstoff nachgewiesen werden.

**Tab. 3.1.3.1.:** Chemische Zusammensetzung der Abbrandproben und des Flotationspyrits aus RFA-Messungen (in Gew. %) mit Standardabweichung aus 3-4 Vergleichsmessungen ( $\pm$ )

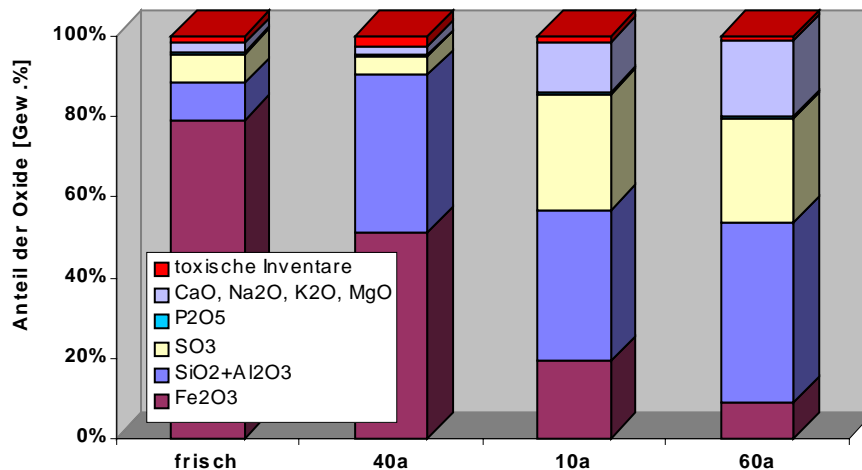
Haupt-Komponenten	Frisch I	Frisch II	10a	40a	60a	Fk	Flotpy
Fe	57 $\pm$ 1.4	55 $\pm$ 1.6	11.3	45.7 $\pm$ 0.8	5.7	30.6	26.1
O	33 $\pm$ 2	34 $\pm$ 3	44.9	35.8 $\pm$ 0.2	45.6	47	48.0
S	2.8 $\pm$ 0.1	3.2 $\pm$ 0.8	9.7	2.5 $\pm$ 0.2	9.56	4.77	23.2
Si	3.9 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.2	21.3	9 $\pm$ 2	18.8	3.66	1.05
Al	1.1 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.1	3.31	1.99 $\pm$ 0.07	6.4	0.25	0.38
Ca	0.68 $\pm$ 0.09	1.14 $\pm$ 0.09	6.22	1.3 $\pm$ 0.1	9.49	3.15	0.38
Na	0.36 $\pm$ 0.03	0.29 $\pm$ 0.05	0.23	n. n.	0.39	n.n.	n. best.
Mg	0.16 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.2	0.03	0.13 $\pm$ 0.01	0.71	0.07	0.22
K	0.306 $\pm$ 0.008	0.29 $\pm$ 0.03	1.31	0.6 $\pm$ 0.04	2.01	0.03	0.10
Mn	0.207 $\pm$ 0.003	0.3 $\pm$ 0.1	0.03	0.042 $\pm$ 0.003	0.04	0.14	0.045
Ti	0.14 $\pm$ 0	0.120 $\pm$ 0.005	0.24	0.10 $\pm$ 0.01	0.38	0.16	0.02
P	0.11 $\pm$ 0.007	0.089 $\pm$ 0.005	0.12	0.039 $\pm$ 0.002	0.07	0.01	0.023
C	n. best.	0	n. best.	0	n. best.	n. best.	n. best.

Schadstoff-Komponenten	Frisch I	Frisch II	10a	40a	60a	Fk	Flotpy
Zn	0.30±0.03	0.7±0.3	0.17	0.9±0.2	0.08	0.062	0.245
Cu	0.32±0.03	0.2±0.1	0.16	0.6±0.1	0.01	0.04	0.06
Pb	0.040±0.004	0.37±0.02	0.32	1.1±0.3	0.1	0.41	0.05
Co	0.040±0.005	0.07±0.05	n.n.	0.012±0.002	n.n.	n.n.	n. best.
Ni	0.019±0.009	0.010±0.005	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n. best.
As	0.020±0.003	0.041±0.005	0.03	0.100±0.004	0.02	0.02	0.02
Se	n.n.	0.01±0.05	n.n.	n.n.	n.n.	<b>7.27</b>	n. best.
Cr	0.010±0.001	0.011±0.005	0.007	n.n.	0.01	0.026	n. best.
Summe	0.75	1.41	0.69	2.71	0.22	7.83	0.375

- Frisch: Die Gehalte an F (< 0.2), Se, Ag, Cd, Sn, und Hg der Probe frisch I liegen unterhalb der Nachweisgrenze der RFA (< 0.007). In frisch II ist die Konzentration von Se mit 0.01 über der Nachweisgrenze, die anderen Elemente liegen auch hier darunter.
- 10a, 60a: Bei diesen beiden Proben liegen zusätzlich zu den oben genannten Elementen noch die Konzentrationen von Co, Ni und Se unterhalb der Nachweisgrenze.
- 40a: Die Konzentrationen der Elemente F, Na, Cr, Ni, Se, Ag, Cd und Hg liegen unterhalb der NWG. Sn ist mit 0.02 Gew. % nachweisbar.
- Fk: In dieser Probe liegen F, Na, Co, Ni, Ag und Cd unterhalb der NWG. Sn und Hg sind mit 0.01 bzw. 0.1 Gew. % nachweisbar.

In frischem Abbrand bzw. in der Probe 40a sind ca. 45.7 - 57 Gew.% Eisen enthalten, das hauptsächlich in Form von Hämatit vorliegt. Die mit Fremdstoffen vermischten Proben 10a und 60a dagegen enthalten nur 5.7 - 11.3 Gew. % Eisen und in der Summe ca. 25 Gew. % Silizium und Aluminium, die Gehalte an Kalzium und Kalium sind deutlich höher als in den Proben frisch und 40a. Der Gehalt an potentiell toxischen Inventaren liegt bei 10a und 60a zwischen 0.2 und 0.7 Gew.%, bei den Proben frisch und 40a etwas höher bei 0.7 - 2.7 Gew. % (**Abb. 3.1.3.1.**). Die meisten Schadstoffe enthält die Probe 40a. Bestimmte Elemente wie Na, Mg, Cr und Mn sind im Vergleich zu frischem Abbrand eindeutig abgereichert. Möglicherweise war der 40 Jahre abgelagerte Abbrand zum Zeitpunkt seiner Ablagerung chemisch/mineralogisch anders zusammengesetzt als frischer Abbrand.

Die chemische Analyse der Proben bestätigt die nach der röntgenographischen Phasenanalyse festgestellte Verunreinigung der Proben 10a und 60a mit silikatischen Schlacken und Quarz-Kiesel.



**Abb. 3.1.3.1.:** Hauptbestandteile der verschiedenen Abbrandproben frisch, 40a, 10a und 60a aus RFA-Messungen

Auffällig ist die hohe Konzentration von Selen im Filterkuchen. Selen wird beim Röstprozeß aufgrund seines hohen Dampfdrucks als  $\text{SeO}_2$  (Sublimation ab  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ) ausgetrieben und im Filtrerrückstand angereichert. Dieses Verhalten ist lange bekannt. Das Element Selen wurde sogar im Filtrerrückstand einer schwedischen Schwefelsäurefabrik im Jahre 1817 von Berzelius zum ersten Mal nachgewiesen [14]. Es handelt sich bei dem untersuchten Filtrerrückstand um Konzentrationen von ca. 7 Gew. %, die durchaus nutzbar sind.

Neben Se werden die Elemente Pb, Hg, Sn, Cr und Ca im Filterkuchen leicht angereichert. Hg und Sn sind nur im Filterkuchen mit RFA nachweisbar. Die Elemente Zn und Cu sind eindeutig abgereichert. Eine getrennte Aufbereitung des Filtrerrückstands vom übrigen Abbrand wäre sinnvoll. Leider werden aber im industriellen Prozeß alle Rückstände gemischt und als Gesamtreststoff Kiesabbrand deponiert. Im frischen Abbrand liegt die Selenkonzentration nur noch bei 0.01 Gew. %.

Der Rohstoff Flotationspyrit enthält nur geringe Schadstoffkonzentrationen. Das ist eine Folge der heute durchgeführten Reinigung des Pyriterzes am Ort der Gewinnung durch Flotation. Das hat dazu geführt, daß z.B. die Sachtleben Chemie AG in Duisburg die Röstung wiederaufgenommen hat und den Rückstand als Eisenerzkonzentrat als Zuschlagsstoff für die Zementindustrie, zur Blähtonherstellung oder als Schlackenbildner in der NE-Hüttenindustrie vermarkten kann. Sie beziehen sehr reine Flotationspyrite aus Finnland [78].

Zum Vergleich sind in **Tab. 3.1.3.2.** die in dieser Arbeit bestimmten Gehalte einiger Elemente im Kelheimer Abbrand und Literaturdaten aufgeführt [14, 16, 48]. Der Vergleich mit Abbränden aus der Röstung von Pyriten gesicherter Herkunft zeigt, daß in Kelheim eine Mischung verschiedenener Pyrite geröstet wurde. Leider ist die Herkunft der Pyrite vor 1960 nicht mehr zu klären. Ab 1960 wurden immer Mischungen von Pyrit aus Bor, Waldsassen und Meggen, später auch aus Rußland und Rumänien geröstet. Auszüge der chemischen Zusammensetzung dieser Pyrite und ihre Verwendung im Laufe der Jahre finden sich im **Anhang B (Tab. 3.1.-3.)**. Von der GSF in München [50] wird angegeben, daß während der 60 Jahre Deponierung, die für die Probenahme entscheidend sind, immer gleiche Pyritzusammensetzungen geröstet wurden. Die Herkunft dieser Information konnte jedoch nicht geklärt werden.

**Tab. 3.1.3.2.: Gehalte einiger Elemente in Kiesabbränden aus Kelheim und Literaturwerte**

<sup>1</sup>: Kiesabbrände aus Pyriten genannter Herkunft [48]; <sup>2</sup>: Durchschnittliche Gehalte in Kiesabbränden [14]; <sup>3</sup>: schwarze Abbrände von 1850 - 1948 [16]; <sup>4</sup>: rote Abbrände von 1948 - 1983 [16]

Gew. %	frisch	nach Römpp <sup>2</sup>	Waldsassen <sup>1</sup>	Meggen <sup>1</sup>	Bor (Jugosl.) <sup>1</sup>	Falun (Schweden) <sup>3</sup>	Falun (Schweden) <sup>4</sup>
Fe	55 - 58	54 - 58	53.1	58.1	56.7	56.7	60.8
Zn	0.3 - 1.1	2 - 3.5		0.04 - 1.2**	0.04 - 0.1**	1.76	0.75
Mn	0.2 - 0.4					0.2	0.1
Cu	0.1 - 0.4	0.8 - 1.5	0.75	0.04	0.74	0.37	0.15
S	1.8 - 4.2	2.5 - 4	1.1	1.3	1.0	2	0.5
Pb	0.04 - 0.39	0.3 - 0.7	0.05	0.18	Spuren	0.47	0.21
Gang-art*	ca. 10	6 - 10				11.1	6.0

in ppm:

Co	350 - 1500	300 - 1500				76	114
Ag	< 60	25 - 50				40	23
Au	< 30	0.5 - 1.5					n. best.
Ni						29	51
Cd	< 60	40 - 100				161	20
Tl	< 26	15 - 45					n. best.
P	920 - 1230					606	63

\*: Kieselsäure, Tonerde und Kalk

\*\* : Konzentrationen in Pyriten dieser Herkunft

Der Vergleich der Schadstoffgehalte in Kiesabbrand mit Grenzwerten verschiedener Richtwertsysteme für z.B. Klärschlamm oder kontaminierte Böden zeigt, daß alle Richtwerte z.B. nach Kloke [66] überschritten werden. Nach dem System der Holland Liste (Niederländischer Leitfaden zur Bodenbewertung und Sanierung, [66]) besteht eindeutig Sanierungsbedarf, da die Konzentrationen an Co, Cu, Zn, As und Pb im Abbrand den dritten Prüfwert C überschreiten (Prüfwerte überschritten: **fett** in **Tab. 3.1.3.3.**). Der Referenzwert B der Holland Liste gilt bei diesem Bewertungssystem als ein Prüfwert. Wenn die Konzentrationen an einem Element im Reststoff den Wert B überschreiten, sind genauere Untersuchungen vorgeschrieben. Bei Überschreiten des Prüfwerts C muß eine Sanierung durchgeführt werden.

**Tab. 3.1.3.3.:** Chemische Zusammensetzung von Abbrand, Abraummateriale des Braunkohletagebaus (verschiedene Sande), eines Basalts<sup>3</sup> und Grenzwerte der Holland- und Kloke-Liste [66]

In [mg/kg]	Abbrand frisch	Abbrand 40a	HT-MVS <sup>1</sup>	Abraum <sup>2</sup>	Basalt <sup>3</sup>	Kloke	Holland B	Holland C
Cr	50 - 150	n.n.	1000 - 1100	150 - 1030	700	<b>100</b>	250	800
Co	350 - 1500	120	n. best.	8 - 12	n. best.	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>300</b>
Ni	50 - 280	n.n.	200 - 400	14 - 44	200	<b>50</b>	<b>100</b>	500
Cu	1000 - 3500	6000	400 - 1800	8 - 22	500	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>500</b>
Zn	2700 - 11000	9000	1600-17000	36 - 68	400	<b>300</b>	<b>500</b>	<b>3000</b>
As	170 - 460	1000	n. best.	12 - 35	n. best.	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>50</b>
Pb	360 - 3900	11000	300 - 4000	8 - 24	300	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>600</b>

<sup>1</sup> Hochtemperatur-Müllverbrennungsschlacke, experimentell [79]

<sup>2</sup> Abraummateriale aus Braunkohletagebauen in Zwenkau und Garzweiler [80]

<sup>3</sup> Teichelberg, Oberpfalz berechnet aus [79]

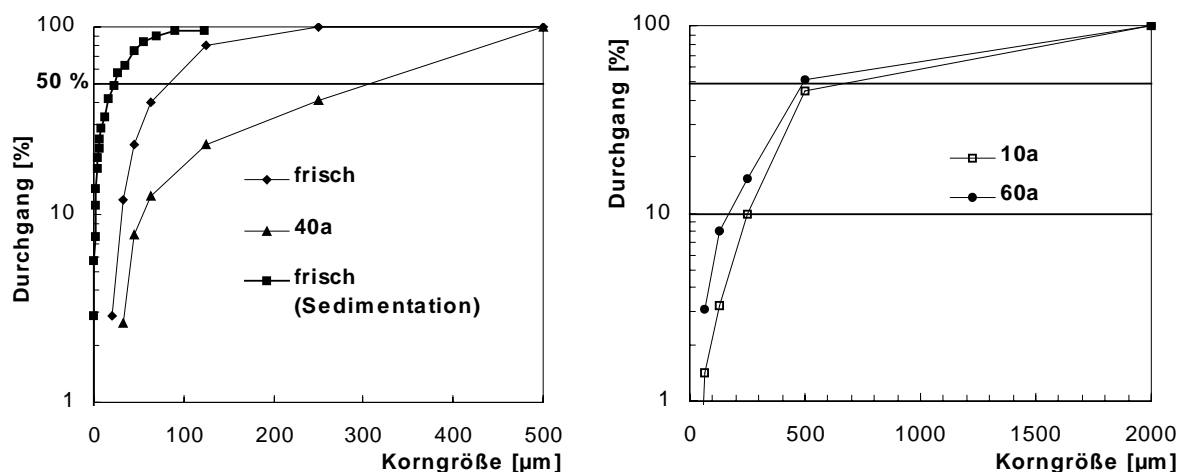
**fett:** Gehalte im frischen Abbrand über Grenzwert, **fett-kursiv:** auch Gehalte von 40a über Grenzwert

### 3.1.4. Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche

Zur Differenzierung einzelner Korngrößenfraktionen wurden alle Kelheimer Abbrandproben trocken gesiebt. Die einzelnen Fraktionen wurden ausgewogen und danach separat untersucht.

Die Korngrößenverteilung spiegelt die bereits festgestellten Unterschiede in Farbe und makroskopischem Gefüge der verschieden lang abgelagerten Abbrände wieder.

Nach den Siebanalysen besteht frischer Abbrand zu mehr als 50 % aus Teilchen unter 100 µm. Dieser Medianwert verschiebt sich in Richtung 300 µm bei der Probe 40a. Die Verteilung ist bei beiden Proben bis in sehr feinkörnige Bereiche hinein relativ breit (**Abb. 3.1.4.1.**).



**Abb. 3.1.4.1.:** Sieblinien der Abbrandproben frisch, 40a, 10a und 60a aus Trockensiebanalysen und Vergleich mit einer Sedimentationsanalyse des frischen Abbrands (Beschreibung siehe Kap. 2.2.4.)

Die 10 und 60 Jahre alten Ablagerungen sind gröber und haben einen geringen Anteil an Feinkorn. Für die Probe 10a liegt der Medianwert bei 500 µm, für die Probe 60a liegt er bei 700 µm. Da es sich bei

den groben Partikeln nicht nur um Agglomerate handelt, sondern z.B. um gewachsene Quarzkörner, ist das ein weiteres Indiz für Vermischung mit Fremdmaterial.

Nach der Korngrößenbestimmung von frischem Abbrand in einem Sedimentationsmedium und nach 5 Minuten Ultraschallenergieeintrag sind

ca.	90 % der Partikel	< 65 µm
ca.	50 % der Partikel	< 20 µm (Medianwert)
ca.	25 % der Partikel	< 5 µm
ca.	8 % der Partikel	< 1 µm.

Durch Ultraschallenergieeintrag werden Agglomerate getrennt und die Sieblinie wird steiler und zu kleineren Korngrößen verschoben (siehe **Abb. 3.1.4.1.**).

Rechenexempel: 90 % der Partikel des frischen Abbrands sind kugelförmig mit einem Durchmesser von 65 µm. Die spezifische Oberfläche berechnet sich zu 0.02 m<sup>2</sup>/g.

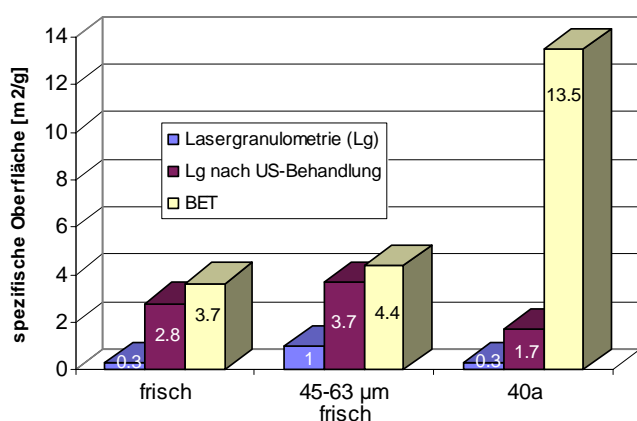
Wenn 50 % der Partikel eine Korngröße von 20 µm aufweisen, repräsentiert das eine spezifische Oberfläche von 0.04 m<sup>2</sup>/g.

Aus den Ergebnissen der Trockensiebung wurde die spezifische Oberfläche der verschiedenen Abbrandproben berechnet (Kap. 2.2.4.).

frisch:	1.9 * 10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> /g
40a:	1.3 * 10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> /g
10a:	4.2 * 10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> /g
60a:	4.5 * 10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> /g

Sie liegen weit unter den nach Literaturangaben für Hämatit zu erwartenden Wert von ca. 5 m<sup>2</sup>/g [81]. Die aus lasergranulometrischen Messungen und nach der BET-Methode ermittelten Werte entsprechen in ihrer Größenordnung den Literaturwerten (**Abb. 3.1.4.2.**).

Werden die Teilchen vor der lasergranulometrischen Messung durch Ultraschallenergieeintrag (15 min) dispergiert, ergibt sich eine größere spezifische Oberfläche.



Aus Trockensiebanalysen berechnete spezifische Oberfläche des frischen und des 40-jährigen Abbrands:

frisch:	0.0185 m <sup>2</sup> /g
40a:	0.0129 m <sup>2</sup> /g
45-63µm frisch:	0.0037 m <sup>2</sup> /g

**Abb. 3.1.4.2.:** Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit verschiedenen Methoden (US = nach Ultraschallenergieeintrag)

Die lasergranulometrisch bestimmte spezifische Oberfläche der Korngrößenfraktion 45 - 63 µm der Trockensiebung des frischen Abbrands zeigt sehr ähnliche Werte wie ungesiebter frischer Abbrand. Die leicht erhöhten Werte können darauf zurückgeführt werden, daß auf jeden Fall größere Partikel



durch den Siebvorgang entfernt wurden. Der Wert für die spezifische Oberfläche (Lg, BET) liegt aber auch hier deutlich über dem aus der Teilchengröße von 45 - 63 µm berechneten Betrag.

Die BET-Messungen der spezifischen Oberfläche des 40 Jahre abgelagerten Abbrands nach der Temperung bei 150°C und bei 300°C ergaben den gleichen Wert von 13.66 m<sup>2</sup>/g, eine Wiederholungsmessung (150°C Temperung) ergab eine spezifische Oberfläche von 13.14 m<sup>2</sup>/g (Versuchsbeschreibung siehe Kap. 2.2.4.). Damit ist sie deutlich größer als die Oberfläche von frischem Abbrand. Die spezifische Oberfläche, berechnet aus der lasergranulometrischen Bestimmung der Korngrößenverteilung ist kleiner als die des frischen Abbrands. Das bedeutet, die große Oberfläche des alten Materials wird durch eine größere Oberflächenrauigkeit der einzelnen Partikel und eine größere, offene Porosität ohne Verringerung der Korngröße verursacht. Diesen Effekt kann man auch bei der Untersuchung des Gefüges im Elektronenmikroskop beobachten. Die Oberflächen z.B. der Silikate des 40 Jahre abgelagerten Abbrands sind viel poröser und weisen viele Risse auf (siehe Kapitel 3.2.5). Gleichzeitig ist das feinporige Gefüge des Hämatits erhalten geblieben. Feinkörnige Neubildungen tragen zusätzlich zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bei.

Zur näheren Betrachtung der kleinen Partikel wurden Analysen des frischen Abbrands am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) unternommen. Die Aufnahmen bestätigen die Ergebnisse der Korngrößenmessungen und zeigen sowohl Partikel von ca. 1 µm und kleiner, als auch größere Körner und Agglomerate. Die kleinsten, in **Abbildung 3.1.5.6.** wenig transparenten, dunklen Partikel, sind als Hämatit bestimmt worden (Kap. 3.1.5).

#### **3.1.4.1. Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Siebfractionen**

Ungeachtet der oben beschriebenen Probleme wurde die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen mit RFA untersucht. Dabei konnten gegenüber der Konzentrationen in der Probe frisch II hauptsächlich Anreicherungen von Pb, K, Ti, Cr, Si sowie von As, Zn, P, Al, Mn und Cu in der Fraktion unter 20 µm beobachtet werden (siehe **Tab. 3.1.4.1.1. und 3.1.3.1.**). Abgereichert in dieser Fraktion ist dagegen Ca, Fe, Se und S. Im Fall des Ca beträgt die Abreicherung ca. 90 %. In den zugehörigen XRD-Analysen konnte kein Gips mehr nachgewiesen werden. Erst in den Fraktionen > 32 µm ist Gips wieder deutlich nachweisbar. Dementsprechend nehmen die S- und Ca-Gehalte mit der Korngröße zu (siehe **Anhang B, Abb. B.2.1.**). Der Schwefelgehalt ist in der Fraktion < 20 µm nur leicht abgereichert, was auf weiter(e) Schwefelquelle(n) neben Gips hinweist. Diese S-haltigen Phasen scheinen feinkörnig zu sein oder haften an der im Feinkornbereich großen Oberfläche der anderen Partikel.

Der Gehalt an Fe ist in allen Fraktionen fast gleich, aber etwas niedriger als der Gehalt der Summenprobe. Allerdings liegt der Unterschied innerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens. Die Konzentrationen der Elemente Na, Mg, Co und Sauerstoff sind in allen Fraktionen gleich der Konzentration in der ungesiebten Probe und werden hier nicht aufgeführt.

**Tab. 3.1.4.1.1.:** An- und Abreicherungen bestimmter Elemente in den Trockensiebfraktionen des frischen Abbrands im Vergleich zur ungesiebten Probe (AF+/-= An-/Abreicherungsfaktoren zwischen den Konzentrationen in der Gesamtprobe im Vergleich zu der Fraktion mit der maximalen Konzentration - **fett** und in der der Minimalkonzentration - unterstrichen)

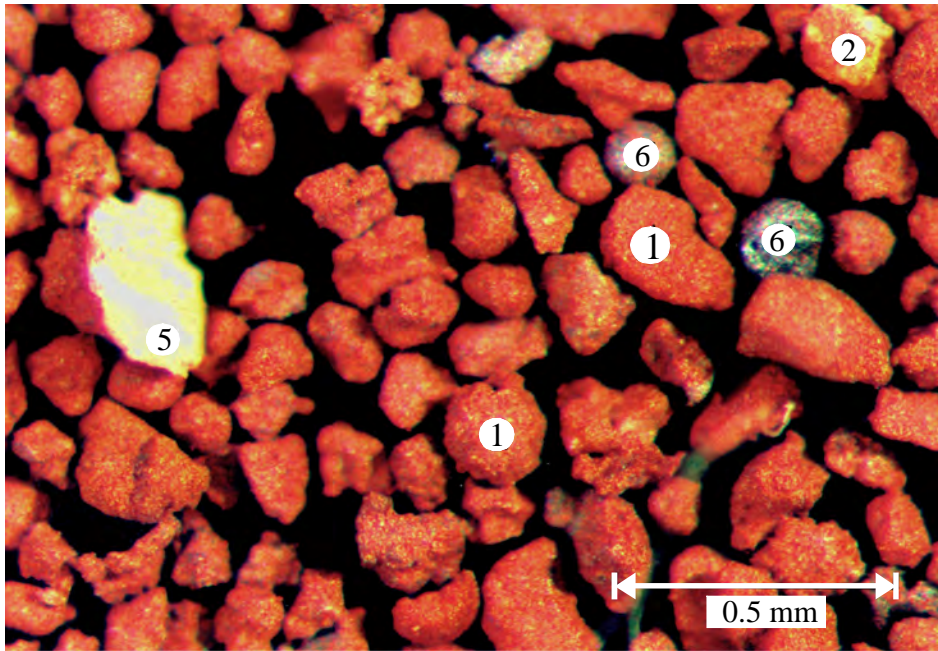
Element	> 125 µm	125 - 63 µm	63 - 45 µm	45 - 32µm	32 - 20 µm	< 20 µm	AF+	AF-
Al	1.0	<u>0.82</u>	0.97	1.0	1.13	<b>1.42</b>	1.3	0.8
Si	2.9	<u>2.0</u>	2.5	2.85	3.35	<b>4.26</b>	1.5	0.7
P	0.09	<u>0.07</u>	0.08	0.09	0.09	<b>0.12</b>	1.3	0.8
S	<b>4.1</b>	3.6	3.5	3.37	<u>3.13</u>	3.18	1.1	0.9
K	0.25	<u>0.20</u>	0.25	0.29	0.37	<b>0.53</b>	1.8	0.7
Ca	<b>1.5</b>	1.39	1.24	1.28	0.98	<u>0.14</u>	1.3	0.1
Ti	0.16	<u>0.10</u>	<u>0.10</u>	0.11	0.14	<b>0.21</b>	1.7	0.9
Cr	n.n.	<u>0.009</u>	0.010	<u>0.009</u>	0.013	<b>0.02</b>	1.5	0.8
Mn	0.21	<u>0.17</u>	0.18	0.21	0.24	<b>0.30</b>	1.1	0.6
Fe	53.5	54.7	54.3	<b>54.8</b>	54.1	<u>51.4</u>	1	0.6
Co	n.n.	0.03	0.03	n.n.	0.03	0.03	1	1
Cu	0.18	<u>0.16</u>	0.17	0.19	0.22	<b>0.27</b>	1.1	0.6
Zn	0.48	<u>0.42</u>	0.51	0.64	0.78	<b>0.98</b>	1.2	0.5
As	<u>0.03</u>	<u>0.03</u>	n.n.	0.04	0.05	<b>0.06</b>	1.4	0.6
Se	<b>0.009</b>	0.008	<u>0.004</u>	0.006	n.n.	<u>0.004</u>	1.7	0.7
Pb	0.34	<u>0.27</u>	0.30	0.38	0.53	<b>0.81</b>	2.2	0.7

Röntgenographisch konnten in den verschiedenen Trockensiebfraktionen keine Phasenreicherungen festgestellt werden. Ausnahme bildet dabei die Fraktion > 125 µm in der mehr Quarz als in den anderen Fraktionen und kein Jarosit enthalten ist.

Die Trockensiebfraktionen der 10, 40 und 60 Jahre abgelagerten Abbrände zeigen ebenfalls keine eindeutige Phasenverteilung nach Korngrößen. Die Anreicherung von Quarz in den größeren Fraktionen ist aber bei allen gegeben. Die Untersuchung der Feinfraktionen von < 32 µm und 32-45 µm der Probe 40a zeigte Anreicherungen der Elemente S, Ca, As und Pb um einen Faktor 2-3. Die Elemente Al, K, Cu, Zn und Mn sind leicht gegenüber der ungesiebten Probe angereichert (AF: 1.2-1.3). Abgereichert sind Fe und Si. Im Unterschied zum frischen Abbrand ist Gips bzw. Bassanit in der Feinfraktion nachweisbar, was auf sekundäre oder tertiäre Bildung von feinkörnigem Gips bzw. Bassanit während der Ablagerung oder bei der Trocknung hinweist.

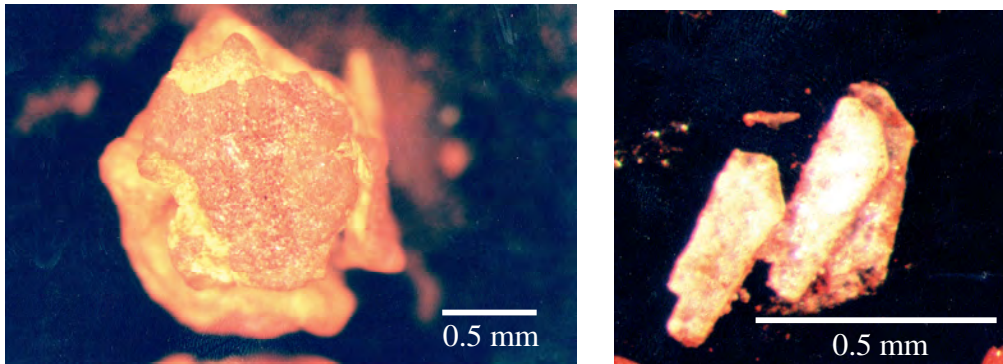
### 3.1.5. Mikroskopische Gefügeuntersuchungen

Zur Aufklärung des Gefüges und der Morphologie wurden Streupräparate und Anschliffe von frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand unter dem Stereomikroskop, im REM und im TEM betrachtet. Es konnten dabei folgende Partikel unterschieden werden:



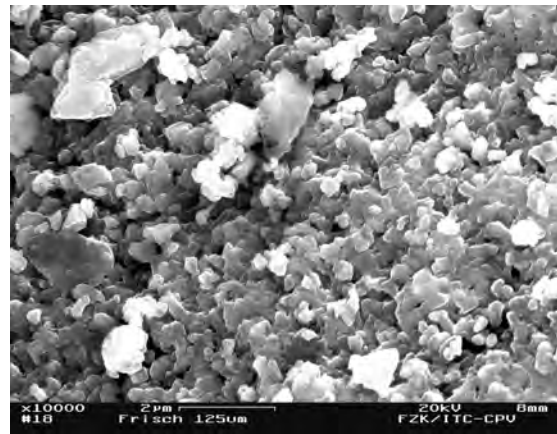
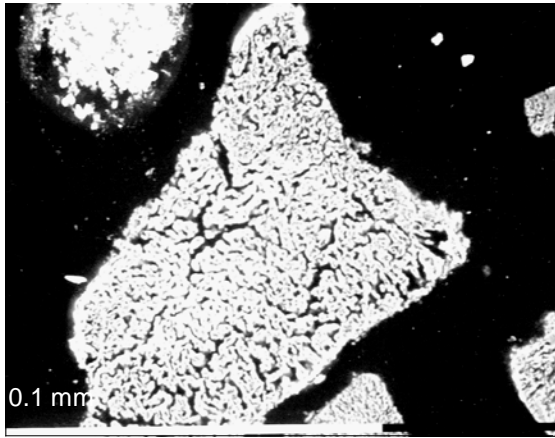
**Abb. 3.1.5.1.:** Übersichtsaufnahme des Gefüges von frischem Abbrand: 1) Hämatit, 2) Quarz, 5) Gips, 6) Magnetit

- 1) Rote Partikel bzw. Agglomerate unbestimmter Kornform und schwammartiger Struktur, die hauptsächlich aus **Hämatit** bestehen. Die Agglomerate enthalten aber auch **Quarz** und **Gips**. Ursache des Gefüges: Beim Röstvorgang wird Pyrit oxidiert, S entweicht als  $\text{SO}_2$ -Gas; zurück bleibt ein poröses Gefüge des oxidierten Eisens in Form von schwammartigen Hämatitagglomeraten (**Abb. 3.1.5.1.** und **3.1.5.3.**).
- 2) Grobe, fettglänzende **Quarzpartikel** deren Oberfläche mehr oder weniger stark mit kleineren **Hämatitpartikeln** belegt ist (Prozeßdurchläufer) (**Abb. 3.1.5.1.**)
- 3) Metallisch-glänzende, gelbliche **Pyritagglomerate** (ca. 1 mm), die bei Druckanwendung zerfallen. Die zerfallenen Einzelpartikel weisen glatte Kanten und Oberflächen auf und zeigen muscheligen Bruch, es gibt keine sichtbaren Oxidationsschichten auf den Oberflächen (Prozeßdurchläufer).
- 4) Orange verfärbte, aufgeplatzte bzw. geblähte **Gipskörner**, deren Oberfläche ebenfalls mit **Hämatit** belegt ist. Hierbei könnte es sich um primäre Gipspartikel handeln, die beim Röstprozeß nicht zersetzt wurden (**Abb. 3.1.5.2.**).
- 5) Feine, weiße **Gipsplättchen** ohne **Hämatitbelegung** die als Phasenneubildung während der Lagerung entstehen (**Abb. 3.1.5.1.** und **3.1.5.2.**).

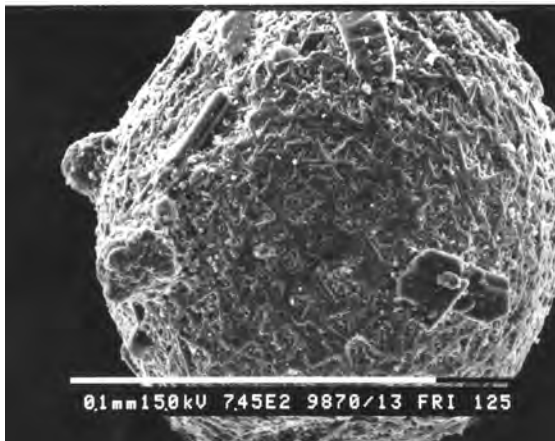


**Abb. 3.1.5.2.:** Zwei verschiedene Formen von Gips im frischen Abbrand, links: primärer Gips (siehe 4), rechts während der Lagerung neu gebildeter Gips, (siehe 5)

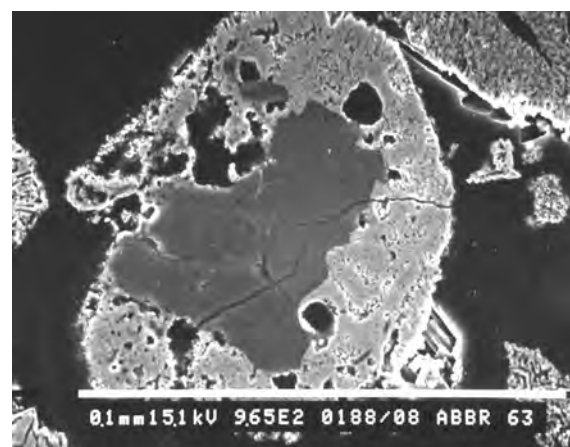
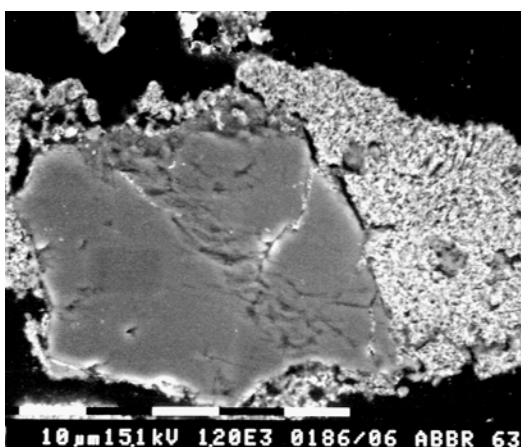
- 6) Grau-schwarze, metallisch glänzende, kugelförmige Partikel, z.T. auch Hohlkugeln die nach einer Magnettrennung als **Magnetit** identifiziert werden konnten. Sie haben einen Durchmesser von ca. 125  $\mu\text{m}$ . Die Oberflächen zeigen z.T. dendritische Wachstumsformen und sind ebenfalls häufig mit Hämatit belegt (**Abb. 3.1.5.4.**).  
Erklärungsansatz für das Gefüge: Die Reaktionen im Wirbelbett laufen scheinbar nicht homogen. Es treten Zonen höherer Temperatur und unterschiedlicher Eh-Bedingungen auf, was zur Teilaufschmelzung des Fe-Oxids bzw. eines eutektischen Gemisches aus Fe-O-S und zu keiner vollständigen Oxidation des Fe(II) aus dem Pyrit führt. Möglicherweise wird die Fe-O-S-Schmelze weiter oxidiert und S entweicht. Bei einer anschließenden Abschreckung erstarren Schmelztropfen kugelförmig.
- 7) Massive **Feldspatpartikel** von ca. 50  $\mu\text{m}$  Größe, die meist mit Hämatitschichten umgeben sind. Hämatitpartikel füllen auch Risse und Spalten der Körner, die keine Verwitterungserscheinungen zeigen (Prozeßdurchläufer). Röntgenographisch und durch EDX-Analysen ist eine Differenzierung in Na- und K- Feldspat möglich (**Abb. 3.1.5.5.** und **Tab. 3.1.5.1.**)
- 8) Verschiedene **Alumosilikate**, deren eindeutige Identifizierung wegen der geringen Gehalte nicht möglich ist. Allgemein enthalten diese Phasen geringe Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalimetallen und Schwermetalle wie Zn, Cu, Pb und auch As (**Abb. 3.1.5.5.** und **Tab. 3.1.5.2.**)



**Abb. 3.1.5.3.:** Gefüge der Hämatitpartikel im frischen Abbrand, **links:** REM-Aufnahmen eines Partikels mit schwammartiger Struktur im Anschliff, **rechts:** Übersicht der Oberfläche eines Hämatitpartikels im Streupräparats, die helleren Partikel bestehen aus Gips, Quarz und Alumosilikaten



**Abb. 3.1.5.4.:** **links:** REM-Aufnahmen einer Magnetitkugel mit dendritischen Wachstumsformen auf der Oberfläche im Streupräparat, **rechts:** im Anschliff: Magnetithohlkugel mit einem wesentlich weniger porösen Gefüge als der Hämatit in der Bildmitte (frischer Abbrand)



**Abb. 3.1.5.5.:** REM-Aufnahmen verschiedener Alumosilikate aus Proben des frischen Abbrands, **links:** Mg-Ca-Al-Silikat umgeben mit porösem Hämatit, **rechts:** Albitkorn umgeben von porösem Hämatit (chemische Zusammensetzungen aus EDX-Messungen, siehe **Tab. 3.1.5.1**)

**Tab. 3.1.5.1:** Chemische Zusammensetzung der in **Abb. 3.1.5.3.** dargestellten Alumosilikate aus standardlosen EDX-Messungen am REM

in Mol. %	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mg-Ca-Al-Silikat	-	41.4	4.1	46.5	-	7.3	0.8
"Feldspat" (Albit)	18.6	-	16.0	63.1	0.4	1.2	0.7
idealer Albit	12.5	-	12.5	75	-	-	-

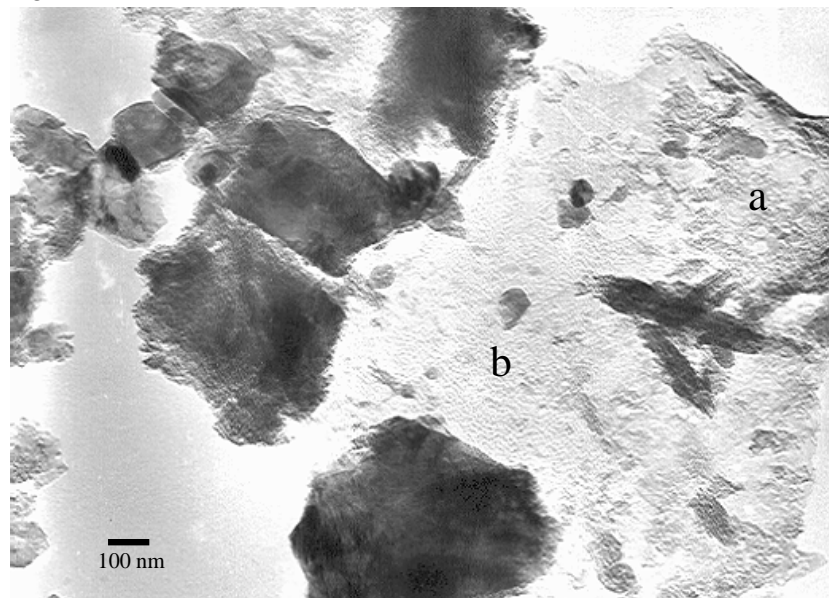
Eindeutige Schwermetallphasen konnten nicht differenziert werden. Schwermetalle wie Pb, Zn, Cu und As fanden sich immer in Verbindung mit Alumosilikaten und/oder S, Fe und häufig K (siehe **Tab. 3.1.5.2.**). Einmalig wurden jeweils ein Ba-Sulfid mit geringen Fe- und Mn-Gehalten und ein Zn-Fe-Sulfid nachgewiesen und analysiert (EDX Ba-S: 57.3 Mol. % S, 40.2 Mol. % Ba, 1.0 Mol. % Mn, 1.5 Mol. % Fe, EDX Fe-Zn-S: 46.2 Mol. % S, 12.8 Mol. % Fe, 41.0 Mol. % Zn).

**Tab. 3.1.5.2.:** Chemische Zusammensetzungen von schwermetallhaltigen Partikeln aus standardlosen EDX-Analysen

in Mol. %	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Korn a*	-	-	10.0	1.6	8.6	75.4	0.2	0.1	0.06	-	0.3	2.8	-	0.2	0.8
Korn b	68.1	-	0.3	7.2	20.4	0.2	0.8	-	-	-	0.1	0.5	-	2.4	-
Korn c	70.1	1.1	0.2	2.5	13.8	1.2	0.1	-	0.5	2.0	-	8.0	0.8	-	-
Korn d*	-	-	-	1.4	7.7	7.9	1.5	2.0	-	-	5.8	67.9	-	-	5.9

\* Analyse ohne Sauerstoff auf 100 % normiert

Im TEM zeigt sich, daß die Partikel bis in nm-Bereiche agglomeriert sind (**Abb. 3.1.5.5.**). Die dunklen, nicht transparenten Bereiche bestehen im Rahmen der Genauigkeit der EDX nur aus Fe und O, wohingegen die transparente Matrix unterschiedliche chemische Zusammensetzungen hat und die Fe-Oxidpartikel regelrecht einbettet.



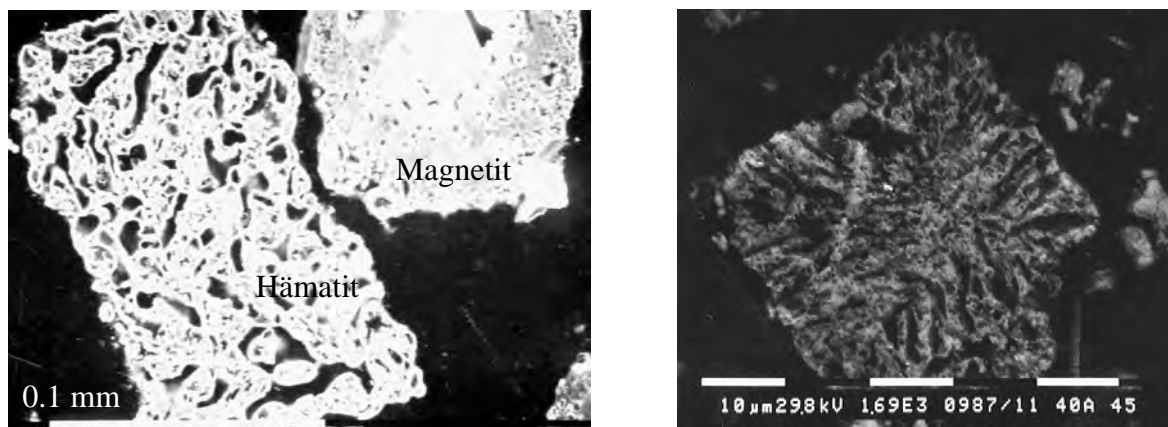
**Abb. 3.1.5.6.:** TEM-Aufnahme, Hellfeld, 200 kV, 50 000fach, Kornagglomerat des frischen Abbrands, dunkel: Hämatitpartikel, transparente Matrix siehe **Tab. 3.1.5.3.**

**Tab. 3.1.5.3.:** Chemische Zusammensetzung der transparenten Matrix in **Abb. 3.1.5.6.** aus standardlosen EDX-Messungen am TEM, \*möglicher Fehler durch Cu-Trägernetzchen

Mol %	Stelle a	Stelle b
Al	10.0	20.1
Si	12.4	26.8
Mg	0.9	2.8
K	1.2	2.5
Mn	0.6	0.6
Fe	40.5	17.2
Zn	1.2	0.7
Pb	Nicht bestimmt	2.5
S	2.3	5.0
Cu*	30.9	21.8

#### 40 Jahre abgelagerter Abbrand:

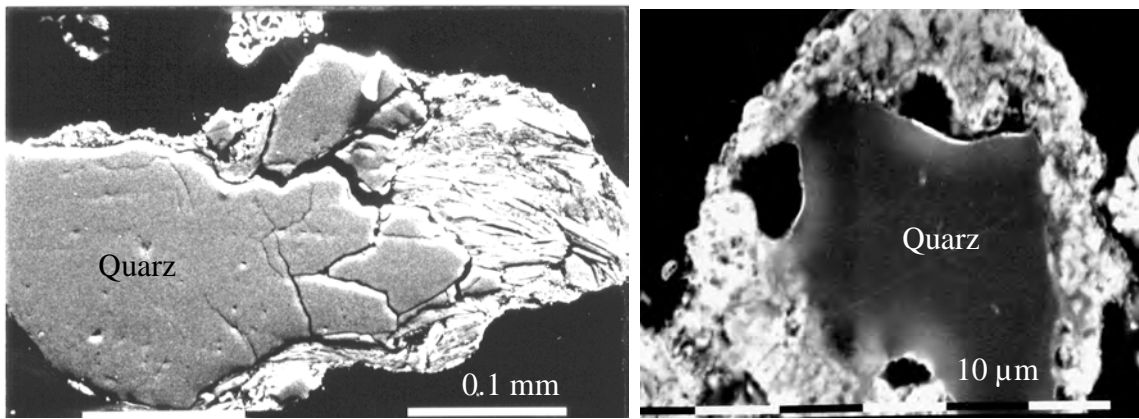
Der 40 Jahre abgelagerte Abbrand zeigt im Überblick ein ähnliches Gefüge wie frischer Abbrand. Die Hämatitpartikel weisen auch nach 40 Jahren Lagerung die schwammartige Struktur der Agglomerate auf und umgeben als Schicht einen Großteil der enthaltenen Partikel. Auch Magnetitkugeln sind nachweisbar (**Abb. 3.1.5.7.**).



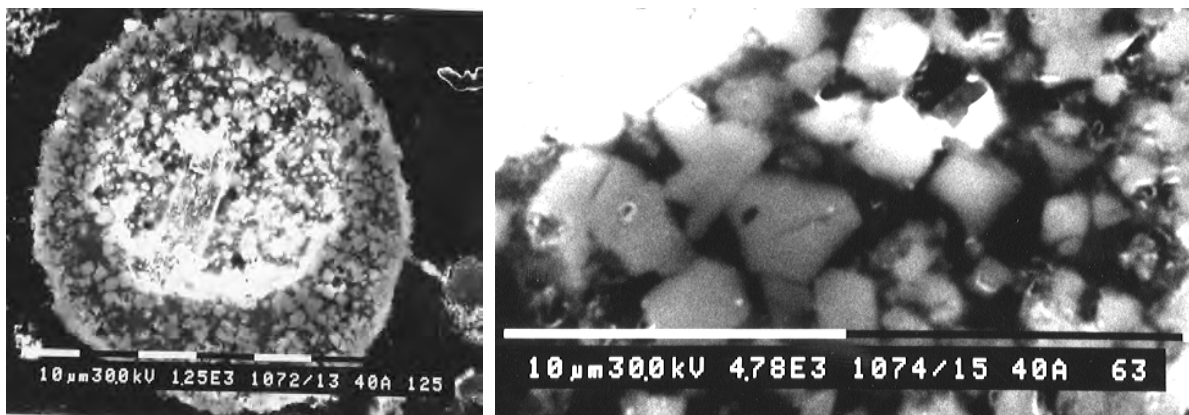
**Abb. 3.1.5.7.:** REM-Aufnahmen eines Anschliffs der Hämatit- und Magnetitpartikel im 40 Jahre abgelagerten Abbrand, **rechts:** Hämatitpartikel mit annähernd kubischer Form und radial nach außen verlaufenden Porenkanälen (siehe 1) Seite 38)

Feldspat, Quarz und andere aluminiumsilikatische Partikel zeigen dagegen starke Verwitterungsmerkmale. Sie sind zerfurcht, zerbrochen und mit Sekundärphasen verwachsen (möglicherweise K-Jarosit) wobei keine klaren Korngrenzen erkennbar sind (**Abb. 3.1.5.8.** und **Tab. 3.1.5.4.**).

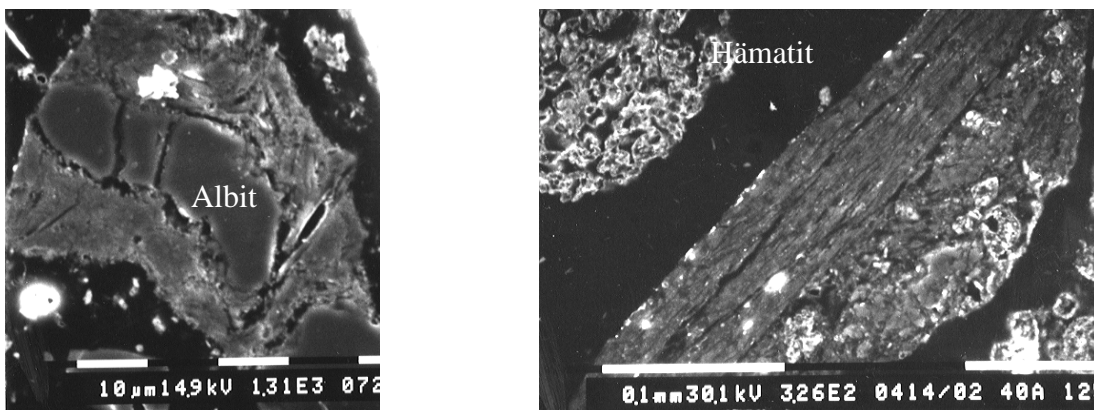
Idiomorphe Kristalle von 1-2 µm Größe, möglicherweise Jarosit, sind auf Magnetitoberflächen bzw. in den Porenräumen gewachsen (**Abb. 3.1.5.9.**). Die chemische Zusammensetzung aus EDX-Analysen ist nicht eindeutig, da umliegende Phasen mit zum Analyseergebnis beitragen (**Tab. 3.1.5.4.**). Die Kristallform spricht aber für Jarosit, da er aufgrund seiner trigonalen Struktur ähnlichen Habitus zeigt [83].



**Abb. 3.1.5.8.:** REM-Aufnahmen im Anschliff: **links:** zerbrochenes Quarzpartikel umgeben von lagigem "Mikroclin", **rechts:** Quarzkorn umgeben von einer Schicht mit "Jarosit-Zusammensetzung" ohne scharfe Phasengrenze (Verwitterungsschicht) (chem. Zusammensetzungen siehe **Tab. 3.1.5.4.**)



**Abb. 3.1.5.9.:** REM-Aufnahmen eines Anschliffs der Probe 40a, Magnetitkugel mit idiomorph gewachsenen (K,Cu)Fe-S-O-Körnern auf der Oberfläche und in den Porenräumen, chemische Zusammensetzung siehe **Tab. 3.1.5.4.**



**Abb. 3.1.5.10.:** REM-Aufnahmen eines Anschliffs der Probe 40a, **links:** Albitkorn mit Schichten aus Si-Al-Fe-S-K, **rechts:** lagiges Aluminiumsilikat, evtl. Mikroclin, der Bereich rechts des lagigen Kornes hat die gleiche chemische Zusammensetzung siehe **Tab. 3.1.5.4.**

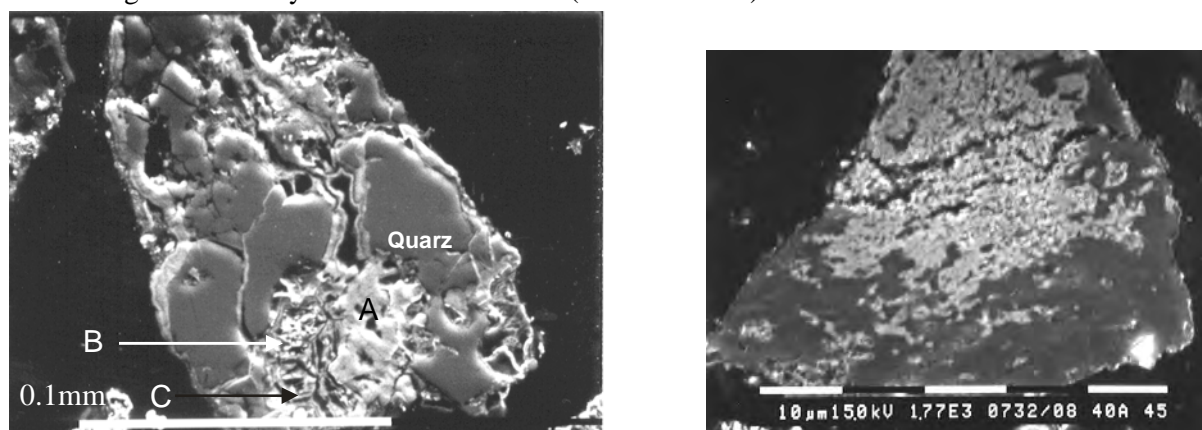
Albitpartikel sind umgeben von dicken Schichten aus Alumosilikaten mit geringen Mengen an Fe, K und S oder an Fe, Ti und S (**Abb. 3.1.5.10.**). Diese Schichten scheinen eine Folge der Reaktion mit der schwefelsäurehaltigen Porenlösung zu sein.



**Tab. 3.1.5.4.:** Chemische Zusammensetzung verschiedener Phasen in der Probe 40a aus standardlosen EDX-Analysen (\* hier nur qualitative Angabe)

in Mol. %	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO
Mikroklin (Abb. 3.1.5.8. li)		1.2	28.5	56.2		9.6	1.6	3.0	
Jarositschicht (Abb. 3.1.5.8. rechts)			5.9	10.3	25.5	2.4		55.9	
Jarosite (Abb. 3.1.5.9.)*			x	x	x	x		x	x
"Albit" (Abb. 3.1.5.10.)	22.0		14.7	63.3					
Schicht um Albit (Abb. 3.1.5.10.)			12.1	74.1	8.8	1.9		3.2	
lagiges Korn (Abb. 3.1.5.10. rechts)			20.1	67.4	2.3	5.0	1.8	3.5	

Stark verwitterte, skelettartige Kornreste mit Fe zu S Molverhältnissen von fast 1:1 bis ca. 30:1 verweisen auf ehemaligen Pyrit. Vorher im Pyrit enthaltene Schwermetalle wie z.B. Pb, Zn, Cu sind dabei auch nach 40 Jahren Lagerung noch in unmittelbarer Umgebung des nun verwitterten, d.h. fast vollständig oxidierten Pyritkornes nachweisbar (Abb. 3.1.5.11.).



**Abb. 3.1.5.11.:** REM-Aufnahmen im Anschliff, **links:** Agglomerat aus Quarz und skelettartig verwittertem Pyrit aus einer Probe des 40 Jahre abgelagerten Abbrands mit verschiedenen Fe:S-Verhältnissen und Gehalten an Pb, Zn und Cu, **rechts:** Quarzkorn mit (K,Cu)Fe-Sulfat, chemische Zusammensetzung siehe **Tab. 3.1.5.5.**

**Tab. 3.1.5.5.:** Chemische Zusammensetzung der verschieden stark oxidierten Pyrit- bzw. Fe-Sulfatkörner und der hellen Phase in **Abb. 3.1.5.11.** aus standardlosen EDX-Analysen

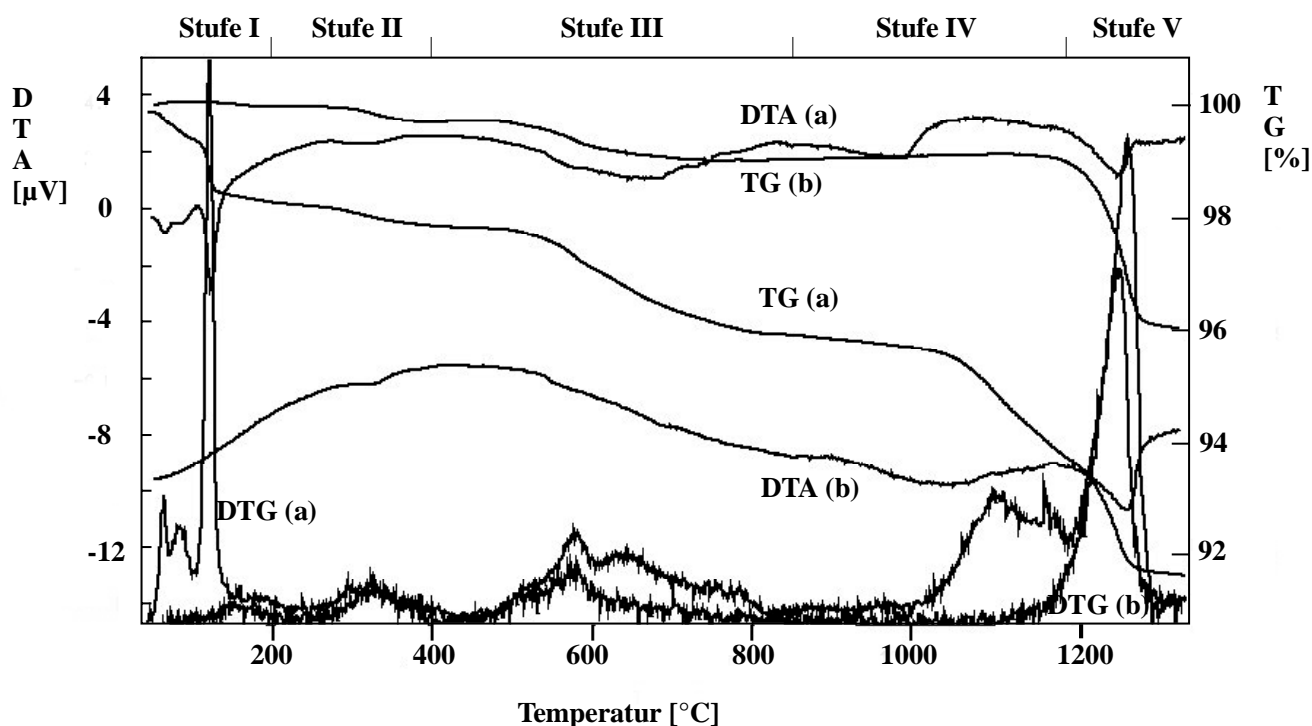
in Mol. %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	PbO	Fe : S-Verhältnis
Stelle A	-	4.9	4.7	-	75.1		15.4	-	32 : 1
Stelle B	-	3.2	13.2	-	71.2	2.0	6.0	4.4	11 : 1
Stelle C	-	5.5	59.6	0.6	26.5	2.3	1.2	4.2	1 : 1.1
helle Phase	4.4	17.0	39.2	1.4	34.3	3.8	-	-	1.7 : 1

### 3.1.6. Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten des Abbrands wurde aus zwei Gründen untersucht. Zum einen zur weiteren Charakterisierung und evtl. Quantifizierung der enthaltenen Phasen. Zum anderen ist das thermische Verhalten im Hinblick auf eine mögliche thermische Aufbereitung der Abbrände interessant. Die thermische Behandlung kann die Korngröße durch Sintern der einzelnen Partikel vergrößern, und es ist möglich, Schadstoffe durch Flüssigphasensinterung oder auch nur aufgrund des höheren Dampfdrucks bestimmter Phasen auszutreiben oder in der Schmelzphase anzureichern. Eine Kornvergrößerung könnte die Effektivität verschiedener Standardtrennverfahren erhöhen (siehe Kapitel 3.2.).

In DTA/TG-Messungen wurde der Wasser- und Gasverlust enthaltener Mineralphasen und die Reduktion des Hämatits verfolgt.

Die in den Thermoanalysen bestimmten Gewichtsverluste können in verschiedene Stufen unterteilt werden.



**Abb. 3.1.6.1.:** DTA/TG-Analysen einer Probe des frischen Abbrands (a) und einer Probe des Elutionsrückstands der sequentiellen Elution mit Wasser (b, siehe Kap. 3.3.), DTG: Ableitung der TG

**Tab. 3.1.6.1.: DTA/TG Analyseergebnisse der Proben frisch, 40a und der jeweiligen Elutionsrückstände (sequentielle Elution mit Wasser, Kap. 3.3.6.)**

	Stufe	I	II	III	IV	V	
frisch	T [°C]	116-120		282-324	535-696	1071-1176	1235-1284
	DTA	endoth.		endoth.	endoth.	-	endoth.
	$\Delta m$ [%]	0.9		0.28	1.9	1.96	2.01
Elutions- rückstand	T [°C]	-		293-365	526-623	-	1235-1284
	DTA	-		endoth.	-	-	endoth.
	$\Delta m$ [%]	-		0.27	0.71	-	2.90
40a	T [°C]	107-119	215-247	339-411	516-618	1054-1125	1212-1273
	DTA	endoth.	endoth.	endoth.	endoth.	endoth.	endoth.
	$\Delta m$ [%]	0.66	0.3	0.6	1.3	1.5	2.2
40a Elutions- rückstand	T [°C]	-	215-248	334-414	545-666	-	1220-1284
	DTA	-	Endoth.	endoth.	endoth.	-	endoth.
	$\Delta m$ [%]	-	0.32	0.41	1.16	-	2.2

In der **Stufe I** wird das in den Proben enthaltene Haftwasser ausgetrieben. Zusätzlich tritt ein scharfer, endothermer Peak verbunden mit einem differenzierten Gewichtsverlust bei ca. 116 - 120 auf. Das entspricht der Reaktion von Gips zu Bassanit. Aus dem Massenverlust errechnet sich ein Gipsgehalt von ca. 5.7 Gew. % im frischen Abbrand und 4.2 in der Probe 40a. In den Elutionsrückständen ist kein Gips mehr vorhanden; der Peak bei 116 - 120 °C in der DTA/TG tritt nicht auf.

Die Reaktionen in **Stufe II** können in 2 Abschnitte unterteilt werden. Ein Gewichtsverlust bei 215 - 250 °C tritt nur in den Proben 40a auf. Die Gewichtsverluste im zweiten Abschnitt liegen für frischen Abbrand bei 282-324 °C bzw. im Elutionsrückstand bei 293 - 365 °C. Die Reaktion liegt bei der Analyse der Probe 40a bei höheren Temperaturen. Da die Effekte jeweils in den Ausgangsproben als auch in den Elutionsrückständen nachweisbar sind, kann es sich nicht um die Umwandlung des Bassanits zu Anhydrit handeln. Der Gewichtsverlust im ersten Abschnitt kann durch die Freisetzung molekularen Wassers aus Jarosit bewirkt werden (25). Im zweiten Abschnitt wird Jarosit dehydroxyliert und deprotoniert (26). Möglicherweise enthält der im frischen Abbrand enthaltene Jarosit deutlich weniger molekular gebundenes Wasser in seiner Struktur. Wasser wurde evtl. erst während der 40 Jahre Lagerung aufgenommen. Zusätzlich tritt die Dehydroxilierung in der Probe des frischen Abbrands bei niedrigeren Temperaturen auf, als im Elutionsrückstand und in den Proben des alten Abbrands. Das kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß im frischen Abbrand Natrojarosit vorhanden ist, im alten Abbrand dagegen K-Jarosit. Natrojarosit dehydroxyliert bei niedrigeren Temperaturen K-Jarosit [83].

In der Literatur wurde ein Gewichtsverlust von ca. 7.2 % bei ca. 200 °C entsprechend der ersten Phase beschrieben [84]. Der für die Probe 40a gemessene Gewichtsverlust entspricht demnach einem Jarositgehalt von ca. 4.2 Gew. %, für den 40a-Elutionsrückstand ergibt sich ein Gehalt von 4.4 %. Bei einer Vergleichsmessung an synthetischem Jarosit konnte nur ein Gewichtsverlust von 1.6 % gemessen werden (bei 97 °C synthetisiert [42], **Anhang B, Abb. B.3.**). Die unterschiedlichen Ergebnisse zeigen, daß der Gehalt an molekularem Wasser in Jarositen als Funktion der Bildungsbedingungen schwankt. Die Reaktion kann also nicht zur Quantifizierung des Jarositgehalts im Abbrand herangezogen werden.

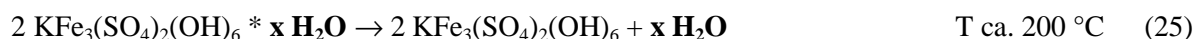
Die Berechnung des Jarositgehalts aus dem Gewichtsverlust entsprechend der Reaktion (26) in der zweiten Phase der **Stufe II** ergab folgende Gehalte:

frisch	: 2.6 % (2.9, 3.4)	40a	: 5.6 % (6.25, 7.2)
Elutionsrückstand	: 2.5 % (2.8, 3.3)	Elutionsrücksd.	: 3.8 % (4.3, 4.9)

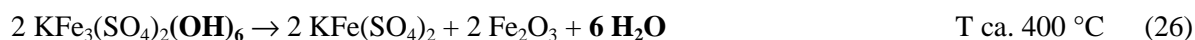
Die Werte in Klammern sind Gehalte die sich unter Verwendung der Vergleichsmessung des synthetischen Jarosits bzw. von Literaturdaten [84] ergeben. Dabei wurde für die Berechnung aus der Summenformel nur die Dehydroxylierungsreaktion betrachtet (26). Möglicherweise in der Struktur eingebautes  $\text{H}_3\text{O}^+$  (K-Position) wurde nicht berücksichtigt, so daß der berechnete Anteil an Jarosit wahrscheinlich etwas zu hoch liegt. Das gilt auch für die entsprechend der Literaturwerte und der Vergleichsmessung berechneten Gehalte. Ausserdem werden die Dehydratisierung und die Dehydroxylierung in den Ausgangsproben frisch und 40a durch Reaktionen anderer, wasserhaltiger Sulfate überlagert.

Den endothermen Peaks der **Stufe III** mit Gewichtsverlusten zwischen 516 und 666 °C können  $\text{SO}_3$ -Freisetzungen aus verschiedenen Sulfatphasen des Abbrandmaterials (Jarosit, Zn-, Al-, Mg- und Mn-Sulfate) zugeordnet werden. In den Elutionsrückständen beider Proben sind keine leicht löslichen Sulfate mehr vorhanden und die Desulfatisierung entspricht hauptsächlich der Reaktion des Jarosits (27).

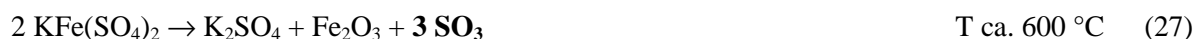
#### Reaktionen des Jarosits während der DTA/TG bis 1300 °C:



Gewichtsverlust: 7.2 Gew. % aus [84]



Gewichtsverlust: 10.8 % (aus Formel), 8.3 % aus [84], 9.6 % aus Vergleichsmessung (**Anhang B, Abb. B.3.**)



Gewichtsverlust: 44.9 % aus Formel, 25.6 % aus [84] und Vergleichsmessung (Vergleichsmessung (**Anhang B, Abb. B.3.**))

Die daraus berechneten Jarositgehalte liegen bei 1.6 Gew. % bzw. 2.8 Gew. % nach [84] und Vergleichsmessung für den Elutionsrückstand des frischen Abbrands. Der Rückstand der Probe 40a enthält demnach 2.6 Gew. % Jarosit (bzw. 4.5 Gew. %).

Die Gewichtsverluste in **Phase IV** entsprechen der Desulfatisierung des Anhydrits. Der sich daraus ergebende Gipsgehalt errechnet sich zu 4.5 Gew. % für frischen Abbrand und zu 2 Gew. % für die Probe 40a. Auch diese Reaktion ist in den Analysen der Elutionsrückstände nicht nachweisbar.

Der endotherme Peak der **Stufe V**, der in allen Proben auftritt, entspricht der Reduktion des Hämatits zu Magnetit mit einem theoretischen Gewichtsverlust von ca. 3.33 %.

**frisch:** gemessener Gewichtsverlust 2.0 %, entsprechender Hämatitgehalt: 60.4 Gew. %

**Elutionsrückstand:** Gewichtsverlust 2.9 %, zugehöriger Hämatitgehalt: 87 Gew. %

**40a:** Gewichtsverlust 1.9 %, entsprechender Hämatitgehalt: 58.3 Gew. %

**40a, Elutionsrückstand:** Gewichtsverlust 2.2 %, entsprechender Hämatitgehalt: 66.4 Gew. %

Diese Gehalte entsprechen gut der röntgenographisch bestimmten Phasenzusammensetzung bzw. liegen etwas darunter. Hämatit reagiert bei 1300 °C nicht vollständig zu Magnetit bzw. der entstehende Magnetit enthält, je nach Sauerstoffpartialdruck, einen Anteil  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [85].

In der DTA-Kurve der 40a-Proben ist bei 575 - 582 °C ein scharfer, endothermer Peak nachweisbar. Dabei könnte es sich um die displazive Tief-Hochquarzumwandlung bei 573 °C handeln. Diese Umwandlung ist nur beim alten Abbrand nachweisbar, da hier deutlich mehr Quarz vorhanden ist (Kap. 3.1.2., 3.1.9.). Weitere Umwandlungen z.B. in Cristobalit sind aufgrund der Überlagerungen bei höheren Temperaturen nicht differenzierbar.

Die XRD-Analysen nach den DTA/TG-Messungen zeigen je nach Abkühlprogramm unterschiedliche Ergebnisse. Die im Luftstrom gekühlten Proben Frisch, Elutionsrückstand und 40a-Elutionsrückstand bestehen röntgenographisch aus Hämatit, etwas Magnetit und Quarz. Die Analysen der alten Abbrandproben zeigen zusätzlich Cristobalit. Ca-, K-Sulfat- oder Oxidphasen, Jarosit und Feldspäte sind röntgenographisch nicht nachweisbar. Im Röntgendiffraktogramm der Probe 40a, die im Stickstoffstrom abgekühlt wurde, sind Magnetit, etwas Hämatit, etwas Quarz und Cristobalit nachweisbar.

### 3.1.7. Magnetische Eigenschaften

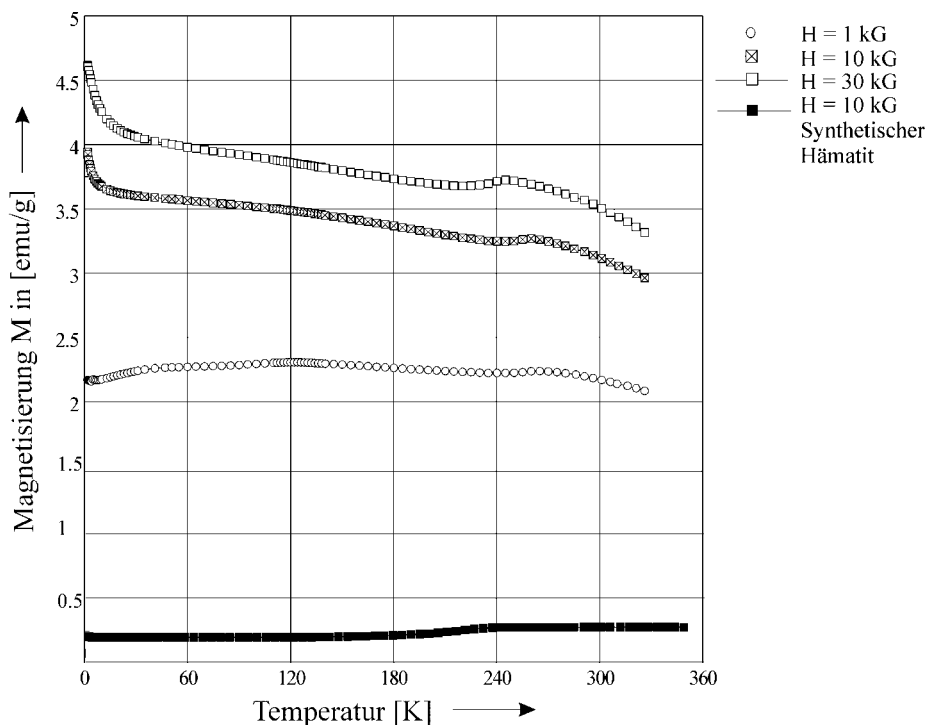
Bei Voruntersuchungen wurde festgestellt, daß ein Großteil des frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbrands von Magneten angezogen wird und sich die Partikel beim Suspendieren in Wasser entlang der Feldlinien um den Magnetührfisch ausrichten. Dabei konnte Magnetit angereichert und identifiziert werden (siehe Kapitel 3.1.2. und 3.1.5.).

Die Hämatitpartikel reagieren ebenfalls magnetisch, d.h. auch sie richten sich entlang der Feldlinien aus. Nach Temperaturbehandlungen von einer Woche bei 800 und 1000°C und DTA-Analysen bis 1300 °C (10°/min) ist dieser Effekt nicht mehr nachweisbar.

In der Literatur gibt es viele Veröffentlichungen über die magnetischen Eigenschaften von Hämatit, die zum Teil kontrovers sind. Svoboda schreibt: "Hematite is a much studied and little understood material." und diskutiert ausführlich verschiedene Untersuchungen [61]. Demnach ist idealer Hämatit antiferromagnetisch und zeigt nur eine geringe Magnetisierbarkeit (ca. 0.5 % der von Magnetit). Der Magnetismus resultiert dabei nicht, wie früher vermutet, aus geringen Verunreinigungen mit Magnetit, sondern ist eine Materialeigenschaft des Hämatits selbst. Die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind innerhalb jeder Ebene senkrecht zur c-Achse (111) parallel, d.h. ferromagnetisch und zwischen den Ebenen antiferromagnetisch gekoppelt, so daß sich entlang der c-Achse Paare mit antiparallelem Spin bilden. Diese antiferromagnetische Spin-Anordnung ist nicht ganz perfekt. Oberhalb von -10°C sind die Spins leicht zur den c-Ebenen verkantet (0.1°) und Hämatit zeigt so z.B. bei Raumtemperatur eine leichte, spontane Magnetisierung von 0.4  $\text{Am}^2/\text{kg}$  in der c-Ebene und senkrecht zur Spin-Achse. Unterhalb -10°C ändert sich das Vorzeichen der magnetkristallinen Anisotropie und die Spins orientieren sich so, daß die c-Achse gleich der Spin-Achse ist. Die Spins sind also dann parallel oder antiparallel der c-Achse ausgerichtet. Dabei gibt es keine Verkantung und so auch keine resultierende Magnetisierung. Unterhalb dieser Temperatur ist Hämatit ein perfekter Antiferromagnet [86, 87]. Der Umwandlungspunkt ist nach F.J. Morin benannt, der diese Transformation entdeckt und genau beschrieben hat [88]. Entsprechend der Probenpräparation, Verunreinigungen, Korngrößen und anderer Variablen ändern sich die magnetischen Eigenschaften von Hämatit stark [89 - 94]. Verschiedene Substitutionen, wie z.B. durch Al, Si oder Mn als auch geringe Korngrößen ändern die

magnetische Struktur des Hämatits und verschieben die Lage der Morin-Temperatur zu tieferen Temperaturen bzw. blockieren z.T. die Umwandlung in die antiferromagnetische Phase [95 - 98].

Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes an frischen Abbrandproben zeigen den magnetischen Charakter des Hämatits und die magnetische Verunreinigung der frischen Abbrandproben mit Magnetit (**Abb. 3.1.7.1.-3.1.7.3.**).

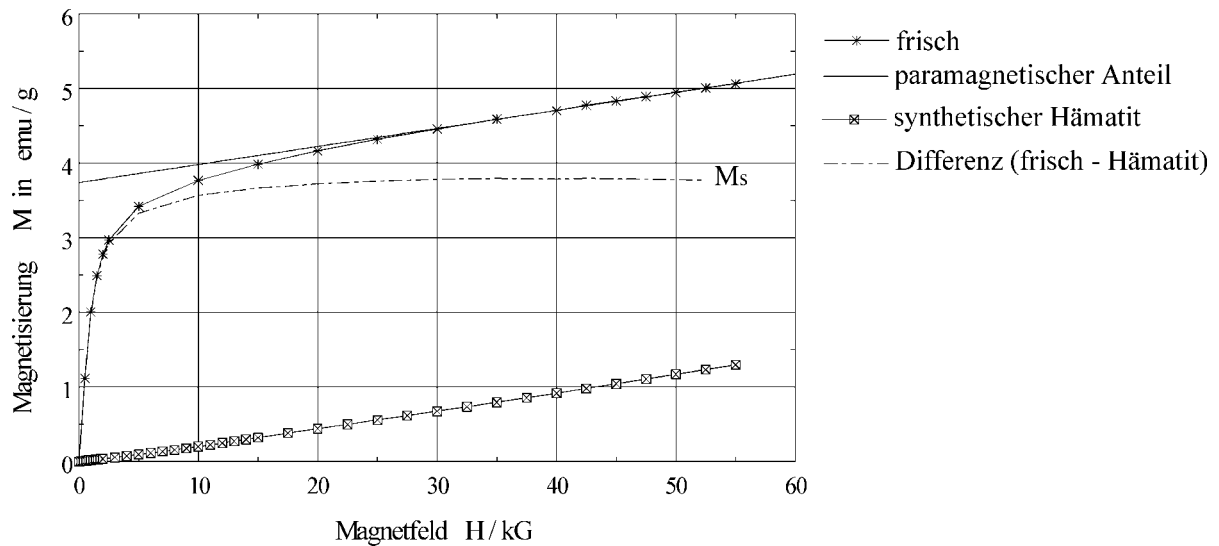


**Abb. 3.1.7.1.:** Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldstärken für frischen Abbrand und synthetischen Hämatit bei 10 kG

In **Abb. 3.1.7.1.** erkennt man zum einen einen magnetischen Phasenübergang bei ca. 250 K. Er entspricht der Morin-Temperatur und damit der Umwandlung des antiferromagnetischen in den ferromagnetischen Hämatit. Die Temperatur dieses Phasenübergangs ist feldabhängig und verschiebt sich bei größeren Feldern zu kleineren Temperaturen (ca. 270 K bei 1 kG, 250 K bei 30 kG). Typischerweise liegt die Morin-Temperatur für reinen Hämatit bei ca. 265 K [99].

Ein Vergleich der Kurven ergibt, daß die Probe des natürlichen Hämatits und die Abbrandprobe mit Magnetit vermischt sind. Die Magnetisierung der synthetischen Hämatitprobe liegt bei ca.  $0.3 \text{ Am}^2/\text{kg}$  und damit nahe dem Idealwert für Hämatit (ca.  $0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ). Die Probe des frischen Abbrands hat dagegen eine Magnetisierung von ca.  $3.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .

In **Abb. 3.1.7.2.** zeigt sich deutlich die Verunreinigung der Probe des frischen Abbrands mit Magnetit. Im Vergleich zur synthetischen Hämatitprobe steigt die Magnetisierung des Abbrands bei kleinen Magnetfeldstärken steiler und gleicht sich erst ab ca. 25 kG einer Geraden für paramagnetische Stoffe an. Die Differenzkurve liegt nach Abzug des paramagnetischen Anteils bei einer wesentlich höheren Magnetisierung (----- in **Abb. 3.1.7.2.**). Die synthetische Probe ist paramagnetisch aufgrund des linearen Anstiegs der Magnetisierung mit steigender Magnetfeldstärke. Bei Raumtemperatur zeigt die Vergrößerung des Bereichs niedriger Magnetisierung den nicht-linearen Anstieg entsprechend dem ferromagnetischen Anteil von Hämatit (**Abb. 3.1.7.3.**).



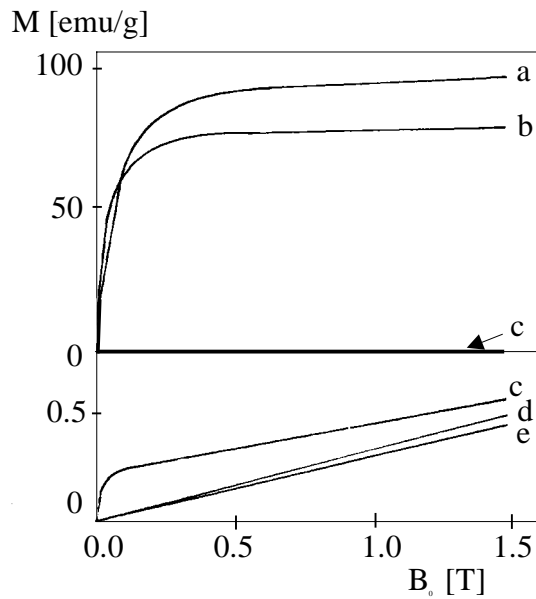
**Abb. 3.1.7.2.:** Magnetisierung von frischem Kiesabbrand (frisch) und synthetischem Hämatit als Funktion des Magnetfelds bei 5 K,  $M_s$  = Sättigungsmagnetisierung des ferromagnetischen Anteils in frischem Abbrand (Magnetit)

Der paramagnetische Anteil der Kurve für frischen Abbrand wurde abgezogen (Differenz frisch - Hämatit), Man erhält einen Wert für die Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ) des ferromagnetischen Anteils in der Probe, der sich bei 5 K nur aus dem Magnetitanteil zusammensetzt ( $M_s = 3.75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ). Aus dem Vergleich der Magnetisierungskurven bzw. den Werten der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von Hämatit und Magnetit läßt sich der Gehalt an Magnetit im frischen Abbrandmaterial abschätzen (**Abb. 3.1.7.2., Tab. 3.1.7.1.**).

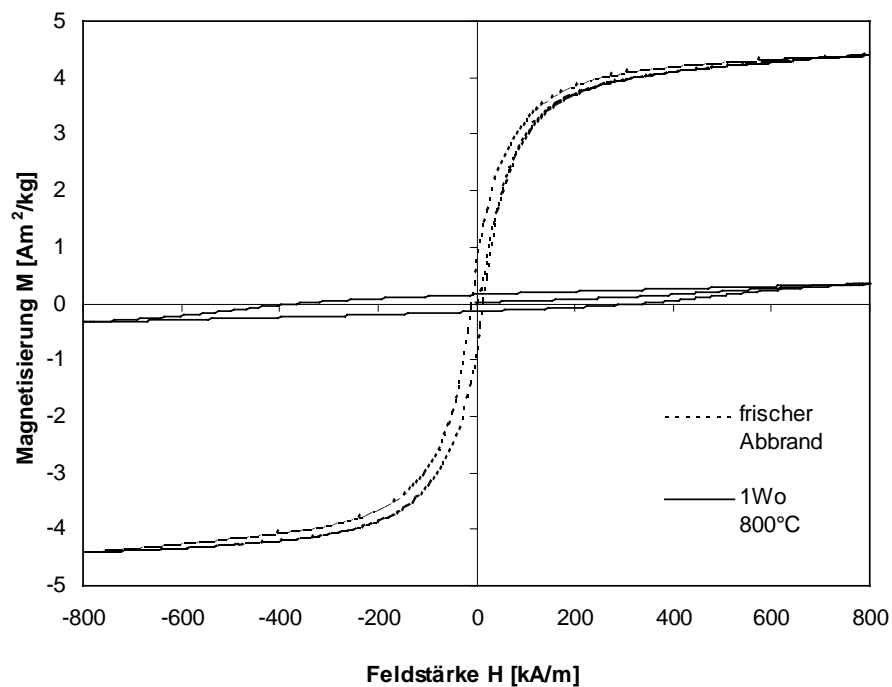
$$\begin{aligned} \text{Mittelwert der } M_s \text{ (frisch)} - M_s \text{ (Hämatit)} &= M_s \text{ des Magnetitanteils im Abbrand} \\ 3.96 - 0.31 &= 3.65 \text{ Am}^2/\text{kg} \end{aligned}$$

Das entspricht ca. 4.3 % der Sättigungsmagnetisierung von Magnetit bzw. einem Magnetitgehalt von 4.3 Gew. % im frischen Abbrand.

In Abbildung **3.1.7.3.** erkennt man den ferromagnetischen und den paramagnetischen Anteil des Hämatits bei Raumtemperatur (c). Die Kurve für Hämatit entspricht der des Magnetits mit geringeren Magnetisierungen, geht aber in keine Sättigungsmagnetisierung über, sondern zeigt die "paramagnetische" Steigung der Magnetisierung mit zunehmender Magnetfeldstärke. Die Kurve für frischen Abbrand entspricht der Kurve für Hämatit, liegt aber bei deutlich höherer Magnetisierung, verursacht durch den Anteil an Magnetit im Abbrand (**Abb. 3.1.7.4.** im Vergleich zur Messung bei 5 K, **Abb. 3.1.7.2.**).



**Abb. 3.1.7.3.:** Magnetisierungskurven ( $M$ ) als Funktion der Magnetfeldstärke ( $B_0$ ) bei Raumtemperatur für a) Magnetit, b) Maghemit, c) Hämatit, d) Goethit und e) Ferrihydrit, ( $G = 10^{-4} \text{ T}$ ,  $\text{kA/m} = 4\pi 10^{-4} \text{ T}$ ) [100]



**Abb. 3.1.7.4.:** Hysteresemessungen bei Raumtemperatur an frischem Abbrand und an einer eine Woche bei  $800^\circ\text{C}$  getemperten Probe des frischen Abbrands ( $\text{kA/m} = 4\pi 10^{-4} \text{ T}$ )

Aus Hysteresemessungen verschiedener Proben des frischen Abbrands, natürlichen und synthetischen Magnetits und von gesinterten Proben wurden die Sättigungsmagnetisierungen und die Koerzitivfeldstärken bestimmt (*Tab. 3.1.7.1.*).



**Tab. 3.1.7.1.:** Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ) und Koerzitivfeldstärken ( $H_c$ ) für Hämatit<sup>1</sup>, natürlichen Magnetit, synthetischen Magnetit und frischen Abbrand (a: Messung Marburg, b: Messung Karlsruhe)

	Hämatit < 50 µm	Natürl. Magnetit b	synth. Magnetit b	frisch a	frisch b	frisch b 1Wo, 800°C	frisch b 1Wo, 1000°C	frisch b 3h 1100°C	frisch b 2h 1200°C
$M_s$ [Am <sup>2</sup> /kg]	0.31	81.50	84.22	3.75	4.17	0.16	1.43	0.76	1.67
$H_c$ [kA/m]	250 (0.8*)	5.31	11.87	nicht best.	12.22	467.3	9.43	23.45	11.72

\* Korngröße einige mm

<sup>1</sup> [61], [101]

Die Messergebnisse im rechten Teil der **Tab. 3.1.7.1.** zeigen Koerzitivfeldstärken und Sättigungsmagnetisierungen von Abbrandproben nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen (Versuchsbeschreibung siehe Kapitel 2.4. und 3.4.). Die Werte für die Sättigungsmagnetisierung liegen deutlich unterhalb der Werte für frischen, unbehandelten Abbrand. Die geringste Magnetisierung wird von der Probe nach einer einwöchigen Temperung bei 800 °C erreicht (siehe auch **Abb. 3.1.7.4.**). In röntgenographischen Phasenuntersuchungen wurde weder Magnetit noch Maghemit nachgewiesen. Möglicherweise sind in dieser Probe aber geringe Mengen Maghemit vorhanden. Das würde die sehr hohe Koerzitivkraft  $H_c$  von 467.3 kA/m erklären.

Magnetische Werkstoffe werden entsprechend ihrer Koerzitivfeldstärke in drei Klassen eingeteilt:

weichmagnetische Werkstoffe ( $H_c$ : 0.001 - 5 A/m)

magnetisch halbharte Werkstoffe ( $H_c$ : 10 - 100 A/m)

hartmagnetische Werkstoffe ( $H_c$ : 100 - 10000 A/m und größer) [102].

Danach liegt das Abbrandmaterial im Bereich der Hartmagneten. Die Größe der Koerzitivkraft ist stark von der Korngröße abhängig (siehe **Tab. 3.1.7.1.**, [61]). Die Korngröße der Hämatitpartikel im frischen Abbrand liegt zu mindestens 50 % unter 20 µm (Kap. 3.1.4.). Dennoch liegt die Koerzitivfeldstärke deutlich unter dem Wert für Hämatit mit Korngrößen unter 50 µm [61]. Die Koerzitivfeldstärken der gesinterten Proben schwanken, liegen im Mittel aber im Bereich der Messung des ungesinterten Abbrands (Ausnahme: frisch b, 1Wo-800°C, Maghemitbildung?). Kornvergrößerung durch Sinterung ist für die untersuchten Proben mit dieser Methode nicht nachweisbar.

### 3.1.8. Mößbaueruntersuchungen

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie sollte der Anteil an Magnetit, Hämatit und evtl. anderer Fe-Phasen in den verschieden vorbehandelten Proben des frischen Abbrands bestimmt werden. Die Parameter der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung der Kernspins des Hämatits von seiner Partikelgröße und von Substitutionen (z.B. mit Al auf Fe-Plätzen) ab und können so Aufschluß über diese Eigenschaften geben [92, 95, 98, 103, 104]. Zusätzlich sollte der Trennerfolg verschiedener Separationsverfahren (Kap. 3.2.) bewertet werden.

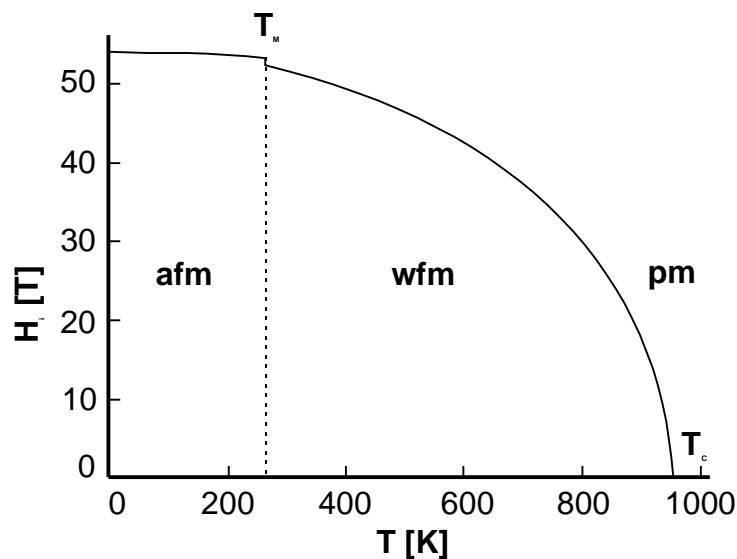
Alle untersuchten Proben zeigen das für Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) typische Sextett mit den charakteristischen hyperfein Parametern (**Tab. 3.1.8.1.**).

**Tab. 3.1.8.1.:** Parameter der Mößbauermessungen an verschiedenen Abbrandproben für Hämatit (PW: Fraktionen der Dichtentrennung mit Na-Polywolframat, Kap. 3.2.2)

	Literatur- daten* Hämatit	frisch	frisch 63-125 µm	PW-schwer, nicht magnetischer Anteil	PW-schwer, magnetischer Anteil	frisch magnetischer Anteil
$\delta$ [mm/s]	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
$\Delta E_Q$ [mm/s]	- 0.21	- 0.21	- 0.18	- 0.19	- 0.17	- 0.16
$H_{int}$ [kOe]	519	518	518.9	516.9	514.9	517.0

\* [98]

Das Sextett mit diesen Parametern ist charakteristisch für die schwach ferromagnetische Phase (wfm) des Hämatits unterhalb der Curie-Temperatur und oberhalb der Temperatur der Morin-Umwandlung (**Abb. 3.1.8.1.**). Die Curie-Temperatur ist die Temperatur, bei der während der Abkühlung der Übergang von der Phase mit ungeordneten magnetischen Momenten (paramagnetisch) zu der mit geordneten Momenten erfolgt.



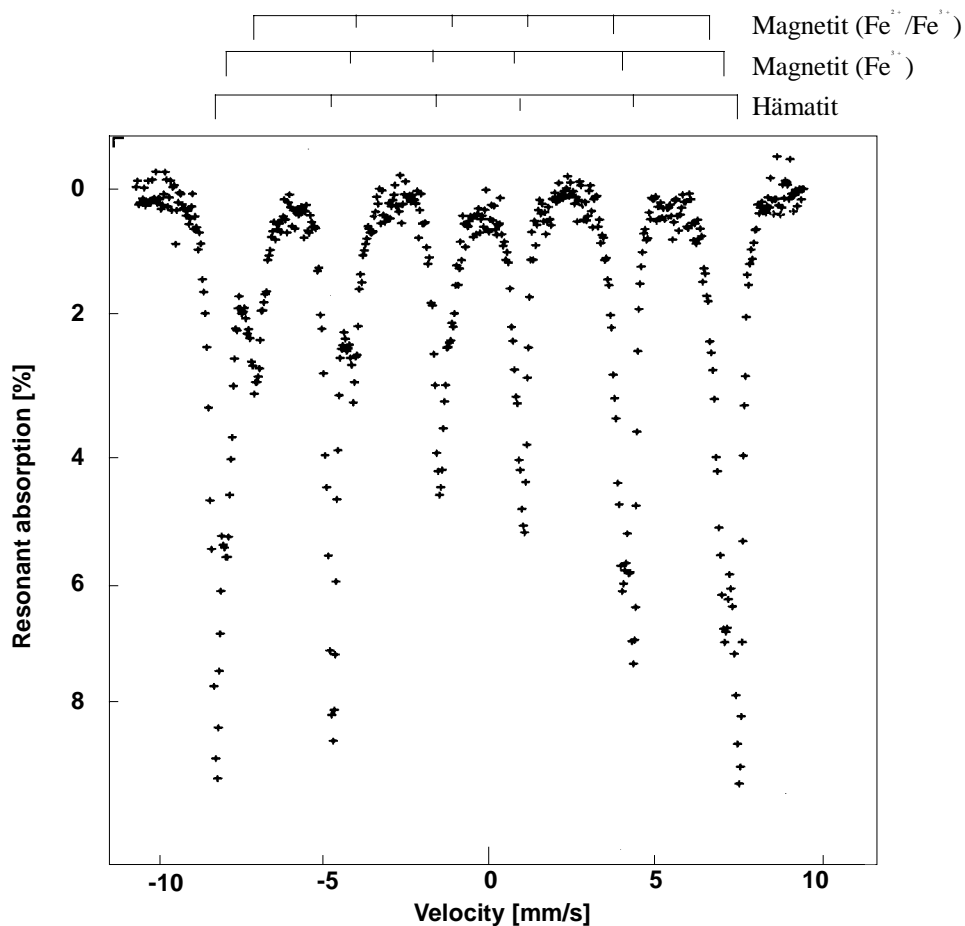
**Abb. 3.1.8.1.:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von Hämatit ( $H_i$  = internes Magnetfeld,  $T_C$  = Curie-Temperatur,  $T_M$  = Morin-Temperatur, pm= paramagnetischer Bereich, wfm= schwach ferromagnetischer Bereich, afm= antiferromagnetischer Bereich) [104]

Die magnetisch angereicherten Proben mit höheren Gehalten an Magnetit zeigen zusätzlich zum Hämatitsextet noch 2 Subspektren (**Abb. 3.1.8.2.**). Sie sind dem  $Fe^{3+}$  in den Tetraederplätzen und den  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  in den Oktaederplätzen des Magnetits zuzuordnen. Die hyperfein Parameter entsprechen denen des Magnetits (**Tab. 3.1.8.2.**).

**Tab. 3.1.8.2.: Parameter der Mößbauermessungen für Magnetit an magnetisch angereicherten Proben des frischen Abbrands**

	magnetischer Anteil		PW*-schwer, magnetischer Anteil		Literaturdaten Murad & Johnston [105 ]	
	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> (Elektronenhopping)	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> (Elektronenhopping)	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> (Elektronenhopping)	Fe <sup>3+</sup>
$\delta$ [mm/s]	0.651	0.315	0.645	0.314	0.67	0.26
$\Delta E_Q$ [mm/s]	0.009	- 0.043	0.004	- 0.054	0	- 0.02
$H_{int}$ [kOe]	457.1	494.4	456.2	492.8	460	490
area [%]	24.05	33.256	24.416	37.338	-	-

\*(PW: Fraktion der Dichtentrennung mit Na-Polywolframat (PW), Kap. 3.2.2)



**Abb. 3.1.8.2.:** Raumtemperatur-Mößbauerspektrum des magnetischen Anteils der schweren Fraktion aus der Dichtentrennung mit Schwereflüssigkeit (PW-schwer, magnetischer Anteil), das Spektrum kann in 3 Subspektren aufgelöst werden, entsprechend den Fe-Positionen in der Hämatit- und in der Magnetitstruktur (Zahlenwerte siehe **Tab. 3.1.8.2.**)

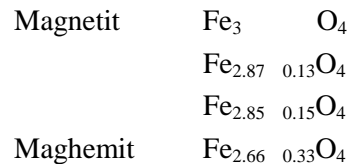
Über die Flächen- bzw. Intensitätsverhältnisse der beiden Subspektren (area) kann mit folgender Formel die Leerstellenverteilung für Magnetit berechnet werden [106].

$$\text{Flächenverhältnis} = x = \frac{\text{Fläche Subsp. (Fe}^{2+/3+}\text{)}_{\text{okt.}}}{\text{Fläche Subsp. (Fe}^{3+}_{\text{okt.}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{tetr.}})} = \frac{2(1-3v)}{1+5v}$$

$$\text{Leerstellen} = v = \frac{2-x}{5x+6}$$

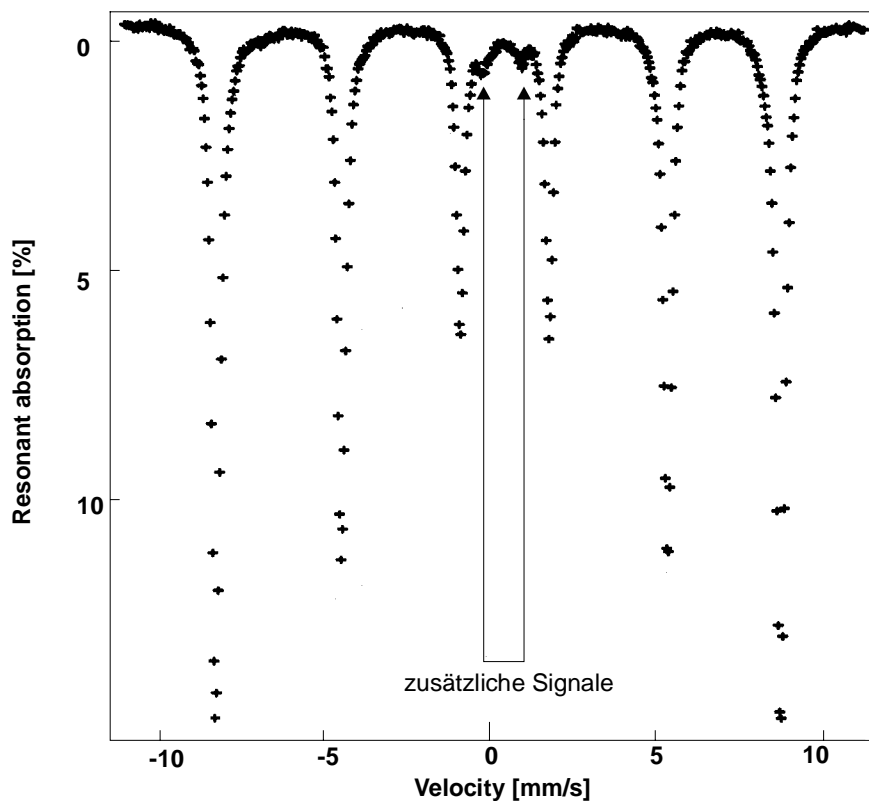
Für den magnetischen Anteil (**Tab. 3.1.8.2.**) ist  $x = 0.72$  und die Besetzung der Leerstellen demzufolge  $v = 0.13$ . Für den Anteil PW-schwer, magnetischer Anteil ergibt sich  $x$  zu  $0.65$  und  $v = 0.15$ .

Der sich daraus ableitende Magnetit liegt zwischen Magnetit und Maghemit:



Die magnetische Fraktion der Magnettrennung mit Hilfe des Magnetseparators (Kapitel 3.2.1) zeigt keine solchen Subspektren, wie auch die XRD-Analyse keine signifikante Anreicherung von Magnetit nachweisen konnte.

Auffällig an fast allen Messungen sind zwei kleine, asymmetrische Signale in der Mitte der Spektren (**Abb. 3.1.8.3.**). Sie treten bei der Probe des frischen Abbrands ohne Vorbehandlung am stärksten hervor und in der nicht magnetischen, schweren Fraktion der Dichtentrennung mit Na-Polywolframat nur sehr wenig. Bei den Proben mit deutlichen Magnetitsubspektren werden sie durch die Magnetitsignale überlagert und können nicht differenziert werden.



**Abb. 3.1.8.3.:** Mößbauerspektrum einer Probe des frischen Abbrands bei Raumtemperatur mit Hämatitsextekt und zusätzlichen Signalen ( $\delta = 0.40 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q = 1.16 \text{ mm/s}$ )

Die Deutung dieser Signale ist schwierig. Verschiedene Autoren haben ähnliche Beobachtungen auf Oberflächeneffekte bei Partikeln  $< 10 \mu\text{m}$  zurückgeführt [92, 98, 104].

Auch Verunreinigungen bzw. Mischkristallbildungen mit Al, Mn o.ä. könnten derartige Signale zur Folge haben [95]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit der EDX am REM konnten keine solchen Verunreinigungen festgestellt werden. Auch die magnetischen Eigenschaften, vor allem die Lage der Morinmwandlung, entsprechen reinem Hämatit.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung dieser Signale wäre die Absorption einer weiteren Fe-Phase im Abbrand. Dafür kommen vor allem Jarosit und Pyrit in Frage. Die hyperfine Parameter entsprechen gut den Literaturwerten für Jarosit (**Tab. 3.1.8.3.**).

**Tab. 3.1.8.3.:** Hyperfine Parameter der zusätzlichen Signale im Mößbauerspektrum des frischen Abbrands (**Abb. 3.1.8.3.**) im Vergleich zu Literaturdaten von Pyrit und Jarosit [107]

	Jarosit	Pyrit	frischer Abbrand
$\delta$ [mm/s]	0.40	0.22 - 0.24	0.40
$\Delta E_Q$ [mm/s]	1.00	0.59 - 0.63	1.16

### 3.1.9. IR-Spektroskopie

Es wurden unbehandelte, separierte und eluierte Proben des frischen und des 40 Jahre abgelagerten Abbrands untersucht (*Tab. 3.1.9.1.*).

*Tab. 3.1.9.1.: Liste der untersuchten Abbrandproben*

Probe	Beschreibung
frisch	unbehandelte Probe des frischen Abbrands
40a	unbehandelte Probe des 40 Jahre abgelagerten Abbrands
40a Elutionsrückstand	Rückstand der sequentiellen Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands mit deionisiertem Wasser (Kap. 3.3.4.)
Elutionsrückstand	Rückstand der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser (Kap. 3.3.4.)
frisch, Hämatit und Jarosit	Filterrückstand (3 $\mu\text{m}$ ) der Magnetseparation in Suspensionsmedium (Kap. 3.2.1.) , röntgenographisch: Hämatit, Quarz, Jarosit

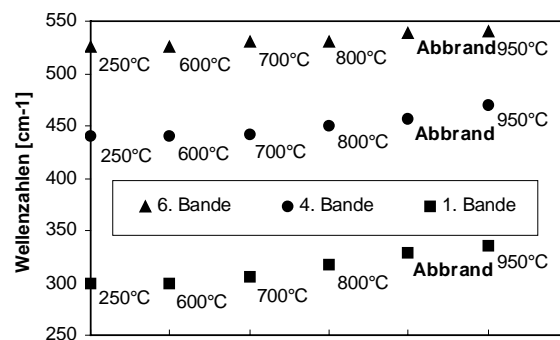
Die schwingungsspektroskopische Untersuchung des frischen Abbrands zeigt für Hämatit typische Absorptionsbanden bei 332 - 638  $\text{cm}^{-1}$ . Sie sind charakteristisch für bei 700 - 900  $^{\circ}\text{C}$  entstandenen Hämatit mit breiter Korngrößenverteilung und Kornform sowie Agglomeratbildungen [108].

Theoretisch hat Hämatit bei einer  $D_{3d}^6$ -Symmetrie 6 Infrarot-aktive Schwingungen, zwei bei Einstrahlung parallel der c-Achse ( $E \parallel c$ ) und vier Schwingungen bei  $E \perp c$  [109].

Bei Pulverproben werden je nach Bildungstemperatur, Korngröße und Kristallform verschiedene Schwingungen angeregt und nachgewiesen.

*Tab.: 3.1.9.2.: Lage der IR-Banden von Hämatit als Funktion der Herstellungstemperaturen [108] im Vergleich zu frischem Abbrand (Rösttemp. 800 - 950 $^{\circ}\text{C}$ )*

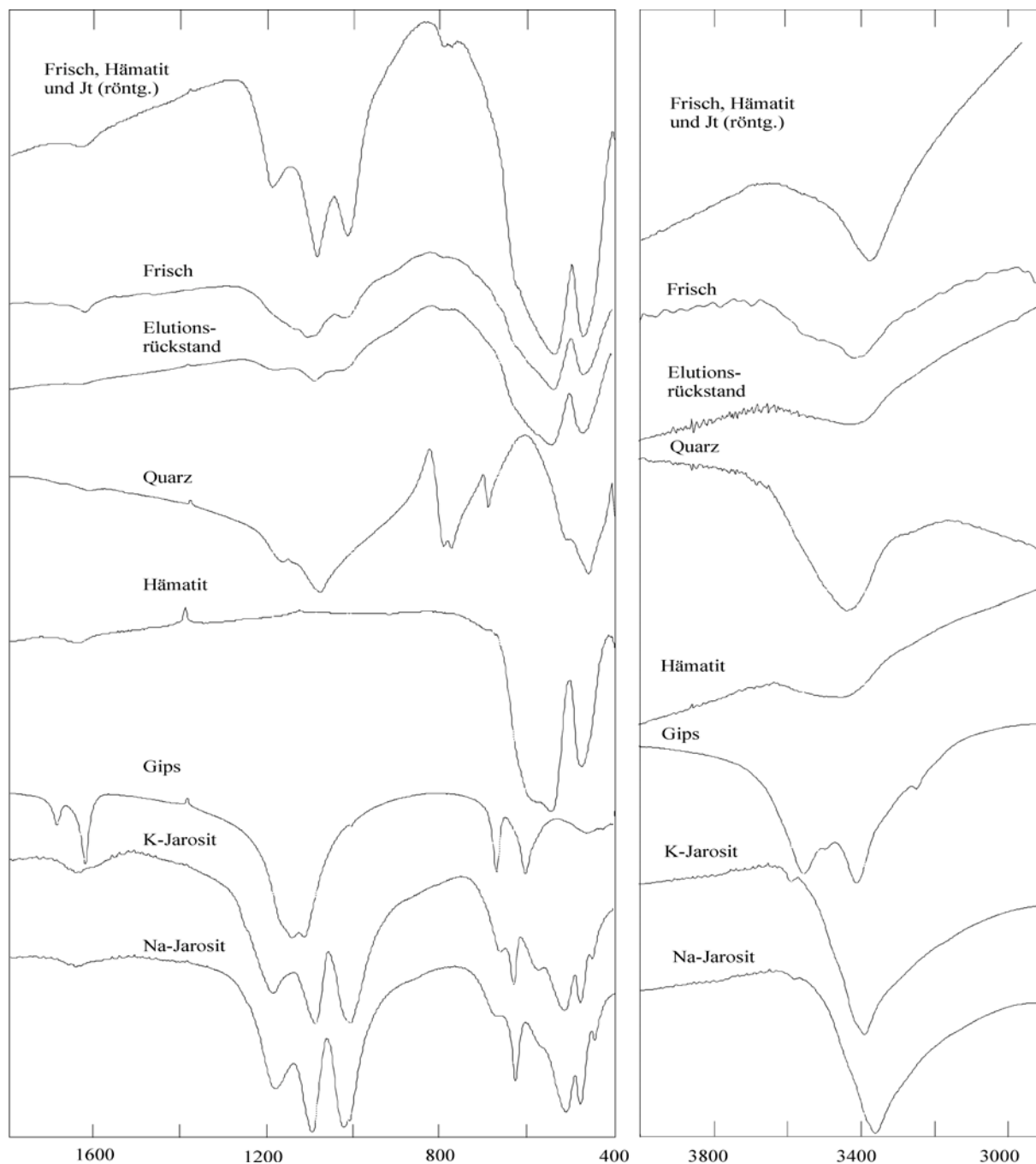
T[ $^{\circ}\text{C}$ ]	Lage in $\text{cm}^{-1}$							
250 $^{\circ}\text{C}$	650		525	470	440	400		300
600 $^{\circ}\text{C}$		565	525	470	440	400	350	300
700 $^{\circ}\text{C}$	640		530	465	442	400		305
800 $^{\circ}\text{C}$	632	572	530	465	450	395		318
950 $^{\circ}\text{C}$	630		540		470	382		335
<b>Abbrand</b>	<b>619</b>	<b>582</b>	<b>538</b>	<b>470</b>	<b>457</b>	<b>372</b>		<b>328</b>



Die bei Herstellungstemperaturen von 700 - 950 $^{\circ}\text{C}$  auftretende Sinterung führt zu einer Veränderung der Kornform und der Korngröße. Das äußert sich im IR-Spektrum durch eine generelle Bandenverbreiterung und die Verschiebung der Banden bei 400 und 650  $\text{cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen. Diese Banden werden in der Literatur den Oberflächenvibrationen zugeordnet. Ihre Lage scheint von der Kristallform abhängig zu sein [108].

Die Banden der Hämatitstruktur werden bei ca. 475 und 511  $\text{cm}^{-1}$  durch die Fe-O-Jarosit-Streckschwingung überlagert (**Anhang B, Tab. B.4.** [110]). Der Beitrag der Fe-O-Schwingungen der Jarositstruktur an der Intensität ist aber aufgrund des geringen Gehalts sehr klein.

Anders bei den Schwingungen der Sulfat- und der Wasserstoff-Sauerstoffgruppen. Durch Vergleichen von Literaturdaten und Referenzspektren mit unterschiedlich behandelten Abbrandproben können einzelne Banden und Schultern Gips oder Jarosit zugeordnet werden (**Abb. 3.1.9.1.**) [109, 110].



**Abb. 3.1.9.1.:** IR-Spektren der verschiedenen Proben des frischen Abbrands im Vergleich zu Referenzspektren (Liste der gemessenen Frequenzen siehe **Anhang B, Tab. B.4.**)

Dabei sind z.B. die Banden bei ca.  $660 - 670 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $1118 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $1142 \text{ cm}^{-1}$ , die im frischen Abbrand auftreten, in der Probe des Elutionsrückstands und der Probe "frisch, Hämatit, Jt" nicht vorhanden. Röntgenographisch ist kein Gips nachweisbar. Die verbleibenden Sulfatbanden, z.B. die  $\text{S-O}_{(1)}$ -Jarosit-Streckschwingung bei  $1180 \text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrische  $\text{SO}_4$ -Jarosit-Streckschwingung  $1088 \text{ cm}^{-1}$  treten deutlicher hervor. Dabei entspricht die Lage vor allem des Peaks bei  $1088 \text{ cm}^{-1}$  im frischen Abbrand der des Natrojarosits (Na-Jarosit) und nach der Elution und in der Probe "frisch,

Hämatit, Jt" der des K-Jarosits (**Abb. 3.1.9.1.** und **Anhang B, Tab. B.4.**). Diese Aussage ist aufgrund der Vielzahl der Überlagerungen und der Phasenvielfalt im Abbrandmaterial nicht eindeutig. Zur eindeutigeren Unterscheidung müssten die Lagen der Banden im Bereich  $< 200 \text{ cm}^{-1}$  untersucht werden. Dieser Bereich stand aber bei dem verwendeten Gerät nicht zur Verfügung.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten aus der röntgenographischen Analyse des Jarosits im frischen Abbrand ergab diejenigen des Natrojarosits. Möglicherweise liegen aber sowohl Natro- als auch K-Jarosit im frischen Abbrand vor (**Anhang B, Abb. B.5.**).

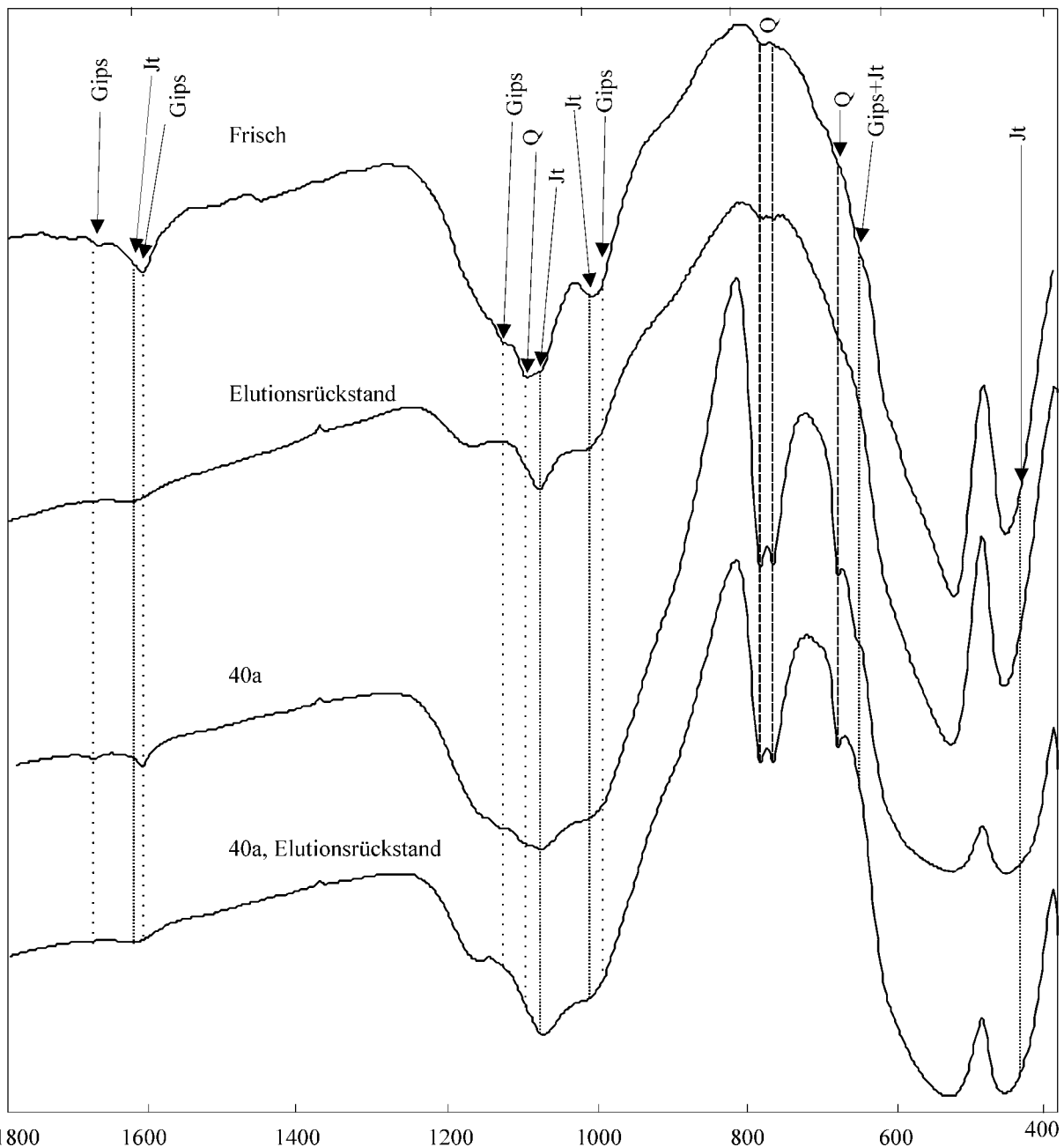
Im Spektrum der 40 Jahre abgelagerten Probe sind ebenfalls Hämatit, K-Jarosit, Gips und deutlich mehr Quarz nachweisbar (**Abb. 3.1.9.2.**).

Die Banden im Bereich  $550 \text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $1000$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  sind breiter als bei frischem Abbrand. Das könnte zum einen an einem höheren Jarosit- und Gipsgehalt liegen, oder aber auf geringe Anteile an amorphem Material hindeuten. Die Menge z.B. an Jarosit und Gips reicht nicht aus, um scharfe Peaks zu erzeugen sondern die Banden werden durch "Schultern" verbreitert. Diese Bandenverbreiterung tritt auch in der Probe des Elutionsrückstands des frischen Abbrands im Vergleich zur unbehandelten Probe auf.

Wie bei den Spektren des frischen Abbrands treten die K-Jarositbanden im Elutionsrückstand des alten Abbrands deutlicher hervor. Gips entsprechende Peaks bzw. Schultern verschwinden.

Pyritbanden konnten in keinem der Spektren eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings liegen die meisten Banden im Bereich unterhalb von  $400 \text{ cm}^{-1}$  und so außerhalb des gemessenen Bereichs. Der intensivste Peak bei  $415 \text{ cm}^{-1}$  wird durch eine breite Quarz- und Hämatitbande überlagert.





**Abb. 3.1.9.2.:** IR-Spektren des frischen Abbrands (frisch und Elutionsrückstand) im Vergleich zu Proben des 40 Jahre abgelagerten Abbrands (Jt = K-Jarosit, 40a und 40a, Elutionsrückstand (Liste der gemessenen Frequenzen, Vergleich mit Referenzspektren, siehe **Anhang B, Tab. B.5**.)

### 3.1.10. Zusammenfassung der Charakterisierung der Abbrandproben

Alle Untersuchungen zur Charakterisierung haben übereinstimmend gezeigt, daß die 10 und 60 Jahre abgelagerten Abbrandproben stark mit Fremdmaterial vermengt sind. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten können nicht als charakteristisch für entsprechend gealterte Abbrandproben gelten. Sie werden daher für die weiteren Separations- und Elutionsverfahren nicht verwendet.

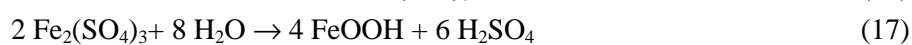
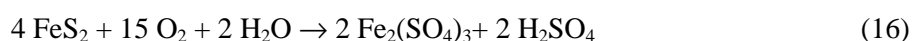
Die frischen und die 40 Jahre abgelagerten Proben bestehen aus ca. 60-80 % porösem, schwammartigem Hämatit, 7-20 % Quarz, ca. 5 % Gips (primär und sekundär) und 1-4 % Jarosit (sekundär), Magnetit, Feldspäten, Glimmer, Chlorit und in frischem Kiesabbrand auch Pyrit. Es konnten keine Sekundärphasenbildungen von amorphen Fe-Oxiden/Hydroxiden nachgewiesen werden. Magnetit liegt in Form von Schmelzkugeln von ca. 125 µm Durchmesser vor und ist während des Röstprozesses in der Wirbelschicht an Orten mit Sauerstoffarmut entstanden.

Der frische Abbrand ist z.T. sehr feinkörnig (< 1µm), wobei die Partikel stark aneinander haften und auch nach Behandlung mit Ultraschallenergie nicht vollständig dispergieren. Im TEM ist eine aluminiumsilikatische Matrix zwischen nm-großen Hämatitpartikeln sichtbar.

40 Jahre abgelagerter Abbrand weist gröbere Agglomerate, deutlich mehr Quarz, und unverändert feine Hämatitpartikel auf. Die aus BET-Messungen bestimmte spezifische Oberfläche ist größer als die des frischen Abbrands. Das Gefüge des Hämatits ist in beiden Proben ähnlich. Im alten Abbrand sind die Oberflächen z.B. der Feldspäte stark zerfurcht und es gibt poröse Sekundärphasenbildungen (Jarosit, Schwertmannit) mit großen Oberflächens. Im frischen Abbrand scheint, im Gegensatz zu 40 Jahre abgelagertem Abbrandmaterial, die Porosität z.T. geschlossen und einer Bestimmung mit BET nicht zugänglich zu sein.

Mikroskopische Untersuchungen an den 40a-Proben zeigen Reste von ehemaligen Pyritkörnern und sekundäre Verwitterungsschichten auf Quarz und Feldspäten (Albit). Schwermetalle sind dabei noch in unmittelbarer Umgebung der ehemaligen Pyrite nachweisbar. Das deutet darauf hin, daß keine vollständige Perkolation in ca. 1 m Tiefe, dem Ort der Probennahme des 40 Jahre abgelagerten Materials, stattgefunden hat. Außerdem scheint es entweder eine Anreicherung der Schadstoffe in der Umgebung der ehemaligen Pyritpartikel gegeben zu haben oder der vor 40 Jahren geröstete Pyrit mit Gangart enthielt mehr Schadstoffe, war also anders zusammengesetzt, als die 1993 gerösteten Pyrite (1993: Flotationspyrit mit wenig Gangart, geringerer Quarzgehalt). Das wurde zwar von den Mitarbeitern der GSF ausgeschlossen, doch weisen die insgesamt erhöhten Schadstoffgehalte im 40 Jahre abgelagerten Material eindeutig darauf hin. In den Pyriten der 1993 entstandenen, frischen Abbrände konnten im Rahmen der EDX-Meßgenauigkeit keine Schadstoffe nachgewiesen werden.

Bei beiden Proben konnte K-Jarosit bzw. im frischen Abbrand auch Natrojarosit als Sekundärmineralphasen auf Quarz- und Eisenoxidoberflächen und im Gemenge mit sehr feinkörnigem Hämatit nachgewiesen werden. Natrojarosit kann sich direkt nach dem Verlassen des Röstprozesses bilden, wenn genügend Na, Fe und Sulfat zur Verfügung stehen. Na könnte aus der Auflösung der Albit-Komponente von Plagioklasen stammen, die mit der ersten Feuchte unter den sauren Bedingungen im Porenwasser wesentlich leichter reagieren als Orthoklas oder Mikroklin. Feldspäte in der Probe 40a haben dicke Schichten (10 µm bei Korngrößen von 15 bis 100 µm) aus Alumosilikaten mit Gehalten an Fe, K und S oder an K, Ti, Fe und S. Dabei könnte es sich ebenfalls um die Sekundärphasenbildung von Jarosit handeln der sich unter den schwefelsauren Bedingungen aus Eisenoxidhydroxiden oder Eisensulfaten bildet (siehe Reaktionen 16 - 18).



Analysen der chemischen Zusammensetzung verschiedener Siebfraktionen des frischen Abbrands ergaben mittlere bis leichte Anreicherungen von Pb, K, Ti, Cr, Si, As, Zn, P, Al, Mn und Cu in der

Fraktion < 20 µm. Das könnte an die größere Oberfläche und einer damit verbundenen, größeren Menge sorptiv bzw. an/in Oberflächenausfällungen gebundener Schwermetalle und anderer Elemente gekoppelt sein. Sekundär gebildete Phasen sind feinkörnig und binden ebenfalls Schwermetalle an ihren großen Oberflächen.

Eindeutige Schwermetallphasen konnten aufgrund der sehr geringen Konzentrationen gegenüber z.B. dem nicht abtrennbaren Hämatit nicht identifiziert werden. Als Tendenz kann aber gelten, daß Schwermetalle wie Pb, Zn und Cu neben As immer in Verbindung mit Alumosilikaten oder mit S, Fe, O und häufig K auftreten. Teilweise wurden Schadstoffe in Körnern nachgewiesen, die sowohl Al und Si als auch Fe, S und Alkalien enthalten.

In thermischen Analysen bis 1300 °C konnten Transformationen des Gipses, des Jarosits und des Quarzes nachgewiesen werden. Die daraus berechneten Gehalte bestätigen die röntgenographisch abgeschätzte Phasenzusammensetzung. Zusätzlich wurde die Reduktion des Hämatits zu Magnetit in Stickstoffatmosphäre bei 1280 °C beobachtet.

Die magnetischen Eigenschaften des frischen Abbrands entsprechen denen von reinem Hämatit vermischt mit 4.3 Gew. % Magnetit. Dabei ist die typische Transformation der antiferromagnetischen Phase in die schwach ferromagnetische Phase bei ca. 250 K, die Morin-Umwandlung von Hämatit, deutlich messbar.

Auch in den Mößbauer-Analysen sind Hämatit und Magnetit nachweisbar. Zusätzliche Signale im Spektrum des frischen Abbrands können nicht eindeutig erklärt werden, sind aber wahrscheinlich auf Oberflächeneffekte oder Gehalte an Jarosit zurückzuführen.

In schwingungsspektroskopischen Messungen an Proben des frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbrands sind Banden des Hämatits, Sulfatbanden und Absorptionen des in den Proben enthaltenen Wassers nachweisbar. Dabei ist die Lage der Hämatitbanden bei beiden Abbränden charakteristisch für zwischen 800 °C und 950 °C gebildeten Hämatit. Pyritbanden konnten nicht differenziert werden.

Der größte Unterschied zwischen den Abbränden liegt im deutlich höheren Quarzgehalt in der Probe 40a. Die Banden sind etwas breiter, was auch auf einen höheren Gips und Jarositgehalt hinweist. In den Spektren der Elutionsrückstände beider Proben sind die Gipsbanden nicht mehr nachweisbar und die Banden der Jarosit- und Quarzstruktur treten deutlicher hervor.

Die Peaks der Jarositstruktur entsprechen in ihrer Lage besser denen des K-Jarosits. Eine Ausnahme davon ist der frische Abbrand. Hier entspricht die Lage eher Natrojarosit. Im Spektrum des Elutionsrückstands des frischen Abbrands sind die Peaklagen so verschoben, daß sie besser zum Referenzspektrum des K-Jarosits passen. Möglicherweise wird während der Elution Natrojarosit gelöst und K-Jarosit gebildet bzw. weniger gelöst (siehe Kap. 3.3.4.).

Die Ergebnisse lassen eine Trennung und anschließende Anreicherung solcher Phasen als unabdingbar erscheinen, die in geringer Menge im Abbrand enthalten sind. Auch zur evtl. Wiederverwertung der Nichteisenmetalle und des Eisenoxids ist die Auftrennung notwendig. Daher werden im Folgenden verschiedene Versuche beschrieben, Separationstechniken anzuwenden.

Verschiedene Elutionsverfahren können neben Aussagen über das Gefährdungspotential auch Informationen über die Speziation der Schadstoffe liefern. Aufgrund der Ergebnisse der Charakterisierung sind an potentiell schwermetallfreisetzenden Phasen neben Pyritresten vor allem Sulfatsalze, Alumosilikate und Sekundärphasen wie Jarosite identifiziert worden. Ein Teil der Schwermetalle ist sorptiv an die Oberflächen, hauptsächlich der Sekundärphasen, des Hämatits und des Quarzes gebunden.

## 3.2. Separationsverfahren

Separations- oder Trennverfahren sollten es ermöglichen, Phasen geringer Konzentration in bestimmten Fraktionen anzureichern und ihre Charakterisierung damit zu erleichtern. Vor allem "Schadstoffphasen" oder solche, die Schadstoffe enthalten (kristallchemischer Einbau, Adsorption etc.) sollten durch eine Separation von den Hauptphasen Hämatit, Quarz und Gips einer näheren Analyse zugänglich gemacht werden. Auch sollte so geklärt werden, ob z.B. Magnetit rein vorliegt, oder mit Schwermetallen verunreinigt ist, oder welche Zusammensetzung der im Abbrand nachgewiesene Jarosit hat. Er bietet aufgrund seiner Struktur ein hohes Substitutionspotential für eine Vielzahl im Abbrand vorkommender Schadstoffe. Die Art und das Ausmaß der Substitutionen sind z.T. an kristallographischen Parametern, wie vor allem den Gitterkonstanten ablesbar.

Aufgrund der Eigenschaften des Abbrands wurden zwei verschiedene Magnet- und eine Dichtentrennung mit Schwereflüssigkeit durchgeführt. Um die Wirksamkeit zu überprüfen, wurden beide Verfahren zunächst an frischem Abbrand erprobt. Leider war der Trennerfolg dieser einfach zu realisierenden Separationsverfahren so unbefriedigend, daß auf weitere Trennversuche mit dem 40 Jahre abgelagerten Material verzichtet wurde (Übersicht siehe **Anhang C, Abb. C.1.**).

### 3.2.1. Magnettrennung

Bei Voruntersuchungen wurde festgestellt, daß ein Großteil des frischen und des 40 Jahre abgelagerten Abbrands von Permanentmagneten angezogen wird. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität / Magnetisierung ergab, daß der im Abbrand enthaltene Hämatit leicht ferromagnetisch ist. Zusätzlich sind ca. 4 % Magnetit im Abbrand enthalten.

Die magnetischen Phasen sollten in einer Magnettrennung im isodynamischen Frantz-Separator von den unmagnetischen Bestandteilen Quarz, Gips, Feldspat und evtl. röntgenographisch nicht identifizierten Phasen, wie z.B. Me-Sulfaten, separiert werden.

Beim Einschalten des Feldes von 1.5 Tesla (3 A) sammelt sich der in den Separator eingebrachte Abbrand fast quantitativ am Magneten über der Separationsschiene und kann nicht entlang der Schiene separiert werden. Daraufhin wurde versucht, mit sehr geringen Probemengen und nur unter Einwirkung des permanenten Magnetfeldes eine Separation zu erreichen.

Die so erhaltenen zwei Fraktionen zeigten eine Anreicherung von Hämatit und Magnetit in der magnetischen Fraktion und deren Abreicherung in der unmagnetischen Fraktion. Die An-/Abreicherung war aufgrund der starken Agglomeration der einzelnen Partikel und der geringen Korngröße des Hämatits auch nach wiederholtem Anwenden des Separators auf die magnetische Fraktion sehr unzureichend.

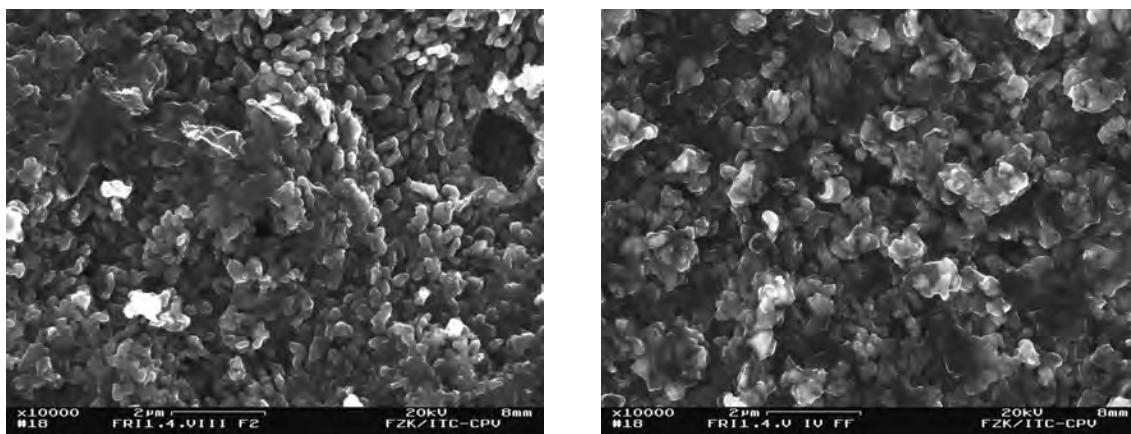
Bessere Ergebnisse konnten mit Hilfe eines magnetischen Rührfisches in wässriger Suspension des Abbrands erzielt werden. Hierbei gelang eine starke Anreicherung des Magnetits um ca. 70 %. Anschließende mikroskopische Untersuchungen dieser Fraktion zeigte, daß Magnetit hauptsächlich in Form von Kugeln und Hohlkugeln mit einem Durchmesser von ca. 125 µm vorliegt (siehe Kapitel 3.1.5.). Diese sind aber auch nach der Behandlung mit Ultraschallenergie nicht von einem Belag aus feinen Hämatitpartikeln zu trennen. Auch Quarzkörner werden durch die agglomerierende Wirkung des Hämatits und möglicherweise einer Matrix aus verschiedenen Sulfatsalzen auf den Oberflächen an die Magnetitpartikel gebunden.

Eine Trennung des vorher in Wasser suspendierten Abbrands im Frantz-Separator war bei der zur Verfügung stehenden Anordnung nicht möglich, könnte nach den vorliegenden Ergebnissen aber zu besseren Resultaten führen.

Deshalb wurde eine weitere magnetische Trennung in einer Tetranatriumdiphosphatlösung und unter Ultraschallenergieeintrag zum Verhindern von Koagulation im Durchfluß durch eine Küvette mit Permanentmagneten durchgeführt [62].

Die dabei in der Küvette zurückgehaltene, magnetische Fraktion zeigt ebenfalls eine leichte Anreicherung von Magnetit, besteht aber sonst aus den abbrandtypischen Phasen Hämatit, Quarz und Feldspat. Gips ist röntgenographisch nicht mehr nachweisbar. Er wurde durch die Behandlung mit der wässrigen Lösung gelöst.

Die nicht durch den Magneten zurückgehaltene Suspension wurde filtriert (Filterweite 3 µm). Sie besteht aus Hämatit, Quarz und geringen Mengen Magnetit. Die Sekundärmineralphase Jarosit trat nur in dieser Fraktion auf. Der Rückstand einer nachgeschalteten Filtration mit 0.8 µm Filterpapier enthält röntgenographisch nur Hämatit und Jarosit. Bei der Betrachtung des Filtrerrückstands im Elektronenmikroskop kann man Agglomerate und Einzelteilchen von ca. 100 bis 300 nm differenzieren (**Abb. 3.2.1.1.**). Außerdem scheinen die einzelnen Partikel mit einem Film überzogen zu sein, der sie zusammenkleben läßt. Das kann ein Resultat der Trocknung nach der Trennung in wässriger Suspension und evtl. Ausfällungen der in Wasser löslichen Sulfate sein.

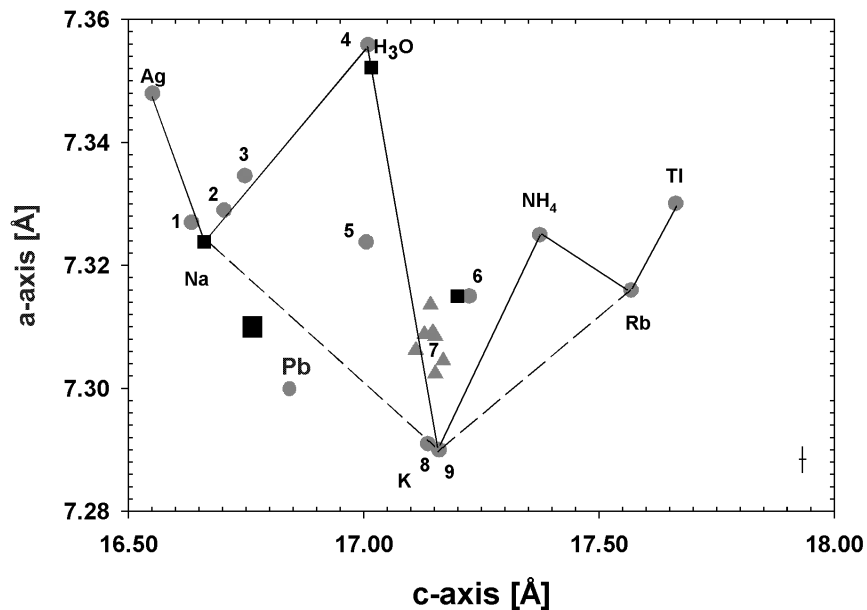


**Abb. 3.2.1.1.:** FE-REM-Aufnahmen des "unmagnetischen" Filtrerrückstands nach der Magnettrennung in der Küvette, Streupräparate verschiedener Versuche: li: Rückstand aus 3 µm Filter, re: Fraktion < 3 µm aus 0.8 µm Filter

Trotz der Anreicherung des Jarosits in dieser Fraktion konnte aufgrund der großen Menge Hämatit keine gute Verfeinerung der Gitterkonstanten erzielt werden. Es waren nur wenige Linien des Jarosits eindeutig im XRD-Spektrum identifizierbar. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten weist eindeutig auf Natrojarosit hin (**Abb. 3.2.1.2., Tab. 3.2.1.1.**). Im REM konnte kein Jarosit identifiziert werden, weder optisch über seine Kristallform noch über entsprechende EDX-Analysen.

**Tab. 3.2.1.1.:** Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung für Natrojarosit,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (Raumgruppe R-3m) aus dem Filtrat der Magnettrennung (Verfeinerung siehe **Anhang C, Tab. C.1.**)

a	7.313 (1)
c	16.761 (4)
Volumen	776.3 (2)



**Abb. 3.2.1.2.:** Vergleich der berechneten Gitterkonstanten (■) mit Literaturwerten verschiedener Jarosite mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (1-9 und ■ [110])

In Abb. 3.2.1.2. ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten verschiedener Jarosite von ihrer chemischen Zusammensetzung dargestellt. Der in dieser Arbeit verfeinerte Jarosit liegt im Bereich der Natrojarosite mit Tendenzen in Richtung Plumbojarosit [111].

Die Linien im Diagramm verbinden die Punkte der Jarositzusammensetzungen mit jeweils steigenden Ionenradien von Ag über Na, Pb, K, Rb zu Tl. Die nicht-radialsymmetrischen Gruppen H<sub>3</sub>O und NH<sub>4</sub> liegen ausserhalb der durch die Verbindung der anderen Ionen-Zusammensetzungen entstehenden Kurve [111].

### 3.2.2. Dichtentrennung

Aufgrund der unterschiedlichen Dichten der im Abbrand identifizierten Phasen (*Tab. 2.3.1.*, Kapitel 2.3) wurde eine Dichtentrennung mit Natriumpolywolframat (PW) als Schwereflüssigkeit durchgeführt [63]. Die dabei erhaltenen Fraktionen setzen sich folgendermaßen zusammen:

Einwaage frisch	:		5 g
Gelöster Anteil	:	10.3 Gew. %*	= 0.5 g
Schwerer Anteil	:	93.6 Gew. %	= 4.2 g
Dekantierter Anteil	:	6.4 Gew. %, =	0.3 g davon
An Oberfläche	:	24.0 Gew. %	
In Schwebe	:	20.0 Gew. %	
Bodenkörper	:	56.0 Gew. %	

\*in diesem Wert ist auch die Menge an Abbrand enthalten, die durch verschiedene Verfahrensschritte verloren wurde (z.B. durch Anhaften an Filterpapier, in Behältern etc.)

Die weitaus größte Fraktion ist, wie zu erwarten, der schwere Anteil. Er besteht aus Hämatit, Magnetit, Jarosit und auch Quarz und Feldspat. Der Anteil, der sich in der Schwebelphase befand, wurde abgetrennt und zentrifugiert. Daraufhin sammelt sich Hämatit im Bodenkörper. Quarz und Feldspat bleiben in Suspension bzw. bleiben an der Oberfläche. Der Gips bildet zusammen mit anderen leicht wasserlöslichen Sulfaten den gelösten Anteil.

Auch mit diesem Separationsverfahren konnten die Phasen des Abbrands nicht getrennt in bestimmten Fraktionen angereichert werden, auch keine eindeutigen "Schwermetallphasen". Die Separation ist nur sehr unvollständig.

In der Regel funktioniert eine Schwerkrafttrennung nur, wenn die Partikelgröße > 50 µm beträgt. Bei kleineren Teilchen überwiegen die Oberflächenkräfte. Das trifft auf Abbrand mit dem sehr feinkörnigen Hämatit zu, der alle anderen Partikel miteinander verbackt bzw. nicht von deren Oberflächen getrennt werden kann. Der Einsatz von Ultraschallenergie zur besseren Dispersion während des Versuchs führte zu keinem größeren Trennerfolg.

Weitere Trennverfahren wie z.B. eine Trennung im Luftstrom nach dem Prinzip des Windsichtens im Zyklon brachten aus den gleichen Gründen keine befriedigenden Resultate. Der einzige Effekt ist die Anreicherung von Hämatit und Jarosit in der sehr feinen Fraktion mit Korngrößen unter 1 µm. Die spezifische Oberfläche der beiden feinsten Fraktionen wurden zu 3.39 m<sup>2</sup>/g in der 1. Kammer und zu 5.79 m<sup>2</sup>/g in der 2. Kammer bestimmt. Sie ist damit gleich bzw. etwas größer, als für die Gesamtprobe des frischen Abbrands (3.7 m<sup>2</sup>/g) und scheint nicht nur durch die Korngröße sondern vor allem durch die Oberflächenrauigkeit (Porosität) der einzelnen Abbrandpartikel bewirkt zu werden (**Abb. 3.2.2.1.**).



**Abb. 3.2.2.1.:** Typisches Gefüge des frischen Abbrandmaterials aus der 1. Kammer des Zyklons in einem Anschliff im REM (BSE), sehr helle Partikel: Hämatit, **A:** graues, glattes Korn: Feldspat (Na,Ca), **B:** hellgrau, verästelt: Mg-Fe-Aluminiumsilikat (evtl. Klinochlor)

Mol. %	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>A</b>	19.8	-	15.1	65.1	-	-
<b>B</b>	-	37.1	18.1	34.7	0.6	9.5

### 3.2.3. Zusammenfassende Beurteilung der Ergebnisse der Separationsverfahren

Aufgrund der großen Adhäsions- bzw. Oberflächenkräfte zwischen den Abbrandpartikeln gelingen bei der Magnettrennung nur geringe Anreicherungen von magnetischen Phasen. Der Grund scheint in der großen Oberfläche bzw. der kleinen Korngröße vor allem der Hämatitpartikel zu liegen. Möglicherweise verkleben auch Ausscheidungen von Sekundärmineralphasen (v.a. Sulfate) auf den Kornoberflächen die einzelnen Abbrandpartikel.

Suspendierende Mittel, wie Tetranatriumdiphosphat oder der Eintrag von Ultraschallenergie können die Teilchen nicht lang bzw. effektiv genug voneinander trennen, um eine Separation in verschiedene Fraktionen, sei es nach magnetischen Eigenschaften oder aus Dichte- bzw. Masseunterschieden, zu bewirken.

Möglich ist die Separation der wasserlöslichen Fraktion und der anschließenden Bestimmung der Elementgehalte und der sich bei der Eintrocknung bildenden Phasen (Kap. Elutionsverfahren).

Separationstechniken der Erzaufbereitung, im speziellen Flotationsverfahren, wurden aufgrund des großen apparativen Aufwands und der Vielzahl möglicher Dispersions-, Flockungsmittel usw. nicht eingesetzt. Die ähnliche Mineralzusammensetzung des Abbrands im Vergleich zu Erzen lassen diese Verfahren vielversprechend erscheinen. Mit Sicherheit wird auch hier die geringe Korngröße die Wirksamkeit beeinträchtigen. Es wäre aber in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit ein Mittel, in Pyrit bzw. Schwefelsäure produzierenden Ländern mit vorhandenen Flotationsanlagen auch die Abbrände zu behandeln und einer erneuten Vermarktung zur Verfügung zu stellen.

Techniken der Trennung durch Oberflächenbeladung, d.h. elektrochemisch über Ausnutzung der elektrischen Doppelschicht (Zeta-Potential) wie für Tonminerale angewendet, scheinen aufgrund der vergleichbaren Korngrößenverteilung für Abbrände geeignet. Allerdings könnte hier die Breite des KG-Spektrums ein handicap sein.

Die Anreicherung von Hämatit gemeinsam mit Jarosit könnte bedeuten, daß die sekundäre, heterogene Jarositbildung auch auf Hämatitoberflächen stattfindet und nicht nur an Quarz- und SiO<sub>2</sub>-Glasoberflächen als Kristallisationskeime gebunden ist [112]. Die Oberfläche von Hämatit ist sehr geeignet für Adsorptionen aller möglichen Metallionen und unter sauren pH-Bedingungen durch S-S-H-Gruppen definiert [113]. Es bilden sich ternäre Oberflächenkomplexe zwischen Oxidoberfläche, Sulfat und Metallion. Dabei werden mehr Metallionen adsorbiert, als ohne Sulfatbelegung der Oberfläche [114]. Eine Keimbildung und Kristallisation der adsorbierten Spezies in Form von Jarosit unmittelbar auf den Oberflächen ist gut möglich (siehe auch Abb. 3.1.5.9.).

Möglicherweise werden aber auch nur die meist sehr kleinen Jarositektalle durch die mechanische Beanspruchung während der Trennverfahren von den Keimbildungsoberflächen entfernt oder wurden durch homogene Keimbildung bei Übersättigung in den Porenlösungen gebildet und finden sich aufgrund ihrer geringen Größe zusammen mit dem feinkörnigen Hämatit in der Feinfraktion wieder. Mikroskopisch konnten keine eindeutigen Hinweise für die eine oder andere Theorie gefunden werden.

Für diese Arbeit wurden weitere Separationsversuche an diesem Punkt eingestellt und versucht die Korngröße des Hämatits in Sinterversuchen zu vergrößern (Kapitel 3.4.).



### 3.3. Elutionsverfahren

Das Verhalten des frischen und des 40 Jahre abgelagerten Abbrands gegenüber verschiedener Elutionsmittel und unter verschiedenen Bedingungen wird beschrieben. Es sollen dabei zum einen Rückschlüsse auf die Schadstoffquellen gezogen werden, zum anderen ermöglichen die Ergebnisse eine Quantifizierung des in den unterschiedlichen Milieus mobilisierbaren Inventars einschließlich der ökotoxischen Elemente. Verschiedene Elutionsverfahren sollen dabei die Bandbreite möglicher Szenarien in der Umwelt überspannen und möglichst auch das Langzeitverhalten erfassen (Probenplan: **Anhang D, Abb. D.1.**). Als Vergleichswerte dienen die Ergebnisse der Untersuchungen von Abbrandproben gleicher Herkunft mit sequentieller Elution und in Langzeitsäulenversuchen [50, 115].

Die Auswahl der Verfahren wurde aufgrund der durch die mineralogische Charakterisierung bestimmten Eigenschaften des Abbrandmaterials getroffen. Die Differenzierung nach verschiedenen gebundenen Fraktionen, die durch klassische, häufig durchgeführte, sequentielle Extraktionen möglich erscheint, ist nach der mineralogischen Charakterisierung im Falle des Abbrands wenig sinnvoll [116, 117]. Kiesabbrand aus Kelheim besteht hauptsächlich aus Eisenoxiden, aluminium-silikatischen Phasen (Feldspäte, Quarz), Sulfiden und leicht wasserlöslichen Sulfaten. Ein bestimmter Teil der Inventare ist sorptiv vor allem an die Eisenoxidoberflächen gebunden und wird entweder beim Auflösen dieser Fraktion freigesetzt oder ist direkt wasserlöslich. Eine Differenzierung der wasserlöslich-adsorptiv gebundenen Fraktion von wasserlöslichen Sulfaten ist nicht möglich. Karbonate, Mn-Oxide und organische Bindungsformen treten sowohl im frischen als auch im 40 Jahre alten Abbrand nicht auf.

#### 3.3.1. Bestimmung des pH-Werts (Boden-pH nach DIN 38 414)

*Tab. 3.3.1.1.: Bestimmung des pH-Werts in aufgeschlammten Proben des frischen und 40 jährigen Abbrands nach DIN 38 414 [64]*

	Einwaage Feststoff	Zugabe deionisiertes Wasser [ml]	pH	Gew. % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im Feststoff
frisch	4.7 ml, 5 g	2	2.8	0.003
	10 ml, 11 g	5	3.3	0.001
40a	10 ml, 22.5 g	5	3.1	0.001

Der Boden-pH-Wert in den wassergesättigten Suspensionen der verschiedenen Abbrandproben liegt bei beiden Proben bei ca. 3.1. Der aus den Werten berechnete Gehalt an Schwefelsäure im Feststoff ist geringer, als die durch komplexe Elutionsversuche mobilisierte Menge. Abgesehen davon, daß die pH-Wert-Messung in "dicken" Suspensionen aufgrund der ungleichmäßigen Benetzung der Elektrode mit einem relativ großen Fehler behaftet ist, wird die Schwefelsäure durch größere Mengen Wasser und mechanische Beanspruchung wie Rühren, Schütteln oder Ultraschallenergieeintrag besser aus den Porenräumen des Abbrandmaterials mobilisiert. Aggregate werden aufgebrochen und setzen in geschlossenen Porenräumen vorhandene Oberflächen und Lösungen frei. Der tatsächliche Gehalt in

den Abbränden wird bei längerer Elution zusätzlich durch Neubildungsreaktionen (z.B. Sulfidoxidation) überlagert.

### 3.3.1.1. Bestimmung des Schwefelsäuregehalts

In den verschiedenen Elutionsversuchen wurde bei unterschiedlichen Oberfläche zu Volumenverhältnissen, Elutionszeiten und Temperaturen der pH-Wert von wässrigen Suspensionen des frischen und 40 jährigen Abbrands bestimmt. Aus dem pH-Wert und aus Bilanzierungen der Lösungsinventare kann die Menge an mobilisierter, freier Schwefelsäure abgeleitet werden. Die Resultate sind sehr unterschiedlich (*Tab. 3.3.1.1.1.*).

*Tab. 3.3.1.1.1.: Bestimmung des Schwefelsäuregehalts in Abbrandproben aus pH-Wert-Messungen, Bilanzierungen der Eluate und über die Dampfdruckkurve von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

Methode, Probe, O/V		pH <sub>exp.</sub>	pH <sub>calc.</sub> , aus S-Bilanz	Säuregehalt im Feststoff [Gew. %]
Dampfdruck, 12g frisch in 50ml 8.9 * 10 <sup>-5</sup> m <sup>-1</sup>	über Gewichtszunahme des Trockenrückstands bei Umgebungsbedingungen	-	-	0.345
DIN 38 414	5g frisch, 2ml, 9.25 * 10 <sup>-6</sup> m <sup>-1</sup>	2.8	-	0.003
	11g frisch, 5 ml,	3.3	-	0.001
	10ml 40a, 5ml, 9.9 * 10 <sup>-7</sup> m <sup>-1</sup>	3.1	-	0.001
DEVS4 100g in 1000 ml	frisch, 3.7 * 10 <sup>-5</sup> m <sup>-1</sup>	3.67	-	0.01
	40a, 1.35 * 10 <sup>-6</sup> m <sup>-1</sup>	3.54	-	0.01
leicht lösl. Sulfate 100g in 200ml	frisch, 1.85 * 10 <sup>-6</sup> m <sup>-1</sup>	-	2.7	0.02
	40a, 6.75 * 10 <sup>-6</sup> m <sup>-1</sup>	-	2.6	0.025
1. Schritt der seq. Elution 100g in 200ml	frisch, 1.85 * 10 <sup>-6</sup> m <sup>-1</sup>	3.4	<b>1.4</b>	exp.: 0.004 / cal.: <b>0.4</b>
	40a, 6.75 * 10 <sup>-6</sup> m <sup>-1</sup>	3.4		exp.: 0.004 / cal.: 0.005
Autoklaven 10g in 40ml 9.25 * 10 <sup>-7</sup> m <sup>-1</sup>	frisch, 14d	2.5	2.01	exp.: 0.06 / cal.: 0.19
	frisch, 50d	1.84	1.83	exp.: 0.29 / cal.: 0.29
	frisch, 160d	2.03	2.57	exp.: 0.18 / cal.: 0.05
	frisch, 250d	2.41	1.82	exp.: 0.08 / cal.: 0.29

Der aus der Bestimmung des pH-Werts (Boden-pH) berechnete Schwefelsäuregehalt im Abbrand ist um 2 Größenordnungen niedriger, als der über die Dampfdruckkurve von Schwefelsäure berechnete Wert. Auch die Berechnungen aus pH-Werten und Bilanzierungen der Eluate verschiedener Elutionsverfahren schwankt stark. Über den pH-Wert ergeben sich im Mittel Gehalte von 0.001 bis 0.01 Gew. % Schwefelsäure in beiden Abbrandmaterialien. Die Bilanzierungen dagegen ergeben Gehalte von 0.2 - 0.4 Gew. % für frischen und 0.005 - 0.03 Gew.% für alten Abbrand.

In DEVS4-Tests und bei sequentiellen Elutionen wird im Vergleich zum DIN-Versuch [64] (Boden-pH) mehr Wasser eingesetzt; die Probe wird geschüttelt. Die Abbrandproben sind zudem länger in

Kontakt mit dem Lösungsmittel und die pH-Wertmessung in verdünnten Lösungen ist mit einem geringeren Meßfehler behaftet.

Für den ersten Schritt der sequentiellen Elution des frischen Abbrands liegt der sich nach einer Bilanzierung aus dem Restschwefelgehalt ergebende Schwefelsäuregehalt um den Faktor 100 höher als der aus dem experimentell bestimmten pH-Wert errechnete Gehalt. Die Ionenkonzentration im Eluat wird durch Komplexbildungs-, Adsorptions-, Neutralisations-, Fällungs- und Hydrolyse Reaktionen beeinflusst. Die Überlagerung dieser Effekte und die Veränderung der Lösung durch Ultrafiltration (Kolloide) und Ansäuern machen eine verlässliche Bestimmung des Säuregehalts unmöglich.

Bei sehr kurzer Elution zur Bestimmung der leicht löslichen Sulfate ergibt sich aus der Bilanzierung für beide Abbrandproben ein Gehalt von 0.02 Gew. % Säure. Der entsprechende pH-Wert liegt aber deutlich unterhalb der experimentellen Daten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Schwefelsäure durch größere Mengen Wasser und mechanische Beanspruchung wie Schütteln oder Ultraschallenergieeintrag besser aus den Porenräumen des Abbrandmaterials mobilisiert wird. Aggregate werden aufgebrochen und setzen in geschlossenen Porenräumen vorhandene Oberflächen und Lösungen frei. Der tatsächliche Gehalt in den Abbränden wird dabei durch Neubildungsreaktionen (Sulfidoxidation, Hydrolyse) überlagert.

Der Gehalt in altem Abbrand ist gleich bzw. leicht geringer, als in frischem Abbrand.

### 3.3.2. Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten

Aufgrund der Ergebnisse der Charakterisierung sollten in einem Experiment nach Jambor und Boyle leicht lösliche Sulfate aus frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand nach einer Einwirkzeit von 60 s mit Wasser extrahiert werden [67]. Die Lösung wurde filtriert und auf dem Sandbad bei 60°C eingetrocknet.

Die Elutionslösung des frischen Abbrands enthielt 18.54 g/l Trockenrückstand, bei 40a wurden nur 3.11 g/l eluiert. Die Analyse der Elutionslösungen mit ICP-OES ergab folgende Konzentrationen:

**Tab. 3.3.2.1.:** Chemische Zusammensetzung der Elutionslösungen der Proben frisch und 40a im Versuch nach Jambor und Boyle (100g in 200ml) in [mg/l] Lösung bzw. [mg/kg] Feststoff [67]

		S	P	Zn	Co	Mn	Fe	Mg	Ca	Cu	Al
<b>frisch</b>	mg/l	2720	3.4	847	26.4	353	21.5	423	407	332	545
	mg/kg	5440	6.8	1694	52.7	706	43	845	815	663	1091
<b>40a</b>	mg/l	486	n.n.	14.9	0.13	3.2	0.13	23.2	468	5.1	14
	mg/kg	972	0	30	0.20	6.3	0.24	46	936	10.2	28

		Na	K	Si	As	Pb	Cd	Ni
<b>frisch</b>	mg/l	2.2	3.2	0.2	0.1	0.1	3.6	4.5
	mg/kg	4.3	6.5	0.5	0.2	0.2	7.2	9
<b>40a</b>	mg/l	2.2	0.9	2.3	0.05	0.05	0.1	0.05
	mg/kg	4.5	1.7	4.7	0.1	0.1	0.2	0.1

Die Konzentrationen in der Elutionslösung des 40a liegen um ein Vielfaches unter den Konzentrationen für frischen Abbrand. Ausnahmen bilden Ca und Si, die im Falle des Ca in der gleichen Größenordnung und bei Si um einen Faktor 10 darüber liegen.

Von Gélinas et al. wurde vorgeschlagen die eluierten Elemente auf die Elutionsmasse und nicht auf die Masse der Einwage zu beziehen, um verschiedenartige Proben besser miteinander vergleichen zu können [118]. Demnach bestehen bei beiden Proben ca. 70 Gew. % der Elutionsmasse erwartungsgemäß aus Sauerstoff. Die verbleibenden 30 % bestehen bei der Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands zu jeweils ca. 15 % aus S und Ca. Der Anteil aller anderen Elemente liegt unter 1 % (siehe **Anhang D, Tab. D.1.**).

Bei der Elution des frischen Abbrands besteht die Elutionsmasse ebenfalls aus ca. 15 % S. Im Unterschied zur Probe 40a sind aber die Elemente Zn, Al, Mg, Ca, Mn und Cu mit jeweils 1.8 bis 4.6 % enthalten.

Es werden also im frischen Abbrand vorrangig die entsprechenden Metallsulfate eluiert, bei 40 jährigem Abbrand vor allem Gips. Trotzdem sind die Anteile z.B. an As und Pb an der Elutionsmasse für frischen Abbrand geringer, als bei der 40 jährigen Probe (Faktor 3-4 x, **Anhang D, Tab. D.1.**).

Im Eluat des 40 Jahre abgelagerten Abbrands ist die Konzentration von S um ca. 41 mg/l bzw. 8.5 % des Gesamtgehalts in der Lösung höher als eine völlige Abgleichung der Elemente, außer Si, mit Sulfat ergeben würde. Das bedeutet auch in der Probe 40a liegt freie Schwefelsäure in der Porenlösung vor. Eine andere Möglichkeit wäre die Freisetzung von an Oberflächen adsorbierter Schwefelsäure oder die Adsorption der Metalle der gelösten Sulfatsalze an den Feststoffoberflächen. Sie wären der Eluatanalyse und damit der Bilanzierung entzogen. Aus dem Restschwefelgehalt ergibt sich ein Gehalt von ca. 0.025 Gew. % Schwefelsäure im Feststoff 40a.

Die Elutionslösung des frischen Abbrands wird durch den hohen Sulfatgehalt und die hohen Konzentrationen an Zn, Al, Mg, Mn, Ca, Cu, Co und Fe bestimmt. Auch die Konzentrationen von Ni und Cd sind relativ hoch. Trotz der Annahme, daß alle Elemente als Sulfate vorliegen bleibt auch hier ein Restbetrag von ca. 35 mg/l S bzw. 1.3 % der Gesamtlösungskonzentration an S. Bei der Umrechnung dieses Restschwefelgehalts in Schwefelsäure erhält man einen Gehalt von ca. 0.02 Gew. % Schwefelsäure im Feststoff. Die Konzentrationen an freier Schwefelsäure würden pH-Werten von 2.7 für frischen Abbrand und 2.6 für die Probe 40a entsprechen.

Röntgenographisch sind im Trockenrückstand des frischen Abbrands Gips bzw. Bassanit, Bianchit, Alunogen, Kieserit bzw. Hexahydrat und evtl. Mallardit und  $K_2CaMg(SO_4)_3$  nachweisbar (**Anhang D, Abb. D.3.**).

Im Trockenrückstand des Versuchs mit 40 Jahre abgelagertem Abbrand sind ebenfalls Gips, Bianchit, Alunogen und evtl. Ilesit und Hexahydrat nachweisbar (**Anhang D, Abb. D.4.**). Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Lösung sind diese Mineralparagenesen sinnvoll.

Beim Vergleich der auf die Einwage normierten Werte mit den Gehalten im frischen Abbrand zeigt sich, daß bereits nach 60 s die Hälfte des Gehalts an Zn und Mg bzw. 1/5 des Gehalts an Co, Mn, Cu mobilisiert werden, bei Pb und As liegt der Faktor bei ca. 1/1000.

Aus 40 Jahre abgelagertem Abbrand wird ca. 1/30 des Mn und Mg sofort mobilisiert. Für die Elemente Zn, Co, Cu und Al liegt der Anteil bei ca. 1/500 des Gehalts im Feststoff und für As und Pb nur bei 1/10000 bzw. 1/100000.

### 3.3.3. Säurelöslicher Anteil in frischem Abbrand

In einem Versuch mit 2 g frischem Abbrand und 70 ml konzentrierter Salzsäure wurde versucht, den gesamten säurelöslichen Anteil zu mobilisieren. Die Lösung ist nach einigen Tagen klar und gelb. Der zurückbleibende feste Rückstand (ca. 8 Gew. %) besteht aus Quarzkörnern sowie aus hellen und dunklen Körnern. Die hellen Partikel sind dabei leicht und schweben beim Waschen mit deionisiertem Wasser in der Lösung, während die dunklen Partikel zu Boden sinken. Röntgenographisch sind Quarz, Rutil und Feldspat nachweisbar. Eine genaue Identifizierung des Feldspats anhand der röntgenographischen Analyse war aufgrund der wenigen auftretenden Linien nicht möglich. Im Diffraktogramm ist der Untergrund im Bereich zwischen 20-30 °2 $\theta$  erhöht, was auf während der Säurebehandlung entstandene, amorphe silikatische bzw. aluminosilikatische Phasen hinweist.

Am REM konnten neben Quarz und Rutil Partikel mit Al zu Si Verhältnissen von 1 zu 3, wie in Alkalifeldspäten nachgewiesen werden. Die Partikel hatten dabei einen Durchmesser von ca. 5 bis 20  $\mu\text{m}$ . Sie enthielten geringe Konzentrationen an K bzw. Na und zusätzlich Cu, Fe, Mn und Mg. Andere Partikel mit Durchmessern von ca. 10  $\mu\text{m}$  mit Al zu Si Verhältnissen von 1 zu 1.6 bzw. zu 2.4 enthielten sowohl Na als auch K und zusätzlich Fe, Ti, P, S, Cl und F. Kleinere Partikel (2  $\mu\text{m}$ ) mit noch weniger Al (Al:Si = 1:5.5) sind Fe-reich und enthalten zusätzlich Ti, Cr und Ni. Auch hier sind P, S und Cl nachweisbar (**Tab. 3.3.3.1.**). Diese Partikel könnten teilweise amorphem Charakter haben.

**Tab. 3.3.3.1.:** Chemische Zusammensetzung einzelner, in HCl-konz. unlöslicher Partikel aus frischem Abbrand (EDX im REM in [Mol. %])

	Al:Si Verhältnis	K	Na	Cu	Fe	Mn	Mg	Ti	Cr	Ni	P	S	Cl	F	O
5 - 20 $\mu\text{m}$	7.7:20.4 <b>1:3</b>	0.8	0.6	2.4	0.6	0.1	0.3								67
ca. 10 $\mu\text{m}$	7.9:12.6 <b>1:1.6</b>	1.2	1.7		0.2			0.2			0.2	0.7	0	0	75
	6.9:16.6 <b>1:2.4</b>	0.9	0.5		0.4			0.5			0	1.4	0.1	1	72
ca. 2 $\mu\text{m}$	2.5:13.8 <b>1:5.5</b>	0.1	1		8		0.2	0.5	2.0	0.8	0.1	0.8	0.2		70

Die beschränkte Ortsauflösung der EDX-Analyse (bei 10 kV mindestens 5  $\mu\text{m}$ ) erlaubt keine eindeutige Bestimmung der Phasen, da z.T. durch Streuanregung mehrere Partikel zum Analysenergebnis beitragen.

Die RFA-Analyse des Rückstands ergab folgende chemische Zusammensetzung:

72 Gew. % SiO<sub>2</sub>      14 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      2.9 Gew. % SO<sub>3</sub>      2.9 Gew. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 2.3 Gew. % K<sub>2</sub>O      2.0 Gew. % TiO<sub>2</sub>      1.0 Gew. % Na<sub>2</sub>O

Die Konzentrationen der Elemente Zn, Cu, Mg, Mn und Ca liegen bei 0.1-0.5 Gew. %; Cr, Se und Pb sind im Spurenbereich enthalten (200-700 ppm). Die Konzentrationen der Elemente As, Cd, Sn, Tl, Hg, Co und Ni liegen unterhalb der Nachweisgrenzen (**Anhang D, Tab. D.2.**).

Dementsprechend findet man fast das gesamte Fe mit ca. 57 Gew. % in den Eluaten wieder. Die Elemente Ca, Ni und fast der gesamte Anteil an Cu, Zn und S werden ebenfalls eluiert.

Die Freisetzung von Na, Mg, K, Ti, Cr, Co und As betrug ca. 30-50 % des gesamten Inventars, wobei z.B. beim As der Gehalt von 0.045 Gew. % im festen Abbrand nahe der Nachweisgrenze der RFA liegt. Ausnahmen bilden Al und Mn, die jeweils nur zu 17-25 % mobilisiert wurden, und Si, das nur zu weniger als 1 % in der Lösung nachgewiesen wurde.

### 3.3.4. DEV S4-Test

Der DEV S4-Test ist ein in Deutschland zur Beurteilung von Abfällen vorgeschriebenes Standardelutionsverfahren. Seine Aussagekraft ist begrenzt (siehe Einleitung, beschreibt nur das Anfangsstadium einer Deponie = erste Auslaugung durch Wasser, Reaktionen bei Milieuänderungen im Rahmen der Deponiegeschichte nicht zugänglich, keine Aussage über Langzeitstabilität) und wird immer wieder in vielen Arbeiten diskutiert [z.B. 43, 119]. In dieser Arbeit sollte ein Verfahren angewendet werden, für dessen Ergebnisse eindeutige Grenzwerte und Regelungen vorliegen, mit denen das untersuchte Abbrandmaterial verglichen und eingestuft werden kann. Außerdem ist der 24 Stunden Test im Falle des Abbrands durchaus für die Beurteilung der Kurzzeitgefährdung durch Ausspülung der leicht löslichen Inventare z.B. bei starkem Wassereintrag durch Regen sinnvoll.

Die Ergebnisse der Tests für die Proben frisch und 40a sind in **Tabelle 3.3.5.1.** im Vergleich zu Grenzwerten der Trinkwasserverordnung bzw. der Bestimmungen zur Deponierung dargestellt [120, 121].

Für frischen Abbrand werden die Grenzwerte der Deponieklasse II für die Elemente Cu, Zn und für den pH-Wert überschritten. Aus diesem Grund muß der Kiesabbrand als besonders überwachungsbedürftiger Abfall teuer deponiert werden.

Das Eluat des frischen Abbrands wird bestimmt durch S und Ca-Konzentrationen über 200 mg/l und ca. 50 mg/l Al, Mg, Mn, Cu und Zn. Der Fe-Gehalt ist sehr gering (ca. 2 mg/l). Erstaunlich mobil sind Co und Ni mit Konzentrationen von 1-4 ppm trotz der relativ geringer Konzentrationen im frischen Abbrand.

Die Gehalte der Eluate des 40 Jahre abgelagerten Abbrands dagegen überschreiten nach Abzug der Toleranz von 50 % die Grenzwerte für die Lagerung auf Deponieklasse II nicht mehr. Lediglich der pH-Wert liegt weiterhin leicht unterhalb des Grenzwertes. Die Konzentrationen der Elemente Cu, Zn und Pb im Eluat überschreiten die Grenzwerte für Deponieklasse I, der Wert für Cd liegt genau beim Grenzwert.

In einem weiteren Versuch mit vorher aufgemahlenem Material der 40a Probe sollte festgestellt werden, ob die Zerstörung der Kornverbände neue reaktive Oberflächen schafft oder/und geschlossene Porenräume zerstört werden und die Inventare der Eluate erhöht sind.

Die Ergebnisse zeigen eine Erhöhung der Mobilität aller, für die Grenzwerte wichtigen Elemente außer Al, Cu, Ca, S und As. Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit sind fast unverändert.

Da der 40 jährige Abbrand nicht weniger Schadstoffe enthält als frischer Abbrand, bedeuten die mindestens um einen Faktor 10 geringeren Schwermetallgehalte im Eluat eine geringere Mobilität der Inventare nach 40 Jahren Ablagerung. Ausnahmen bilden die Elemente Ca, Pb und Cd. Sie werden in einem größeren Umfang freigesetzt als in frischem Abbrand. Allerdings ist im alten Abbrand auch

wesentlich mehr Pb und Ca enthalten. Für Cd kann keine Aussage getroffen werden, da die Gehalte in den analysierten Feststoffen unter der Nachweisgrenze der RFA (< 0.006 Gew. %) liegen.

Vor allem aus frischem Kiesabbrand werden bedeutende Teile des Schadstoffinventars sofort mobilisiert. Die von ihm ausgehende Kurzzeitgefährdung ist wesentlich größer, als z.B. die von verschiedenen Müllverbrennungsschlacken (**Tab. 3.1.3.3.** und [79]). Dabei spielt neben der unterschiedlichen Löslichkeit vorhandener Phasen auch das größere Oberflächen zu Volumenverhältnis des Abbrands eine entscheidende Rolle.

**Tab. 3.3.4.1.: Ergebnisse des DEV S4-Tests für frischen und 40a Abbrand in [mg/l]**

	frisch*	40a*		Grenzwerte		TVO mg/l
			gemahlen*	Deponiekl. I	Deponiekl. II	
Mg	<b>31.4</b>	3.4	4.3			50 mg/l
Al	<b>56.7</b>	2.7	2.4			6.7 mg/l
S	<b>465</b>	<b>252</b>	<b>259</b>			80 mg/l
K	0.00	0.9	2.3			12 mg/l
Ca	277	291	289			400 mg/l
Cr	0.02	< NWG	< NWG	< 0.05 mg/l	< 0.5 mg/l	0.05 mg/l
Mn	<b>54.5</b>	0.52	0.71			0.05 mg/l
Fe	1.9	0.07	<b>1.6</b>			0.2 mg/l
Co	<b>4.0</b>	0.03	0.06			
Ni	<b>0.65</b>	0.01	0.02	< 0.2 mg/l	< 1 mg/l	0.05 mg/l
Cu	<b>57.9</b>	1.6	1.6	< 1 mg/l	< 5 mg/l	
Zn	<b>45.76</b>	2.8	3.2	< 2 mg/l	< 5 mg/l	5 mg/l
As	0.04	< NWG	< NWG	< 0.2 mg/l	< 0.5 mg/l	0.01 mg/l
Pb	0.01	0.30	<b>0.64</b>	< 0.2 mg/l	< 1 mg/l	0.04 mg/l
Cd	0.04	0.05	0.07	< 0.05 mg/l	< 0.1 mg/l	0.005 mg/l
pH	<b>4.2</b>	5.3	5.4	5.5 bis 13		
Lk.	2.9	1.2	1.2	< 10mS/cm		
Tm	4.8 Gew. %	1.3 Gew. %	1.4 Gew. %	< 3 Gew. %	< 6 Gew. %	

\* 50% Toleranzabzug

Lk: elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]; Tm: Trockenmasse der eingedampften Eluate; TVO: Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung

fett:	Grenzwerte der Dk II auch nach Toleranzabzug überschritten, bzw. TVO
normal:	Grenzwerte der Dk I auch nach Toleranzabzug überschritten, bzw. TVO

### 3.3.5. Sequentielle Elution mit Wasser

Die sequentielle Elution oder Extraktion mit deionisiertem Wasser wurde durchgeführt, um das maximal mit Wasser mobilisierbare Inventar des Abbrandmaterials in Anlehnung an die Situation einer permanenten Perkolation des Haldenkörpers mit Regenwasser als eine Art "worst case" zu simulieren.

Im Grunde entspricht das hier angewendete Verfahren einem wiederholten DEV S4-Test bzw. einem Kaskadenansatz und sollte ähnliche Tendenzen, aber auch zusätzliche Aussagen liefern [122]. Schwer

wasserlösliche Spezies oder Änderungen der Löslichkeit als Funktion der Eluatbeladung werden z.B. im 24 h-Versuch nicht erfaßt. Auch kinetische Aspekte und die langsame Schaffung neuer Oberflächen durch Auflösung von Verwitterungsschichten könnten in einem mehrmals wiederholten Elutionsverfahren evtl. aufgedeckt werden.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Lysimetertests der GSF [50, 115] kann über die Summenparameter wie pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der Fortschritt der Elution beurteilt werden. Auch das Verhalten der verschiedenen Elemente bezüglich der Freisetzung kann verglichen werden.

#### 3.3.5.1. Elution von frischem Abbrand

Die sequentielle Elution von 100 g frischem Abbrand wurde mit je 200 ml deionisiertem Wasser durchgeführt. Die Entwicklung des pH-Werts, der elektrischen Leitfähigkeit und der Eluatkonzentrationen wurden verfolgt (**Anhang D, Tab. D.3.1.-2.**). Zusätzliche Analysen des Trockenrückstands und der festen Eluatreste erweitern die Ergebnisse.

Die elektrische Leitfähigkeit fällt sehr steil bis zum 5. Elutionsschritt, um dann über ein Plateau bis zum 10. Schritt wiederum sehr steil bis unter die Leitfähigkeit von Leitungswasser und langsam bis zu der von deionisiertem Wasser abzufallen. Der Verlauf der pH-Werte in den Eluaten kann in verschiedene Abschnitte gegliedert werden.

Die **1. Stufe** reicht vom ersten bis zum 5. Elutionsschritt und ist durch einen steilen Anstieg des pH-Werts definiert. Die Entwicklung der Leitfähigkeit und die Eluatkonzentrationen aller Elemente korrelieren gut mit diesem Verlauf.

Bewirkt wird dieses Verhalten durch die Freisetzung von Schwefelsäure aus dem Abbrand und der Auflösung leicht löslicher Sulfate. Dabei ist nach der Bilanzierung ein S-Überschuß in den Eluaten der ersten beiden Elutionsschritte zu verzeichnen (**Tab. 3.3.5.1.1.**). Danach scheint das Porenwasser vollständig ausgetauscht. Schwefelsäure kann nur noch z.B. aus der Oxidation von Pyrit nachgebildet werden. Während der letzten Elutionsschritte (30-38) wird evtl. wieder in geringer Menge Schwefelsäure freigesetzt. Die Abweichungen in der Bilanzierung liegen aber im Bereich des Meßfehlers. Das leichte S-Defizit in den Eluaten der Schritte 3-5 entsteht möglicherweise dadurch, daß nicht alle Kationen aus Sulfaten mobilisiert werden, sondern z.B. auch Alumosilikate (Feldspat) gelöst werden. Die Elution dieser Phasen trat in den ersten Schritten evtl. auch schon auf, konnte aber durch den S-Überschuß aus der freien Schwefelsäure nicht gemessen werden. Das würde auch bedeuten, daß der errechnete Schwefelsäuregehalt etwas unter dem tatsächlichen liegt (siehe Diskrepanz Schwefelsäuregehalt Kap. 3.1.1., 3.3.1. und 3.3.2.)



**Tab. 3.3.5.1.1.:** *Sequentielle Elution des frischen Abbrands, Bilanzierung der Lösungsinventare, Restgehalt an Schwefel und Schwefelsäuregehalt in Gew. % der Einwaage*

Elutions- schritt	Ca [mg/l]	S [mg/l]	Rest S ohne Gips [mg/l]	Rest S nach Bilanz [mg/l]	Gehalt an Schwefelsäure [Gew. %]
1	644.9	2901.4	2385.6	625.1	0.4
2	786.3	1198.7	569.7	192.0	0.1
3	861.0	780.0	91.4	-3.0	-0.002
4	923.4	666.6	-72.0	-103.5	-0.06
5	868.7	645.9	-49.0	-59.1	-0.04
12	13.5	12.8	2.0	1.0	0.0006
20	0.24	1.8	1.7	1.1	0.0006
30	0.15	0.3	0.7	0.6	0.0003
38	0.08	0.7	0.7	0.5	0.0003

Die **2. Stufe** ist durch konstante Werte für pH-Wert, Leitfähigkeit, S- und Ca-Konzentrationen gekennzeichnet. Auch die Konzentrationen der übrigen Kationen nehmen ab dem 5. Schritt deutlich weniger ab, als vorher. Die neben Ca und S die Eluate dominierenden Elemente  $\text{Cu} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg}$  weisen im ersten Eluat Konzentrationen zwischen 400 und 600 mg/l auf und nehmen dann rapide bis zum 5. Schritt, auf Werte unterhalb der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung (TVO) ab. Eine Ausnahme bildet Mn, dessen Konzentration erst im 20. Eluat die Grenzwerte unterschreitet ( $< 0.05$  mg/l).

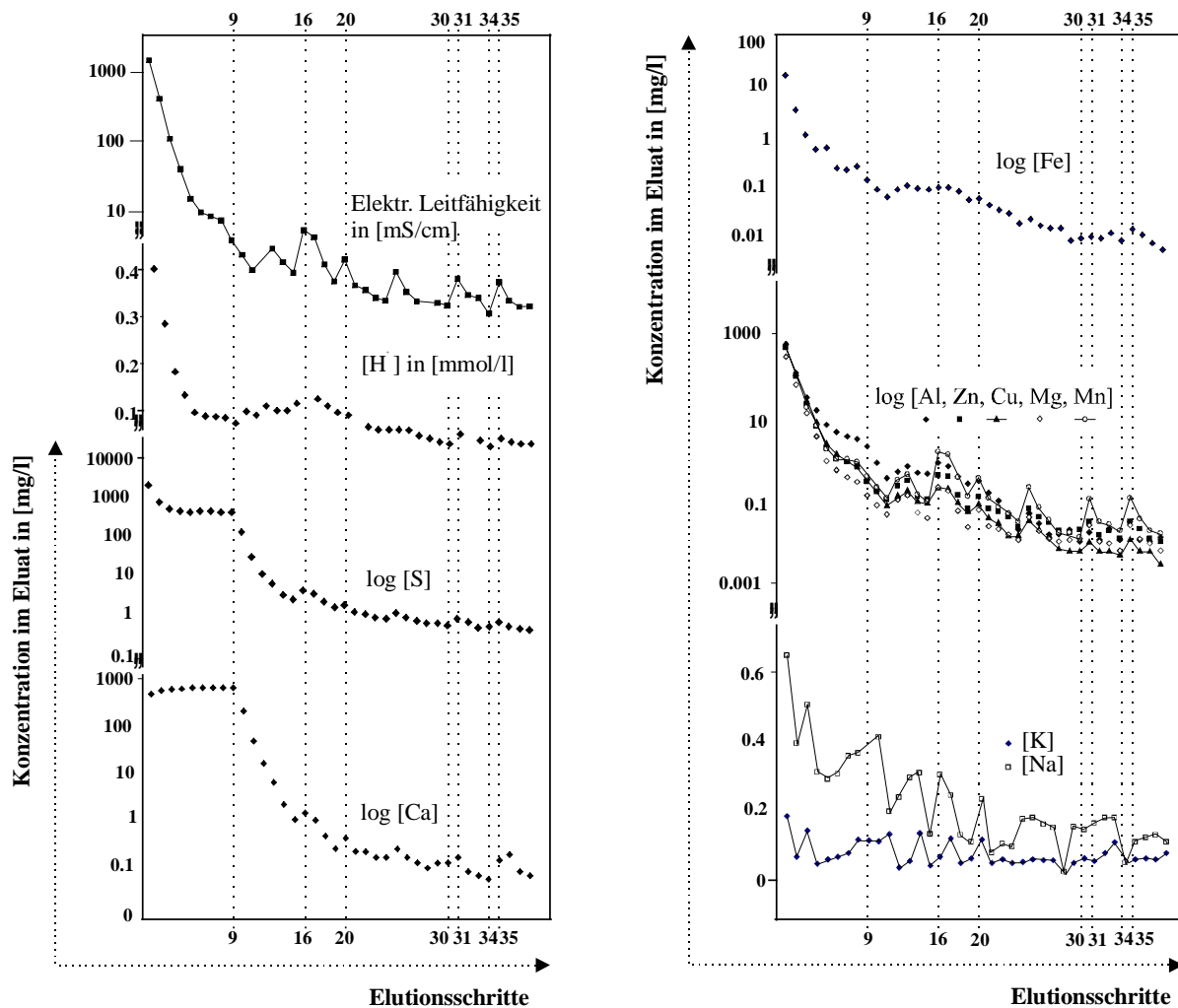
Bis auf Si, K und As zeigen auch alle übrigen Elemente das gleiche Verhalten. Die Konzentrationen erreichen nach den ersten 5 Elutionen die jeweiligen Grenzwerte der TVO.

Berechnungen der Sättigungsindizes für mögliche Mineralphasen mit Hilfe des Programmes Phreeq-C und der Datenbank Minteq zeigen deutliche Übersättigungen vor allem von Hämatit und anderer Fe-Oxide während der gesamten Elution (**Anhang D, Abb. D.2.**). Gips ist bis zum 9. Schritt leicht übersättigt bzw. im Gleichgewicht mit der Lösung ( $0 < \text{SI} < 1$ ) und sorgt so für eine hohe Sulfatkonzentration in den Eluaten. Dadurch ist z.B. Jarosit in diesem Bereich übersättigt.

Durch die oxidierenden Bedingungen während der Elution wird Pyrit gelöst und Säure produziert. Der pH-Wert von ca. 4 ist dabei charakteristisch für die Oxidation von Pyrit im Gleichgewicht [123].

Die **3. Stufe** reicht vom 10. bis zum 16. Schritt und ist durch einen pH-Wert- und Leitfähigkeitsabfall, fallende S- und Ca-Konzentrationen und eine vermehrte Mobilisierung der übrigen Hauptlösungskomponenten Al, Zn, Cu, Mg, Mn und Fe gekennzeichnet. Das Eluat des 16. Elutionsschritts hat dabei den geringsten pH-Wert, die größte Leitfähigkeit und Kationenkonzentration. Erstmals steigt die Sulfat- und die Ca-Konzentration in diesem Eluat wieder an.

Die gleichzeitig fallende Leitfähigkeit bei paralleler  $[\text{H}^+]$ -Erhöhung zeigt, daß die Leitfähigkeit durch die Metallkationen bestimmt wird und nicht positiv mit dem pH-Wert korreliert ist.

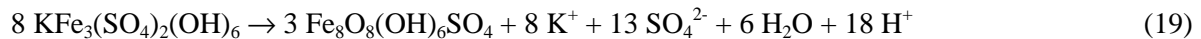


**Abb. 3.3.5.1.1.:** Entwicklung der Leitfähigkeit, des pH-Werts bzw. der [H<sup>+</sup>]-Konzentration und der Konzentration der Hauptlösungskomponenten während der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser

Der Sättigungsindex für Gips fällt ab dem 10. Schritt auf Werte unter Null und nimmt bis zum Ende des Elutionsversuchs weiter ab. Die damit verbundene Verringerung der Sulfatkonzentration führt zur Untersättigung von Natrojarosit. Die Jarosite waren bis zum 10. Schritt deutlich übersättigt. K-Jarosit ist erst ab dem 17. Schritt untersättigt. Das könnte bedeuten, daß der säureproduzierende Prozeß zwischen dem 9. und 16. Schritt der Hydrolyse von Natrojarosit im Abbrandmaterial entspricht.

Da die Sulfatkonzentration weiter abnimmt, muß gleichzeitig eine sulfathaltige Phase gefällt werden. Dafür kommt K-Jarosit oder Schwertmannit in Frage. Aufgrund der Entwicklungen der K- und Fe-Konzentration erscheint eine Schwertmannitfällung wahrscheinlicher. Die Reaktion Jarosit zu Schwertmannit wurde bereits in AMD-Systemen beschrieben [124, 125]. Schwertmannit ist in solchen Systemen bei pH-Werten zwischen 2.6 und 4 die Hauptkomponente der Präzipitate. Er bildet sich nach der Hydrolyse von Jarosit, dessen Stabilität aufgrund der hohen Sulfatkonzentrationen in den AMD-Systemen, wie auch in den Eluaten des Abbrands, zu höheren pH-Werten verschoben ist. Der Stabilitätsbereich unter Gleichgewichtsbedingungen liegt zwischen pH-Werten von 0 bis 2.5. Es wurde eine paragenetische Beziehung in der Bildung von Jarosit-Schwertmannit-Ferrihydrit-Goethit beschrieben [125].

Die theoretische Reaktion von Jarosit zu Schwertmannit liefert in der Summenreaktion 2.25 Protonen pro Formeleinheit Jarosit (19).



Die verstärkte Mobilisierung von Schwermetallen und anderen Kationen während der **3. Stufe** kann durch verschiedene Effekte bewirkt werden. Zum einen ist die Löslichkeit der diese Kationen enthaltenden Phasen (z.B. Alumosilikate) vom pH-Wert abhängig. Zusätzlich werden weniger Ionen an den Oberflächen adsorbiert (siehe **Abb. 3.3.5.3.1.** und [126]). Zum anderen sind Jarosite für ihre hohe Substitutionsfähigkeit für viele Kationen und Anionen bekannt. Die Hydrolyse des im Abbrand vorhandenen Jarosits kann zur Mobilisierung der möglicherweise in seiner Struktur gebundenen Ionen oder zur Freisetzung adsorptiv fixierter Ionen führen.

Die Entwicklung der Konzentrationen an Na und K in den Eluaten verläuft etwas anders, als die der übrigen Ionen. Die Na-Konzentration nimmt im Laufe der sequentiellen Elution zuerst stärker und später langsam ab. Auffällig sind Schwankungen zwischen den einzelnen Schritten.

Der Na-Gehalt im frischen Abbrand ist auf verschiedene Phasen verteilt und zwar vor allem Albit, andere Na-Alumosilikate und Natrojarosit. Der Gehalt an Natrojarosit liegt wahrscheinlich unter 1 Gew. %. Die vollständige Auflösung würde eine Menge von ca. 60 mg Na freisetzen. Das entspricht ungefähr der Hälfte des während der sequentiellen Elution mobilisierten Natriums (1.12 mg aus 100 g frischem Abbrand).

Die K-Konzentration schwankt über die Dauer der gesamten Elution um einen konstanten Mittelwert von 0.1 mg/l. Die Nachweisgrenze der ICP liegt bei 0.09 mg/l. Dennoch kann man sagen, daß K unabhängig vom pH-Wert permanent aus einer oder mehreren Quellen mobilisiert wird.

Die **4. Stufe** ist durch einen erneuten, leichten Anstieg des pH-Werts bis zum 19. Schritt gekennzeichnet. Dieser Anstieg ist verbunden mit einem Abfall der Eluatgehalte außer Na, K und Si (Verhalten von Si siehe **Abb. 3.3.5.1.2.** und Kapitel 3.3.9.).

Im Eluat des 20. Schrittes tritt wieder ein pH-Wert-Abfall, diesmal verbunden mit einem Anstieg der Eluatkonzentrationen aller Elemente einschließlich des Sulfatgehalts auf. Die nun einsetzende, säureproduzierende Reaktion ist also mit Sulfatfreisetzung verbunden. Der pH-Wert fällt nur leicht bzw. bleibt konstant um danach relativ steil weiterzusteigen.

Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens wäre die Desorption von an der Schwertmannitoberfläche adsorbierten Sulfatgruppen. In der Literatur wird die Hydrolyse von Schwertmannit beschrieben [124, 125]. Dabei wird im Anfangsstadium wesentlich mehr Sulfat mobilisiert, als im Vergleich zur Fe-Konzentration stöchiometrisch zu erwarten wäre (nach 200 h: ca. 0.5 mmol/l Sulfat und 0.02 mmol/l Fe, stöchiometrisches Verhältnis Sulfat : Fe = 1 : 8). Diese Reaktion ist mit Säurebildung verbunden.

Denkbar wäre auch die Hydrolyse des K-Jarosits der entsprechend der thermodynamischen Berechnungen ab dem 20. Schritt untersättigt ist. Aufgrund der niedrigeren Sulfatgehalte findet keine gleichzeitige Schwertmannitfällung statt. Sowohl Sulfat als auch Fe und K werden eluiert.

Danach steigt der pH-Wert bis zum 30. Schritt um hier ein weiteres mal von ca. 4.4 auf unter 4.2 zu fallen (**5. Stufe**). Auch dieser Abfall ist mit einer vermehrten Elution an Sulfat und Kationen verbunden.

Unter der Annahme, das es sich bei der Reaktion beim 20. Schritt um die K-Jarosithydrolyse handelt, wäre die Desorption des Sulfats von den Oberflächen des Schwertmannits die Erklärung für die Reaktion bei Schritt 30.

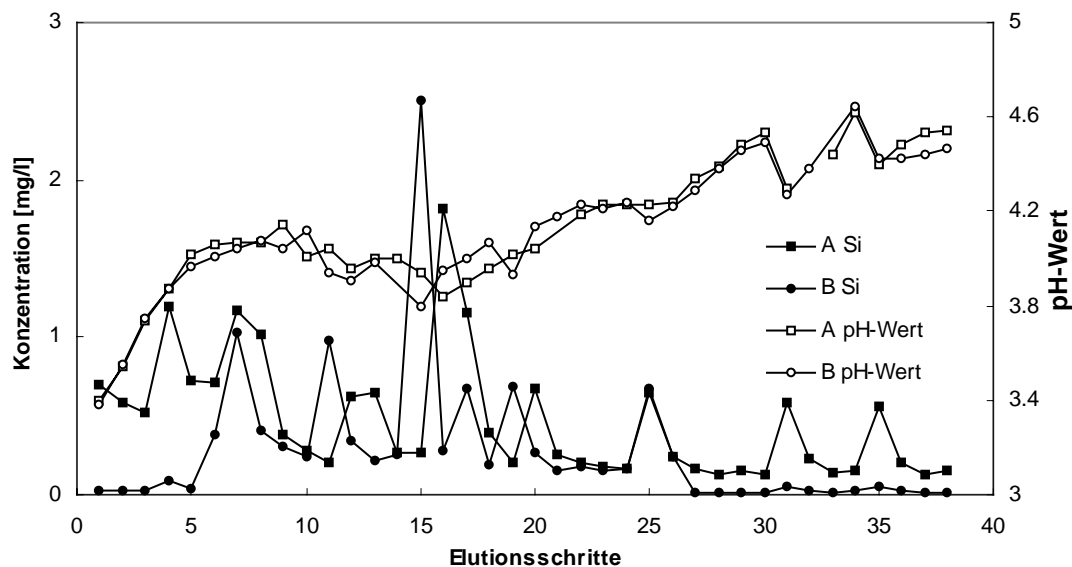
Der Wiederholung des Effektes bei Schritt 35 wäre der Reaktion des Schwertmannits zu Ferrihydrit oder Goethit zuzuordnen. Die Reaktion ist ebenfalls mit Protonenfreisetzung verbunden (20).



In der sequentiellen Elution des frischen Abbrands sind demnach die Reaktionen:

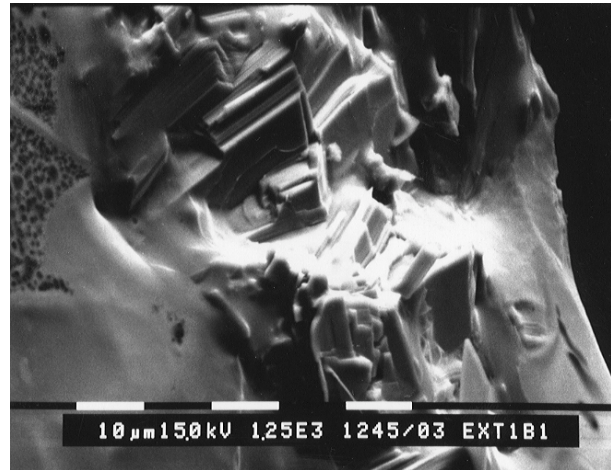
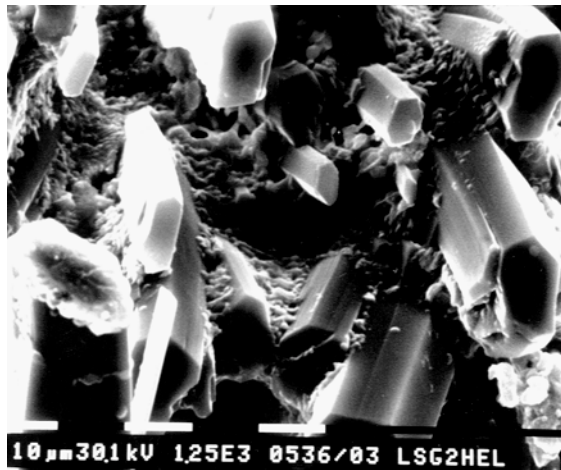
- 1) Mobilisierung freier Schwefelsäure und leicht löslicher Sulfate
- 2) Gips im Gleichgewicht, Pyritoxidation (Jarositbildung?)
- 3) Gipsauflösung, Natrojarosithydrolyse, Schwertmannitfällung
- 4) K-Jarosithydrolyse,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder Ferrihydrit-Goethitfällung
- 5) Schwertmannithydrolyse zu Ferrihydrit-Goethit in 2 Stufen ablesbar.

Die Konzentration von Silizium schwankt während der Elution. Dabei liegt die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration mit ca. 4 mg/l weit unterhalb der Löslichkeit von Quarz von 15-50 mg/l [127]. Eine mögliche Interpretation dieses Verhaltens liegt im Adsorptionsverhalten von monomerer und polymerer Kieselsäure in wässrigen Medien (siehe Kap. 3.3.10. und [128]).



**Abb. 3.3.5.1.2.:** Verlauf der Si-Konzentration in den Eluaten der sequentiellen Elution von frischem Abbrand mit deionisiertem Wasser und Verlauf der pH-Wert Entwicklung (A und B bezeichnen Wiederholungsversuche)

Phasenanalysen des Trockenrückstands der Eluate zeigen, daß er hauptsächlich aus gut kristallisierten Gipsnadeln besteht. Eine Art Matrix ohne im REM erkennbare Kristallformen umgibt die Gipskristalle (Abb. 3.3.5.1.3.). Sie besteht im 1. Eluat aus Mn-, Zn-, Al-, Cu-, Mg- und Fe-Sulfaten und scheint Schwefelsäure zu enthalten. Unter dem Elektronenstrahl verändert sich eine betrachtete, ebene Fläche zu einer Lochstruktur (Bild rechts).



**Abb. 3.3.6.1.3.:** REM-Aufnahmen des Trockenrückstands der 1. Elution von frischem Abbrand mit deionisiertem Wasser, links: Gipsnadeln in Matrix aus verschiedenen Sulfaten, rechts: Gipskristalle in Matrix die sich unter dem Elektronenstrahl verändert („Lochstruktur“)

Röntgenographisch konnten im Trockenrückstand des 1. Eluats neben Gips und anderen Ca-Sulfathydraten die Phasen Bianchit ( $(\text{Zn,Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Millosevichit ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) und andere Sulfate vom Typ des Hexahydrits nachgewiesen werden (**Anhang D, Abb. D.6.**). Genauere Identifizierungen waren aufgrund der geringen Gehalte, ähnlicher Spektren, der Gesellschaft mit Gips und einer daraus resultierenden Linienüberlagerung nicht möglich.

Die Trockenrückstände der späteren Eluate (bis zum 18. Schritt) bestehen weiterhin hauptsächlich aus verschiedenen Ca-Sulfathydraten (**Anhang D, Abb. D.6.**). Andere Sulfate können ab dem 5. Schritt röntgenographisch nicht mehr nachgewiesen werden. Analysen mit der EDX am REM ergaben neben den Hauptelementen zusätzlich Si, K, Na, P und Cl in Anteilen von < 5 Mol. %. Ab dem 19. Schritt ist die Menge an Trockenrückstand zu gering für eine Phasenanalyse.

#### **Analyse des festen Elutionsrückstands von frischem Abbrand:**

Durch das Lösen bestimmter Bestandteile und den teilweisen Austrag des Feinanteils durch Filtern nach jedem Elutionsschritt verbleiben am Ende der Elution 97.5 % der festen Einwaage im Elutionsbehälter.

Im festen Elutionsrückstand sind röntgenographisch Hämatit, Quarz, Magnetit, Jarosit, Feldspat, Rutil und evtl. Schwertmannit nachweisbar (**Anhang D, Abb. D.7.2.**).

In **Tabelle 3.3.5.1.2.** ist die chemische Zusammensetzung des eingesetzten, frischen Abbrands vor und nach der Elution dargestellt. Die sich daraus ergebenden, relativen An- bzw. Abreicherungen sind in % des Originalgehalts aufgeführt. Zum Vergleich wurden die prozentualen gelösten Anteile aus den ICP-Analysen der Eluate berechnet.

Bei verschiedenen Elementen ergibt sich eine Diskrepanz zwischen den Werten der Feststoffanalyse und der Lösung (siehe S, Al, Zn, Mn in **Tab. 3.3.5.1.2.**). Dies liegt vor allem an der geringeren Empfindlichkeit der RFA für diese Elemente und einer relativ großen Schwankungsbreite der Gehalte im frischen Abbrand. Deshalb wurden die maximal und minimal gemessenen Feststoffkonzentrationen für diese Elemente in der Tabelle berücksichtigt.

Die Unterschiede zwischen den ICP-Ergebnissen und der Analyse der festen Proben mit RFA liegen für die übrigen Elemente im Rahmen der Standardabweichung für die Bestimmung der chemischen

Zusammensetzung mit RFA oder weisen große Fehler auf, da sie im Bereich der Nachweisgrenze des Geräts liegen (Cr, Cd, Ni, As).

**Tab. 3.35.1.2.:** Feststoffzusammensetzung vor und nach der Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser und aus den Eluatkonzentrationen berechnete Mobilisierung (gelöst) in Gew. %

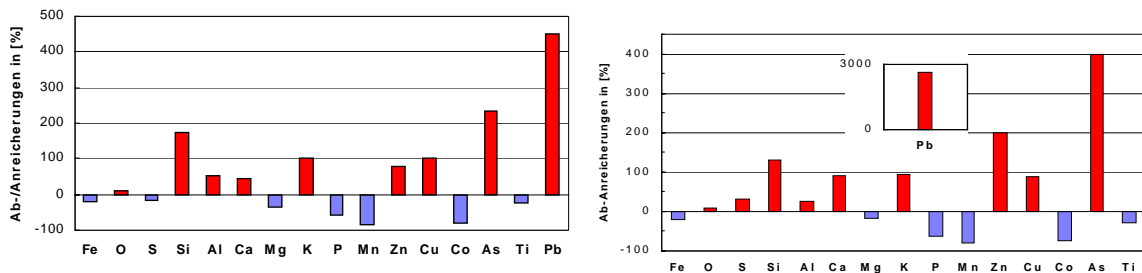
	Feststoff-analyse vorher (Frisch II)	nach 38 Ex-traktions-schritten	an/ab-gereichert (+/-)	in % des Originalgehalts	
				Gehalt nach	gelöst
O	34	36	(+)	106	-
Fe	55	56	(+)	102	0.01
Si	2.9	4.1	(+)	141	0.07-0.12
S	2.4 - 4.8	0.6	(-)	25 - 13	70 - 35
Al	0.9 - 1.25	1.5	(+)	161 - 120	17 - 13
Ca	1.14	0.1	(-)	9	98-100
Zn	0.42 - 1.35	0.21	(-)	50 - 16	29 - 9
Na	0.29	0.42	(+)	145	0.15
Mg	0.2	0.14	(-)	70	35-49
Mn	0.2 - 0.4	0.11	(-)	61 - 25	57 - 23
Cu	0.2	0.21	(-)	105	75
K	0.29	0.28	(-)	97	0.04
Pb	0.37	0.04	(-)	11	0.008
P	0.089	0.12	(+)	135	0
Ti	0.12	0.11	(-)	92	0
Co	0.07	< 0.004	(-)	< 6	14-23
As	0.041	0.02	(-)	49	0.9
Ni	0.01	< 0.004	(-)	< 40	12
Cr	0.011	0.01	(-)	91	0.5
Cd	< 0.007	n.n.	gleich	0	1.2

Im Feststoff werden nach der Elution noch ca. 20 % des ursprünglich enthaltenen S und 9 % des Ca nachgewiesen. Sowohl S als auch Ca liegen neben Gips in einer Bindungsform vor, die schwer oder nicht wasserlöslich ist. Für S kommen dafür Jarosit und Pyrit als Mineralphasen in Frage. Ca könnte in silikatischen Phasen (Feldspäte, Chlorite) gebunden sein.

Bei den von der Arbeitsgruppe in München durchgeführten Säulenversuchen verhalten sich die frischen und 40 jährigen Abbrände nach [50] ähnlich. Die pH-Werte in den Eluaten schwanken trotz Verwendung von Wässern unterschiedlichen pH-Werts zwischen 3 und 4. Eine genauere Aussage ist aber in der betreffenden Graphik in oben zitierter Arbeit nicht erkennbar, Meßwerte liegen nicht vor.

### 3.3.5.2. Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands

Der 40 Jahre abgelagerte Abbrand enthält in der Summe mehr toxische Inventare als frischer Abbrand. Dabei sind bestimmte Elemente wie z.B. Pb, je nachdem mit welchem frischen Abbrand man ihn vergleicht, um 450 bis fast 3000 % angereichert (siehe **Abb. 3.3.5.2.1.**). Die Betrachtung allein der chemischen Zusammensetzung läßt höhere Eluatkonzentrationen erwarten. Die Einstufung der Abbrandmaterialien nach Bestimmungen wie der Holland Liste oder der Klärschlammverordnung ergäbe eine größere Gefährdung für 40a-Abbrand. Wie aber schon im DEV S4-Test nachgewiesen, ist die Mobilisierung fast aller Elemente um ein Vielfaches geringer als bei frischem Material.



a) Vergleich zu frisch I

b) Vergleich zu frisch II

**Abb. 3.3.5.2.1.:** An-/Abreicherung bestimmter Elemente im 40 Jahre abgelagerten Abbrand im Vergleich zu frischem Abbrand (frisch I: direkt aus der Produktion 1993, frisch II: von frischer Halde)

Die Grenzwerte der TVO werden im ersten Eluat nicht oder nur leicht überschritten. Die Konzentrationen von Cu und Zn entsprechen z.B. ungefähr den Konzentrationen im 4. Eluat des frischen Abbrands, obwohl die Ausgangskonzentrationen im Feststoff um mehr als 50 % höher sind. Bei As ist die Konzentration im Feststoff 40a sogar 200 - 400 % höher; die Konzentration im ersten Eluat beträgt nur 1/10 der Konzentration des ersten Eluats des frischen Abbrandmaterials.

**Tab. 3.3.5.2.1.:** Mittelwerte der Eluatkonzentrationen verschiedener Schadstoffe nach dem 1., 4. und 20. Schritt für frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbrand (mg/l)

	1. Schritt Frisch / 40a	Verhältnis*	4. Schritt Frisch / 40a	Verhältnis*	20. Schritt Frisch / 40a	Verhältnis*
S	2560 / 577	4 : 1	576 / 537	1 : 1	2.06 / 6.05	<b>1 : 3</b>
Al	580 / 16.1	40 : 1	14.6 / 0.7	10 : 1	0.3 / 0.03	10 : 1
Cu	580 / 6.7	90 : 1	8.9 / 0.5	5 : 1	0.07 / 0.4	<b>1 : 6</b>
Zn	473 / 15	30 : 1	8.2 / 0.3	7 : 1	0.09 / 0.11	<b>1 : 1.2</b>
Mn	403 / 3.1	130 : 1	7.1 / 0.05	30 : 1	0.1 / 0.01	10 : 1
Mg	330 / 24.2	15 : 1	3.9 / 0.2	5 : 1	0.05 / 0.04	1 : 1
Co	51 / 0.1	500 : 1	0.5 / 0.005	30 : 1	0 / 0	1 : 1
Fe	17.2 / 0.2	90 : 1	0.6 / 0.05	10 : 1	0.06 / 0.01	6 : 1
As	0.23 / 0.03	7 : 1	0.08 / 0	-	0.03 / 0	-
Ni	7.3 / 0.06	120 : 1	0.09 / < 0.003	10 : 1	0 / 0	1 : 1
Cd	0.3 / 0.13	2 : 1	0.01 / 0.04	<b>1 : 8</b>	0 / 0.001	1 : 1
Cr	0.2 / 0.004	50 : 1	0.004 / 0	-	0 / 0	1 : 1
Pb	0.08 / 0.26	<b>1 : 3</b>	0.008 / 0.2	<b>1 : 30</b>	< 0.003 / 0.1	<b>1 : 30</b>

(\* Zahlenwerte zur Verdeutlichung grob gerundet)

**fett:** Konzentration in 40a > in frisch

Ab dem 18. Schritt liegen die Konzentrationen der Elemente in den Eluaten über denen, des frischen Abbrands. Auch nach mehr als 30 Schritten werden noch meßbare Mengen z.B. an Cu, Zn und Pb mobilisiert (**Anhang D, Tab. D.3.3.**).

Die Eluate weisen einen leichten S-Überschuß gegenüber einer gesättigten Gipslösung auf, der durch die übrigen, freigesetzten Elemente nicht abgeglichen wird (**Tab. 3.3.5.2.2.**). Er ist im Eluat des 4./5. Schritts maximal und nimmt danach bis zum letzten Schritt langsam ab. Wenn man diesen Rest-S-Gehalt als Schwefelsäure berechnet ergibt sich jeweils eine Schwefelsäurefreisetzung von 0.005 über 0.05 bis 0.001 Gew. % pro Elutionsschritt. Dies spricht für einen geringeren Gehalt an freier Schwefelsäure im 40 Jahre abgelagerten Abbrand. Im Laufe der Elution wird neue Säure gebildet bzw. erst im 4./5. Schritt vermehrt mobilisiert. Ab der 15. Elution bleibt nach dem Abgleich der freigesetzten Elemente immer die gleiche Menge S übrig.

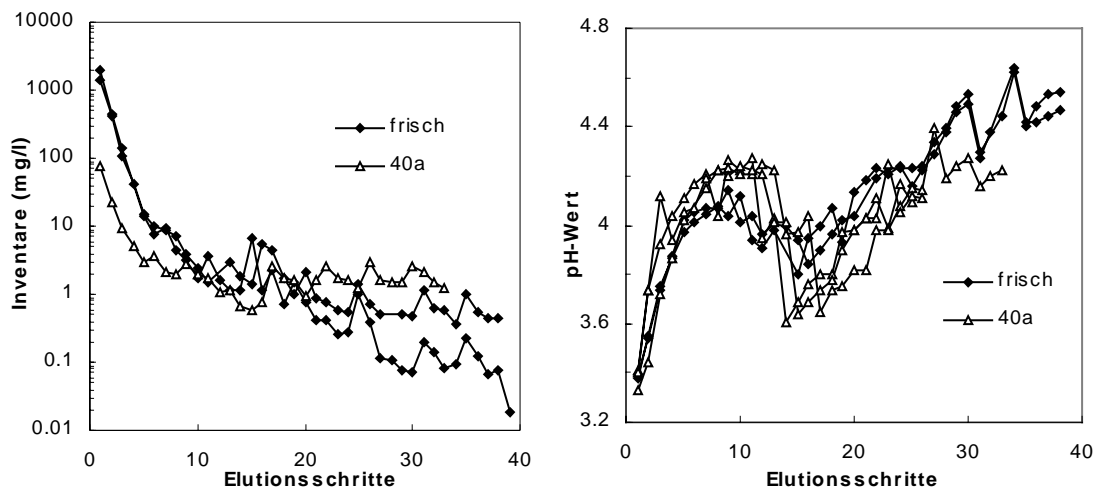
**Tab. 3.3.5.2.2.:** *Sequentielle Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands, Bilanzierung der Lösungsinventare und Restgehalt an Schwefel bzw. an Schwefelsäure in der Einwaage (Gew. %)*

Elutions-schritt	Ca [mg/l]	S [mg/l]	Rest S ohne Gips [mg/l]	Rest S nach Bilanz [mg/l]	Schwefelsäure Gew. %
1	634.0	577.0	69.9	7.4	0.005
2	669.7	562.1	26.4	9.2	0.006
3	652.6	538.9	16.9	10.3	0.006
4	556.0	536.8	92.1	88.8	0.05
5	500.5	466.4	66.1	64.2	0.04
10	20.5	23.2	6.7	5.8	0.004
15	5.3	7.7	3.5	2.6	0.002
20	3.5	6.1	3.2	2.3	0.001
33	0.4	2.6	2.3	1.7	0.001

Trotz vergleichbarer Gipsgehalte gibt es kein Plateau in der Freisetzungskurve der Elemente Ca und S. Die Konzentration von Ca im letzten Eluat des 40 Jahre abgelagerten Abbrands ist um einen Faktor von > 5 höher als bei frischem Abbrand.

Sowohl die Kurven des pH-Werts, der Leitfähigkeit als auch die Summe der Lösungsinventare schneiden sich zwischen dem 9. und 13. Schritt, so daß ab hier mehr Säure und Inventare aus der Probe 40a eluiert werden, als aus frischem Abbrand. Die Inventare des 40 Jahre abgelagerten Abbrands werden ab dem 20. Schritt in immer gleichem Umfang (ca. 5 mg/l) bis zum letzten Schritt mobilisiert. Die "Summenkurve" des frischen Abbrands dagegen zeigt ein Abklingen der Mobilisierung mit asymptotischer Annäherung an Null (**Abb. 3.3.5.2.2.**).





**Abb. 3.3.5.2.2.:** Verlauf der Summenkurve der Lösungsinventare (ohne Ca und S) und der pH-Wertentwicklung während der sequentiellen Elution mit deionisiertem Wasser an frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand

Die bei der Elution des frischen Abbrands beschriebenen Reaktionen mit entsprechenden Stufen sind z.T. auch bei der Elution des alten Abbrands unterscheidbar. Dabei sind die **1. Stufe**, die der Mobilisierung der freien Schwefelsäure der leicht löslichen Sulfate entspricht und die **2. Stufe**, die dem durch die Löslichkeit von Gips bestimmten Plateaus entspricht zu einer Stufe verbunden. Dieser Startbereich ist gekennzeichnet durch einen der **1. Stufe** entsprechenden Verlauf des pH-Werts und einem der **2. Stufe** entsprechenden Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der Konzentrationen an S, Ca, Al, Mn, Zn, Cu, Mg, Fe.

Es zeigt sich erneut, daß die Leitfähigkeit vor allem durch die Sulfat- und Metallionenkonzentration bestimmt wird, und nicht durch die  $[H^+]$ -Konzentration. Außerdem wird aus dem alten Abbrand in ähnlichem Umfang Schwefelsäure freigesetzt wie aus frischem Material.

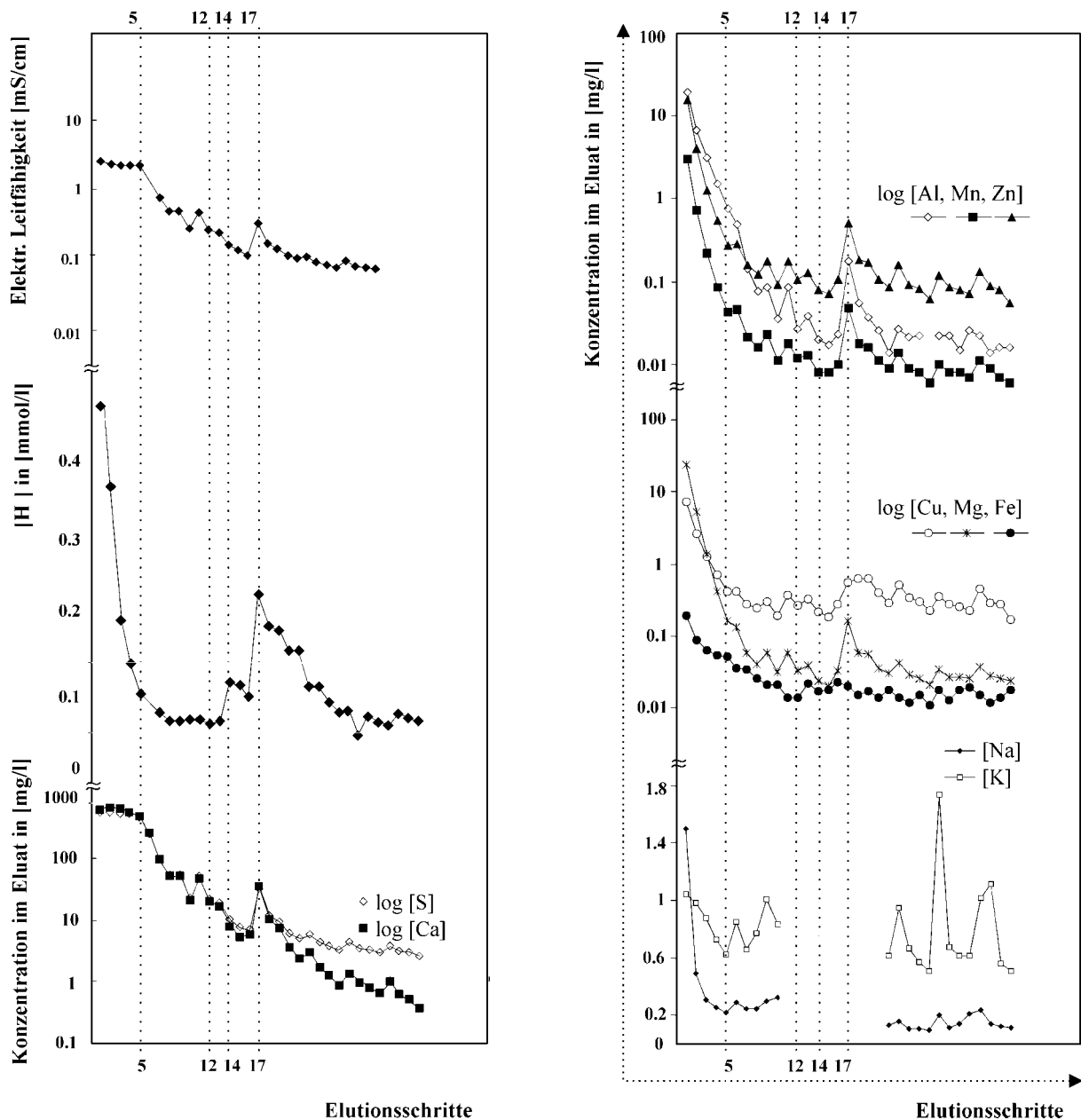
Zwischen dem 5. Elutionsschritt, von dem an die Lösung an Gips untersättigt ist und die Übersättigung für Jarosit langsam abnimmt (Phreeq, **Anhang D, Abb. D.5.**), und dem 12. Schritt flacht die pH-Wert-Kurve ab und bleibt ab dem 7. Schritt konstant. Die Konzentrationen der Ionen in den Eluaten und die Leitfähigkeit folgen diesem Verlauf. Davon abweichendes Verhalten zeigen die Konzentrationen an Na und K die in diesem Bereich leicht ansteigen.

Die säurebildende Reaktion der **3. Stufe** ist für die Probe 40a auf den 12. bis 17. Schritt verschoben. Die pH-Wert Änderung erfolgt in 2 Stufen. Zuerst von 4.2 auf ca. 4.0 und danach weiter auf 3.6 (frisch: 3.8). Der Sprung insgesamt ist ausgeprägter und liefert saurere Eluate als frischer Abbrand. Die Eluatkonzentrationen an Al, Mn, Zn, Cu, Mg und Fe korrelieren positiv mit der Säurebildung während die Leitfähigkeit und die Konzentrationen an S und Ca zuerst weiter fallen und erst im Eluat mit der meisten Säurefreisetzung ansteigen.

Die **4. Stufe**, die durch einen stetig steigenden pH-Wert, abnehmende Leitfähigkeit und Ionenbeladung gekennzeichnet ist, reicht vom 18. bis zum 21. Schritt.

Im Eluat des 22. Schrittes steigen die Ionenkonzentrationen und die elektrische Leitfähigkeit leicht an (**5. Stufe**). Der pH-Wert steigt dagegen bis zum 27. Schritt. Diese Schwankung aller 3 bis 4 Elutionsschritte wiederholt sich in den Konzentrationskurven des Sulfats und aller Kationen außer Fe bis zum Abbruch der Elution bei 33 Schritten. Die Schwankungen sind dabei nicht an parallele  $[H^+]$ -Freisetzungen gekoppelt. Die Konzentration von Fe schwankt ab dem 18. Schritt um einen konstanten

Wert. Die Schwankungen sind nicht so regelmäßig, wie die der anderen Kationen und korrelieren auch nicht mit ihnen.



**Abb. 3.3.5.2.3.:** Entwicklung der Leitfähigkeit, des pH-Werts bzw. der [H<sup>+</sup>]-Konzentration und der Konzentrationen der Hauptlösungskomponenten während der Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands mit deionisiertem Wasser

Die Stufen in der sequentiellen Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands entsprechen folgenden Reaktionen:

- 1) Mobilisierung freier Schwefelsäure und Lösung von Sulfaten
- 2) Gipsauflösung
- 3) K-Jarosithydrolyse, Schwertmannitfällung
- 4) Schwertmannit zu Ferrihydrit-Goethit in 2 Stufen

Natrojarosit ist bei der Elution der Probe 40a von Anfang an untersättigt. Die entsprechende, säureproduzierende Stufe, die bei der Elution des frischen Abbrands auftritt, existiert nicht. Die Säurebildung bei der K-Jarositlösung und Schwertmannitfällung ist größer, als bei der Natrojarositlelösung im frischem Abbrand und entspricht einem höheren Jarositgehalt.

frisch: pH-Wert fällt von 4.1 auf 3.8 bzw.  $[H^+]$  steigt von 0.07 auf 0.14 mmol/l,  $\Delta = 0.07$  mmol/l

40a: pH-Wert fällt von 4.2 auf 3.7 bzw.  $[H^+]$  steigt von 0.06 auf 0.22 mmol/l,  $\Delta = 0.16$  mmol/l

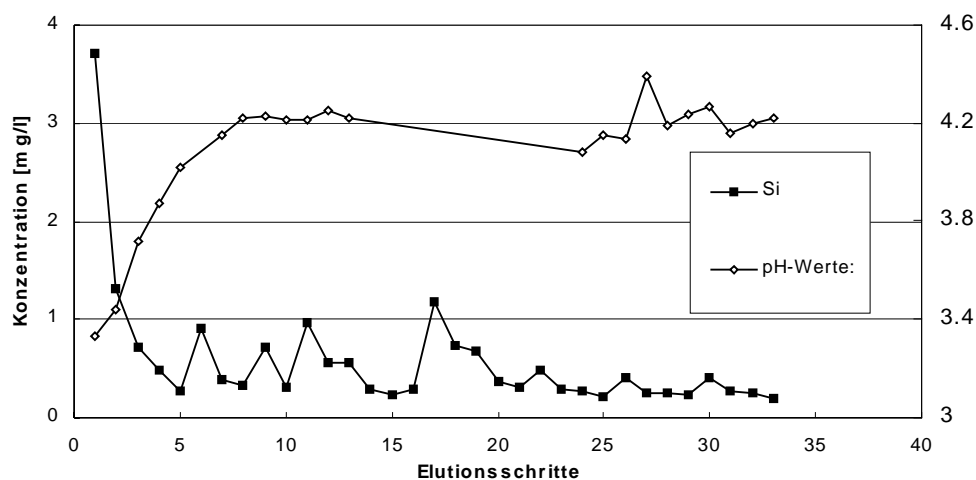
In den Filtrerrückständen nach jedem Elutionsschritt und im festen Rückstand am Ende der Elution ist neben Jarosit auch Schwertmannit röntgenographisch nachweisbar (siehe **Anhang D, Abb. D.8.1.-2.**).

Im alten Abbrand konnte röntgenographisch kein Pyrit nachgewiesen werden. Möglicherweise sind einige Sulfidreste vorhanden (REM, **Abb. 3.1.5.11.**). Deren Oxidation scheint aber nicht ausreichend, um den niedrigen pH-Wert von 4 während der 2. Stufe, wie er für frischem Abbrand beobachtet wurde, zu bewirken.

Die Schwertmannithydrolyse in 2 Stufen ist auch bei der Elution des alten Abbrands nachweisbar.

Ein abweichendes Verhalten zeigen die Elemente Si, Na und K. Die Gehalte an diesen Elementen im 40a-Abbrand sind um ca. 100 % gegenüber frischem Abbrand erhöht. Die Konzentrationen im ersten Eluat sind dementsprechend auch um ein Mehrfaches erhöht.

Die bei der Elution von frischem Abbrand beobachtete "Oszillation" der Eluatkonzentration von Si können auch bei der Elution der Probe 40a beobachtet werden.



**Abb. 3.3.5.2.3.:** Si-Konzentration und pH-Wert Verlauf in den Eluaten der sequentiellen Elution der Probe 40a mit deionisiertem Wasser

Die Untersuchung der Trockenrückstände der Eluate zeigt ähnliche Resultate, wie bei frischem Abbrand. Neben Gips können verschiedene Zn-, Mg-, Al- und K-Mischsulfate nachgewiesen werden. Die röntgenographische Untersuchung der festen Rückstände nach Beendigung der Elutionen ergab eine Phasenzusammensetzung von Hämatit, Quarz, Jarosit, Feldspat, Rutil, Glimmer, Magnetit und Schwertmannit.

Die chemische Zusammensetzung des Rückstands (RFA-Messungen) zeigt **Tab. 3.3.5.2.3.**

**Tab. 3.3.5.2.3.:** Feststoffzusammensetzung vor und nach der Elution der Probe 40a mit deionisiertem Wasser und daraus berechnete Mobilisierung im Vergleich zu der, aus der Analyse der Eluate berechneten Mobilisierung (gelöst)

in Gew. %	Feststoff-analyse vorher	nach 33 Elutions-schritten	in % des Originalgehalts	
			Gehalt nach	gelöst
O	35.8	38.4	107	-
Fe	45.7	45.9	101	0.0004
Si	9	9.9	112	0.03
<b>S</b>	<b>2.5</b>	<b>0.8</b>	<b>32</b>	<b>27</b>
Al	1.99	2.3	117	0.3
<b>Ca</b>	<b>1.3</b>	<b>0.04</b>	<b>3</b>	<b>62</b>
<b>Zn</b>	<b>0.9</b>	<b>0.6</b>	<b>67</b>	<b>0.8</b>
Mg	0.13	0.15	114	4
Mn	0.04	0.05	123	2
<b>Cu</b>	<b>0.6</b>	<b>0.4</b>	<b>68</b>	<b>1</b>
K	0.6	0.6	97	1
<b>Pb</b>	<b>1.1</b>	<b>0.76</b>	<b>68</b>	<b>0.2</b>
<b>As</b>	<b>0.1</b>	<b>0.02</b>	<b>77</b>	<b>0.06</b>

Die Konzentration der **fett** hervorgehobenen Elemente im Elutionsrückstand sind wesentlich geringer, als sie nach den Feststoffanalysen zu erwarten wären. Eine Erklärung des Unterschieds liegt in der kontinuierlichen Abtrennung des Feinstanteils während der sequentiellen Elution. Er befindet sich als Schwebstoff in den Eluaten und sammelt sich bei jedem Elutionsschritt im Filter.

Dadurch geht während der Elution ca. 15 % der Einwage verloren. Der Effekt kann mit zunehmender Elution bedeutsamer werden, da bei steigenden pH-Werten die Adsorption gerade an der großen Oberfläche des Feinstanteils exponentiell zunimmt (**Abb. 3.3.5.3.1.**). Dafür spricht, daß gerade bei den zur Adsorption neigenden Elementen S, Zn, Cu, As und Pb dieser Effekt besonders deutlich ist.

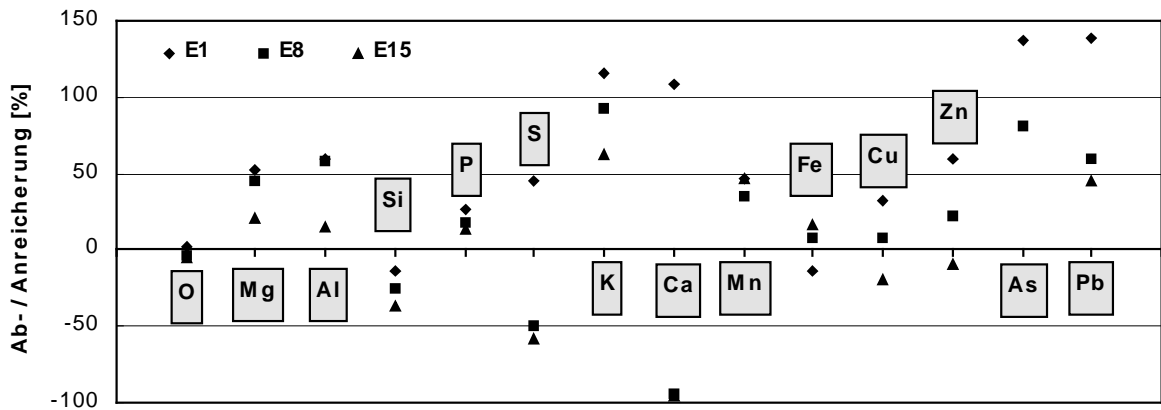
Messungen der spezifischen Oberfläche der Filterrückstände ergaben eine vergrößerte Oberfläche gegenüber dem Abbrandmaterial. Mit zunehmender Elution nimmt die spezifische Oberfläche wieder ab und nähert sich dem Wert der Probe 40a (**Tab. 3.3.5.2.4.**).

**Tab. 3.3.5.2.4.:** Spezifische Oberfläche (BET-Messung) der verschiedenen Filterrückstände aus den Elutionsversuchen im Vergleich zum 40 Jahre abgelagerten Abbrandmaterial

	1. Filter	5. Filter	14. Filter	15. Filter	32/33. Filter	40a
spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	22.5	20.5	19.5	16.0	18.5	13.5

Die Masse des jeweils im Filter verbleibenden Feinanteils nimmt im Laufe der Elution ab, da immer weniger Feinanteil im Elutionsbehälter verbleibt. Kompensiert wird dieser Effekt durch die mechanische Beanspruchung während der Elution. Agglomerate werden durch das 1/2-stündige Überkopfschütteln aufgebrochen und so neues Feinkorn gebildet.

Ausgehend von der mittleren chemischen Zusammensetzung der Probe 40a wurden die Filterrückstände auf mögliche An- und Abreicherungen mit RFA untersucht (**Abb. 3.3.5.2.4.**).



**Abb. 3.3.5.2.4.:** An- und Abreicherungen verschiedener Elemente in den Filtraten 1, 8 und 15 der sequentiellen Elution der Probe 40a mit deionisiertem Wasser

In den Filtrerrückständen des 1. Schritts sind alle Elemente außer Si und Fe angereichtert. Mit fortschreitender Elution werden leicht lösliche Phasen eluiert. Die zugehörigen Metallionen wie Zn, Cu und Sulfat sind nach dem 8. Elutionsschritt auch in den Filtrerrückständen abgereichert. Dies korreliert gut mit der Entwicklung der Eluatkonzentrationen. (**Abb. 3.3.5.2.3.**)

Die Elemente Fe, Mn, K und Pb sind auch in den letzten Filtrerrückständen gegenüber dem Ausgangsmaterial 40a angereichtert. Sie sind in einer nicht wasserlöslichen Bindungsform fixiert.

**Tab. 3.3.5.2.5.:** Standardlose EDX-Analysen der Oberfläche eines Aluminiumsilikats mit Hämatit und Jarositbelag in [Mol. %]

	Stelle 1	Stelle 2	Jarosit-Molverhältnis
Al	29.4	26.4	
Si	31.4	54.9	
S	6.4	6.0	2
K	4.9	3.2	1
Fe	27.1	9.0	3
Cu	0.8	0.5	

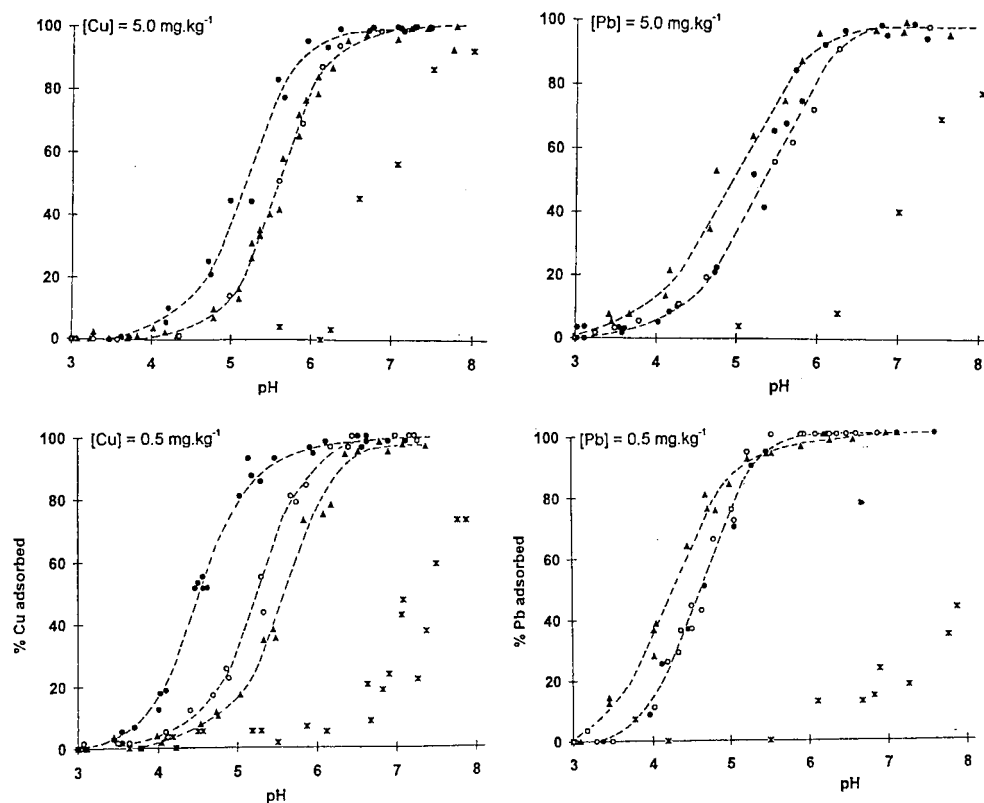
Das XRD-Spektrum des Filtrerrückstands der ersten Elution der Probe 40a zeigt neben den üblichen Abbrandphasen eine Anreicherung von Jarosit und enthält evtl. zusätzlich Schwertmannit. Feldspäte sind nicht nachweisbar. Jarosit konnte auch im REM mit EDX-Analysen auf der Oberfläche eines gelblichen Aluminiumsilikats mit rötlicher Hämatitbehaftung nachgewiesen werden (siehe **Tab. 3.3.5.2.5.**)

Der Gipsgehalt nimmt bis zum 4. Filtrerrückstand ab. Im 5. Rückstand ist röntgenographisch kein Gips mehr nachweisbar. Schwertmannit ist in allen Rückständen röntgenographisch nachweisbar (siehe **Anhang D, Abb. D.7.1.**).

### 3.3.5.3. Nach-Elutionen des Rückstands der Elution des frischen Abbrands

Die Adsorption von Schwermetallen wie z.B. Cu oder Zn an Fe-Oxidhydrat Oberflächen ist stark pH-Wert abhängig (siehe **Abb. 3.3.5.3.1.**). Bei pH-Werten von 3.4, zu Beginn der Elution, spielt die

Adsorption kaum eine Rolle. Bei pH-Werten um 4.5 nimmt ihre Bedeutung zu und es können bestimmte Mengen vorher mobiler Schwermetalle an der großen Oberfläche der Hämatitpartikel fixiert werden.



**Abb. 3.3.5.3.1.:** Adsorptionskurven für Pb und Cu an verschiedenen Eisenoxid- /Hydroxydoberflächen bei Konzentrationen von Pb und Cu von 0.5 und 5.0 mg/kg (Sorbentkonz.: 0.001 mol/kg Fe) [126]

Zur Untersuchung des Einflusses der Adsorption bei den etwas höheren pH-Werten ab der 5. Elution wurde eine Nach-Elution des Rückstands der Probe frisch nach 38 Elutionsschritten mit einer schwefelsauren Lösung mit einem pH-Wert von 3 durchgeführt. Damit sollte das adsorptiv fixierte Inventar freigesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Nach-Elution sind in **Tab. 3.3.5.3.1.** dargestellt.

Bei den Hauptkomponenten liegen die Konzentrationen im Bereich der 4.-7. Elution, für Ca und S im Bereich des 11. bzw. 12. Elutionsschritts. Der Umfang der Mobilisierung aller anderen Elemente wie Co, Cd, Ni, Cr und Si entspricht ebenfalls dem 4.-7.- Schritt. Es sind keine Elemente selektiv freigesetzt worden. Beim Vergleich der Nach-Elution bei pH=3 mit den Eluatkonzentrationen des 15. Elutionsschritts treten durchschnittlich Anreicherungsfaktoren von 9 auf.

**Tab. 3.3.5.3.1.:** Eluatkonzentrationen des 1., 5., 10. und 15. Elutionsschritts und der Nach-Elution mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 3) an frischem Abbrand (\*bezogen auf das 15. Eluat)

		1. Eluat	5. Eluat	10. Eluat	15. Eluat	pH = 3	Anreicherungs- faktor*
Hauptkomponenten	S	2629	467	150	3.39	-	-
	Cu	615	2.51	0.22	0.10	0.97	10
	Al	589.9	6.2	0.85	0.39	3.47	10
	Zn	570.7	1.9	0.18	0.12	1.04	10
	Ca	490.0	611.9	190.8	0.96	6.5	8
	Mn	419.8	1.8	0.26	0.11	1.70	10
	Mg	348.6	0.8	0.08	0.04	1.11	28
	Co	47.12	0.10	0.003	0.002	0.04	20
Nebenkomponenten	Fe	21.56	0.31	0.11	0.11	0.45	4
	Ni	7.20	0.03	0.001	0.002	0.02	10
	K	2.15	0.05	0.13	0.04	1.23	31
	Na	1.38	0.32	0.45	0.21	1.63	8
	Si	0.83	0.44	0.26	0.23	0.54	2
	Pb	0.34	0	0	0	0.003	-
	As	0.22	0.08	0.04	0.05	0.17	3
	Cr	0.27	0.003	0.002	0.002	0.01	5
	Sr	0.15	0.38	0.29	0.03	0.03	0
	Ti	0.01	0	0	0	0.001	-
Cd	0.37	0.004	0	< 0.0006	0.004	7	
Summen ohne S	3114.3	626.4	193.4	2.11	18.4	9	

Eine andere Nach-Elution des Rückstands der Probe frisch, nach 40 tägiger Lagerung mit wenig Wasser, zeigte eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit des Eluats und eine Verringerung des pH-Werts im Vergleich zum letzten Eluat des eigentlichen Elutionsversuchs. Erneute Elution des so nachbehandelten Rückstands führte zu einer geringeren Leitfähigkeit und gleichen pH-Werten.

Die Elution des so entstandenen Rückstands mit zusätzlicher Dispersion im Ultraschallbad (5 min) führte zu einem erneuten Anstieg der Leitfähigkeit im Eluat. Der pH-Wert sank. Die Wiederholung der Ultraschall-Prozedur nach frischer Wasserzugabe ergab einen leichten pH-Wert Anstieg und leicht geringere Leitfähigkeitswerte (**Tab. 3.3.5.3.2.**).

Bis auf As, Cr, Pb, Fe und Na werden die Elemente durch die 40 Tage Lagerung in frischem, zweifach deionisiertem Wasser und nach erneutem Schütteln für 30 min etc. erneut verstärkt mobilisiert. Die Konzentration im Eluat ist wesentlich höher, als im Eluat des letzten Elutionsschritts (Faktor 20).

Cr wird nicht, As nur sehr wenig mobilisiert. Allerdings ist die Konzentration im Elutionsrückstand für beide Elemente bereits gering (Nachweisgrenze RFA). Für Pb, Fe und Na ist die Freisetzung gering (Faktor 2-8).

Die Entwicklung der Eluatebeladungen werden auch in der Betrachtung der Anteile eines Elements an der Summe der gelösten Inventare deutlich (**Abb. 3.3.5.3.1.**). Es wird ein erstaunlich hoher Anteil an Si in den Eluaten nachgewiesen. Die Elemente Zn, Cu und Mg verhalten sich ähnlich, daher ist nur Zn beispielhaft dargestellt.

Bei einer zweiten Nachelution ohne lange Lagerzeit verhalten sich die Elemente unterschiedlich. Ein Teil wird kaum noch mobilisiert (Cu, Al, Co und Ni). Die Konzentrationen liegen im Bereich des letzten Elutionsschritts (38.). Für die übrigen Elemente liegen die Konzentration auch hier deutlich über denen, des 38. Schritts und nehmen auch bei einer 3. Nachelution nur langsam ab.

Bei der anschließenden Nachelution mit Ultraschallenergieeintrag (US) nehmen die Konzentrationen an Cu, Al und Si weiterhin ab.

Für die Elemente S, Zn, Ca, Mn, Mg, Co und K kann man eine Steigerung der Löslichkeit durch die US-Behandlung beobachten. Auch für Fe und Na werden im Eluat erhöhte Konzentrationen gemessen. Der Anteil an Fe an der Summe der gelösten Inventare liegt bei 17 % im Vergleich zu maximal 1 % bei den Nachelutionen 1-3. Für Na liegt das Verhältnis bei 9-10 % zu 2-4 %. Die Konzentrationen sind höher, als in dem Eluat der ersten Nach-Elution nach 40 Tagen Lagerung.

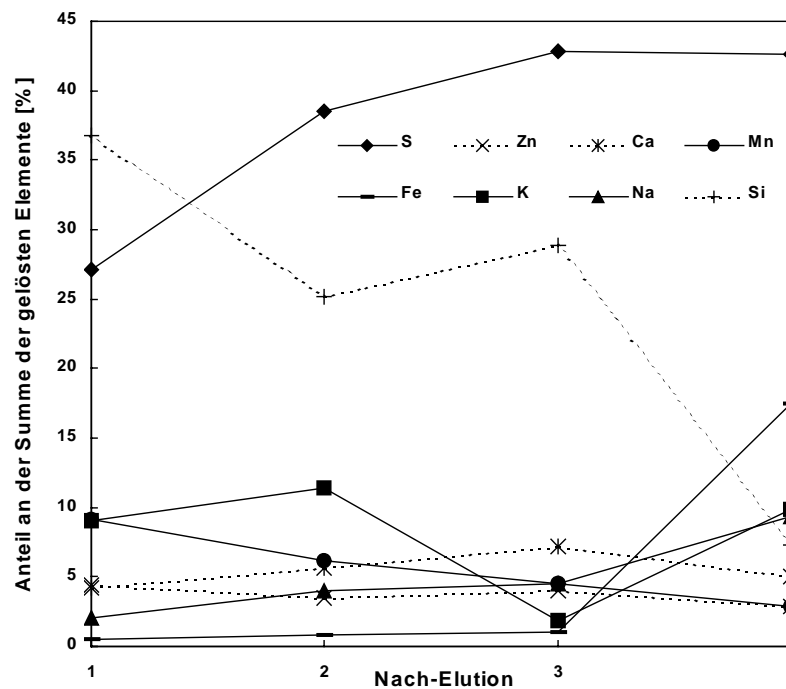
**Tab. 3.3.5.3.2.: Nach-Elutionen des frischen Abbrands: Analyseergebnisse der Eluate**

	38. Schritt	1. Nach	2.Nach	3. Nach	4. Nach + US	5. Nach + US
Lk [ $\mu$ S/cm]	15.65	64.0	39.1	32.7	54.1	52.7
pH	4.50	4.54	4.54	-	4.45	4.70
Tm [mg]	2.85	3.4	0.7	1.9	10.8	-
S [mg/l]	0.46	4.62	2.33	1.62	3.91	4.3
Cu [mg/l]	0.005	0.20	0.06	0.06	0.02	0.01
Al [mg/l]	< 0.01	0.19	0.03	0.03	0.02	0.03
Zn [mg/l]	0.01	0.76	0.21	0.15	0.26	0.26
Ca [mg/l]	0.05	0.72	0.34	0.27	0.46	0.41
Mn [mg/l]	0.008	1.56	0.37	0.17	0.26	0.24
Mg [mg/l]	0.005	0.69	0.17	0.07	0.20	0.19
Co [mg/l]	0	0.03	0.008	0.003	0.02	0.03
<b>Fe [mg/l]</b>	<b>0.009</b>	<b>0.08</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>1.6</b>	<b>2.8</b>
Ni [mg/l]	0.001	0.01	0.002	0.002	0.004	0.005
K [mg/l]	0.07	1.55	0.69	0.07	0.91	1.01
Na [mg/l]	0.15	0.35	0.24	0.17	0.86	0.93
Pb [mg/l]	0	0.003	0.01	0.01	0.01	0.001
As [mg/l]	0	0	0.01	0.02	0	0
Cr [mg/l]	0	0	0	0	0	0
Si [mg/l]	0.12	6.28	1.52	1.09	0.67	0.77
$\Sigma$ [mg/l]	0.9	17.06	6.04	3.78	9.18	11.02

Eine weitere Nach-Elution mit US-Behandlung führt zu noch höheren Konzentrationen an Fe und Na im Eluat. Für die übrigen Elemente werden gleiche bzw. leicht geringere Konzentrationen gemessen. Die pH-Werte in der ersten Nach-Elution mit US liegen etwas unter denen der zweiten. Trotzdem wird in der Zweiten mehr S mobilisiert und vergleichbare Konzentrationen an Cu, Zn und Mn gemessen. Für Eisen liegen die Konzentrationen im Eluat der Nachelution mit US deutlich über denen im Eluat der Nachelution bei pH = 3 (1.6-2.8 mg/l im Vergleich zu 0.45 mg/l). Der Effekt der Schaffung neuer Oberflächen bzw. verbesserte Suspension überwiegt also die anderen Effekte.



Bei den übrigen Elementen liegen die Konzentrationen im Eluat der Nach-Elution bei pH = 3 deutlich höher.

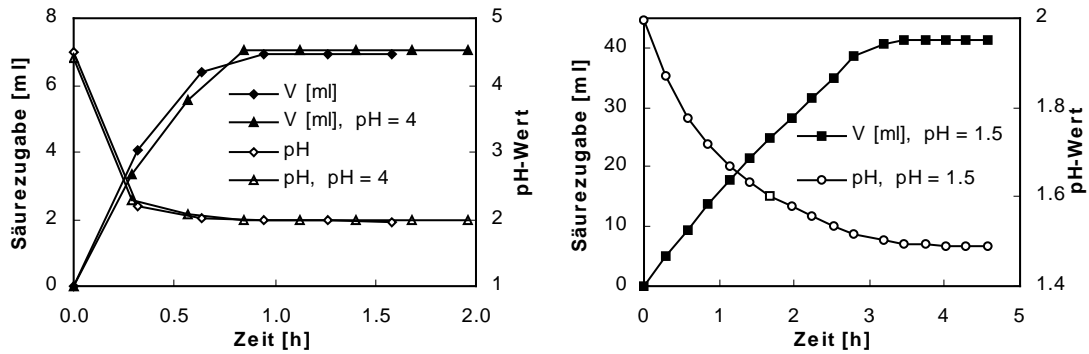


**Abb. 3.3.5.3.1.:** Auswahl einiger Elementkonzentrationen in den Eluaten der Nachelutionen des Elutionsrückstands des frischen Abbrands in Anteilen an der Summe der gelösten Elemente in [%] (x-Achse: 1-3 entspricht 1. bis 3. Nachelution, 4 entspricht 4. Nachelution mit US)

### 3.3.6. pH<sub>stat</sub>-Titrations

Im ersten Titrationsversuch sollte in Anlehnung an die Untersuchungen von Obermann und Cremer der von ihnen als "worst case" definierte Fall bei pH= 4 eingestellt und die Säurepufferkapazität (ANC) des frischen Kelheimer Abbrands bestimmt werden. Obermann und Cremer benutzten in ihren Versuchen ein Abbrandmaterial aus Duisburg. Dieser Abbrand hatte nach 24 Stunden Versuchsdauer bei pH<sub>stat</sub>= 4 eine Säureneutralisationskapazität ANC von 40 meq/kg [36].

Im eigenen Experiment sank der pH-Wert bereits nach Zugabe von 7.07 ml Säure auf 2.0 und änderte sich in 20 Stunden nicht mehr. Daraufhin wurde der "Statierwert" auf 1.5 reduziert und die Titration fortgesetzt. Nach Einstellen des vorgegebenen pH-Werts von 1.5 durch Zugabe von 41.47 ml Säure änderte sich auch dieser bis zum Ende der Titration nach 38 Stunden nicht mehr (**Abb. 3.3.6.1.**, rechts). In einer zweiten Säuretitration wurde von vorn herein ein pH-Wert von 2 festgelegt. Dieser Wert wurde wiederum sehr schnell erreicht und bis zum Versuchsende nach 48 Stunden gehalten (**Abb. 3.3.6.1.**, links). Die Kurve deckt sich sehr gut mit dem ersten Versuch, bei dem sich trotz "Statierwert" von pH = 4 ein pH-Wert von 2 einstellt.



**Abb. 3.3.6.1.:** Anfangsstadien der verschiedenen  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrations mit Schwefelsäure, Auftragung der Säurezugabe als Funktion der Zeit, links: Versuche mit "Statierwert"  $\text{pH} = 2$  und  $4$ ; rechts: Versuch mit "Statierwert"  $\text{pH} = 1.5$

Die Versuche zeigen, daß die Konzentration von  $0.1\text{N}$  Schwefelsäure zu hoch für das Abbrandmaterial ist. Der gewünschte  $\text{pH}$ -Wert stellt sich sehr schnell ein bzw. wird deutlich übertitriert. Weitere Neutralisierungsreaktionen finden im Rahmen der 48 Stunden Versuchsdauer nicht statt.

Desweiteren ist die "worst case" Bedingung von  $\text{pH} = 4$  für frischen Abbrand der Wert, der sich wässrigem Medium mit dieser Oberfläche zu Volumen-Verhältnis einstellt. Eine Titration auf diesen  $\text{pH}$ -Wert ist also nicht möglich. Das erklärt den sehr niedrigen ANC von  $40 \text{ meq/kg}$  in der Titration bei  $\text{pH} = 4$  aus der Literatur [36].

Deshalb wurde die ANC aus den Versuchen bei  $\text{pH} = 2$  und  $1.5$  berechnet und keine weiteren Versuche mit Säure durchgeführt.

$$\text{pH} = 2: \quad \text{ANC}_{48} = 6.06 \text{ meq/g}$$

wobei:

$$V_s = 6.906 \text{ ml}, \quad V_e = 56.906 \text{ ml}, \quad m = 0.1002 \text{ g}, \quad c_s = 0.05 \text{ mol/l}, \quad z_s = 2 \text{ eq/mol}, \quad c_{\text{FS}} = 2.004 \text{ g/l}$$

$$\text{pH} = 1.5: \quad \text{ANC}_{48} = 24.3 \text{ meq/g}$$

wobei:

$$V_s = 48.535 \text{ ml}, \quad V_e = 98.535 \text{ ml}, \quad m = 0.10135 \text{ g}, \quad c_s = 0.05 \text{ mol/l}, \quad z_s = 2 \text{ eq/mol}, \quad c_{\text{FS}} = 2.027 \text{ g/l}$$

Die Werte für die Neutralisationskapazität des frischen Abbrands liegen in beiden Versuchen höher, als der Wert aus der Literatur ( $40 \text{ meq/kg}$ ). Aufgrund der unterschiedlichen, den ANC beeinflussenden Versuchsbedingungen (Dauer,  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Wert, O/V-Verhältnis, Säurekonzentration etc.) ist ein Vergleich nicht möglich.

Neben der Bestimmung der Säureneutralisationskapazität stellt der Versuch bei  $\text{pH}_{\text{stat}}=2$  eine Simulation der Bedingungen im Porenwasser einer Kiesabbrandhalde dar. Die dort herrschenden  $\text{pH}$ -Werte bewegen sich zwischen  $0$  und  $2$ , allerdings ist die zur Verfügung stehende Flüssigkeitsmenge wesentlich geringer bzw. das Verhältnis der Oberfläche des Feststoffs zum Volumen der Flüssigkeit ist ungleich größer. Trotzdem sollte die Analyse des Filtrats der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titration einen Hinweis auf die Inventare des Porenwassers geben.

**Tab. 3.3.6.1.: Inventare der  $pH_{stat}$ -Titrationslösung ( $pH = 2$ ) im Vergleich zum jeweiligen Gehalt im frischen Abbrand (in % von  $c_{0, frisch II}$ ), Hauptlösungskomponenten **fett****

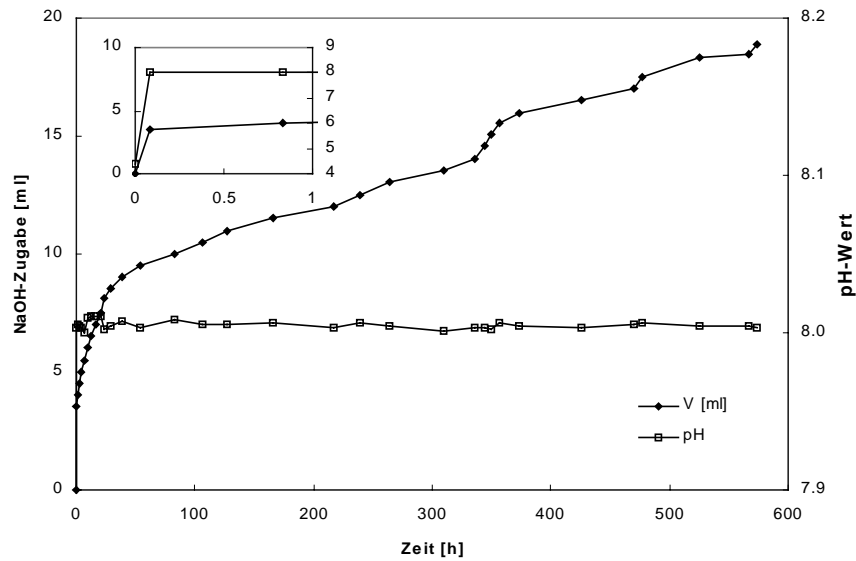
	S	Ca	Fe	Al	Si	Mn	Zn	Cu	Mg	As	Pb	Co	Cd	Ni	Na	K
[mg/l]	53.2	3.9	0.59	0.36	0.07	0.35	1.01	0.26	0.46	0.01	0.03	0.03	0.004	0.08	0.43	9.46
[mg/kg]	<b>30583</b>	<b>2244</b>	<b>341</b>	<b>207</b>	40	<b>199</b>	<b>579</b>	<b>150</b>	<b>266</b>	7.2	17.8	16.0	2.1	48.6	<b>249</b>	<b>5435</b>
[%] $c_0$	161	<b>33</b>	0.1	1	0.1	<b>9</b>	<b>19</b>	5	<b>17</b>	4	4	4	-	-	<b>7</b>	175

Die Hauptkomponenten der Lösung sind neben Schwefel (Schwefelsäurezugabe!) und Kalium (aus Elektrodenflüssigkeit!) die Elemente Ca, Zn und untergeordnet Fe, Mg, K, Al, Mn und Cu. Damit ist die Lösung ähnlich zusammengesetzt, wie die Eluate der sequentiellen Elution und des DEV S4-Tests. Im Vergleich zum Gehalt im frischen Abbrand wird vor allem Ca, Zn, Mg, Mn und Na gelöst (**Tab. 3.3.6.1.**).

Unterschiede zu den vorher beschriebenen Elutionstests sind im Verhalten bestimmter Elemente zu beobachten. Fe ist bei  $pH = 2$  in etwas größerem Umfang mobil, als Mn oder Cu. Im Vergleich zu den Elutionstests mit Wasser wird zehnmal mehr Fe gelöst. Die Löslichkeit von Hämatit ist bei  $pH$ -Werten über 3.5 sehr gering, steigt aber mit fallendem  $pH$ -Wert deutlich [139]. Auch für die Elemente Na, Si, As, Pb, Cd und Ni ist die Mobilisierung beim  $pH_{stat}$ -Versuch um Faktoren von 3 bis 40 größer, als bei den Elutionen mit Wasser. Ihre Löslichkeit ist  $pH$ -Wert abhängig. Dagegen ist die Mobilisierung von Al, Mn, Zn, Cu, Mg und Co in der sequentiellen Elution am größten (Faktor 2 bis 6). Ihre Löslichkeit ist nicht vorrangig vom  $pH$ -Wert, sondern von der Menge der Wasseraustauschvorgänge bzw. der Menge Lösungsmittel abhängig.

Zur Bestimmung der Basenneutralisationskapazität und als Simulation des Einströmens von in Kelheim vorherrschendem Kalkschotterwasser mit  $pH$ -Werten von 7-8 wurden Versuche mit NaOH-Lösungen durchgeführt. Nach Versuchen mit zu konzentrierter 0.1 N NaOH wurde ein Versuch mit 0.01 N NaOH über knapp 600 Stunden durchgeführt. Während dieser Zeit schwankte der  $pH$ -Wert nur sehr geringfügig um 8, es wurde aber permanent NaOH-Lösung zugegeben. Bei 600 Stunden wurde der Versuch abgebrochen und ausgewertet, obwohl kein Plateau in der Kurve erreicht war (**Abb. 3.3.6.2.**).

Bei dem Versuch mit 0.01 N NaOH stieg der  $pH$ -Wert der Lösung anfänglich auf über 8 um sich dann in ca. 12 Stunden bis auf  $pH = 8$  abzusenken. Der  $pH$ -Wert von 8 wurde durch Zugabe geringer Mengen Base bis zum Abbruch des Versuchs nach fast 600 Stunden gehalten. Die Basenzugabe war bei Versuchsabbruch nicht beendet.



**Abb. 3.3.6.2.:** Entwicklung des pH-Werts und Verlauf der Zugabe der NaOH-Lösung bei der  $pH_{stat}$ -Titration von frischem Abbrand mit 0.01 N NaOH bei  $pH = 8$

Die aus dieser Titration mit 0.01 N NaOH berechnete Basenneutralisationskapazität BNC des frischen Abbrands beträgt:

$$pH = 8: \quad BNC_{600} = 1.37 \text{ meq/g}$$

wobei:

$$V_B = 18.887 \text{ ml}, \quad V_e = 68.887 \text{ ml}, \quad m = 0.1003 \text{ g}, \quad c_B = 0.01 \text{ mol/l}, \quad z_B = 1 \text{ eq/mol}, \quad c_{FS} = 2.006 \text{ g/l}$$

Die Basenneutralisationskapazität bezüglich des 24 Stundenversuchs mit 0.1 N NaOH beträgt 1.42 meq/g.

Trotz des sauren Charakters des Abbrands ist die BNC für  $pH = 8$  kleiner, als die ANC für  $pH = 2$ . Allerdings war der Versuch bei Abbruch noch nicht beendet und möglicherweise könnte mehr als die doppelte Menge Base neutralisiert werden. Ein weiterer Versuch mit 0.05 N NaOH wäre sinnvoll zur genaueren Bestimmung der BNC. Die von Obermann und Cremer bestimmte  $BNC_{24}$  für  $pH = 11$  beträgt 55 meq/kg. Auch hier ist ein Vergleich der Ergebnisse wegen unterschiedlicher Versuchsbedingungen nicht möglich.

**Tab. 3.3.6.2.:** Inventare der  $pH_{stat} = 8$ -Titrationslösung im Vergleich zum jeweiligen Gehalt im frischen Abbrand (in % von  $c_{0, \text{frisch II}}$ ), Hauptlösungskomponenten **fett**

	S	Ca	Fe	Al	Si	Mn	Zn	Cu	Mg	As	Pb	Co	Cd	Ni	Na	K
[mg/l]	4.7	4.9	0.06	0.032	0.71	0.234	0.372	0.017	0.42	0.053	0.010	0.011	<0.002	<0.02	n.b.	n.b.
[mg/kg]	<b>3238</b>	<b>3376</b>	41.3	22.0	<b>489</b>	<b>161</b>	<b>256</b>	11.7	<b>289</b>	36.5	6.9	7.6	-	-	-	-
[%] $c_0$	<b>10</b>	<b>30</b>	0.01	0.2	1.7	5.4	3.7	0.6	<b>14.5</b>	<b>8.9</b>	0.2	1.1	-	-	-	-
[%] $c_0$ pH=2		<b>33</b>	0.1	1	0.1	<b>9</b>	<b>19</b>	5	<b>17</b>	4	4	4	-	-		

Bei einem pH-Wert von 8 sind die Elemente Cu, Pb, Co, Al, Fe, Zn, Cd und Ni weniger mobil, als bei  $pH = 2$  (*kursiv* in **Tab. 3.3.6.2.**). Das wurde für die meisten Elemente auch in der Literatur

beschrieben [36]. Die Elemente Ca und Mg werden vergleichbar mobilisiert. Deutlich mobiler bei alkalischem pH-Wert sind die Elemente As und Si.

Der Trockenrückstand von 50 ml der Reaktionslösung besteht hauptsächlich aus Sylvit und Halit (K und Cl stammen aus der Elektrodenflüssigkeit). Desweiteren sind röntgenographisch neben Gips verschiedene Ca, Zn und Na-Mg-Chloride nachweisbar (**Anhang D, Abb. D.9.**).

Auf die Weiterführung der Versuche mit altem Abbrand wurde verzichtet. Die Aussagekraft der pH<sub>stat</sub>-Titrationen für das Verhalten des Abbrands sind begrenzt. Die während der Lagerung in der Umwelt wahrscheinlichen Reaktionen im Abbrand werden durch die Elutionsversuche mit deionisiertem Wasser gut beschrieben. Die rechnerisch aus dem Verbrauch an Säure bzw. Base bestimmten Neutralisationskapazitäten sind stark von den Versuchsbedingungen abhängig und ihre Übertragbarkeit ist fraglich.

### 3.3.7. Soxhlet-Extraktionen

Möglichkeiten Reaktionen zu beschleunigen, die unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen zu langsam ablaufen, sind Extraktionen bei erhöhten Temperaturen oder Reaktionen unter Hydrothermalbedingungen in Autoklaven.

Die Soxhlettechnik ermöglicht es, das Verhalten des frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbrands bei erhöhten Temperaturen und über eine große Zahl von Wasseraustauschvorgängen zu beobachten. Die Temperaturerhöhung beschleunigt im allgemeinen die Auslaugvorgänge und ermöglicht es, in relativ kurzer Zeit Aussagen über das Langzeitverhalten der untersuchten Materialien bei einer Alterung im wässrigen Milieu zu machen. Zum Beispiel ist die Löslichkeit für verschiedene Sulfate bei 100°C deutlich höher, als bei Raumtemperatur [129].

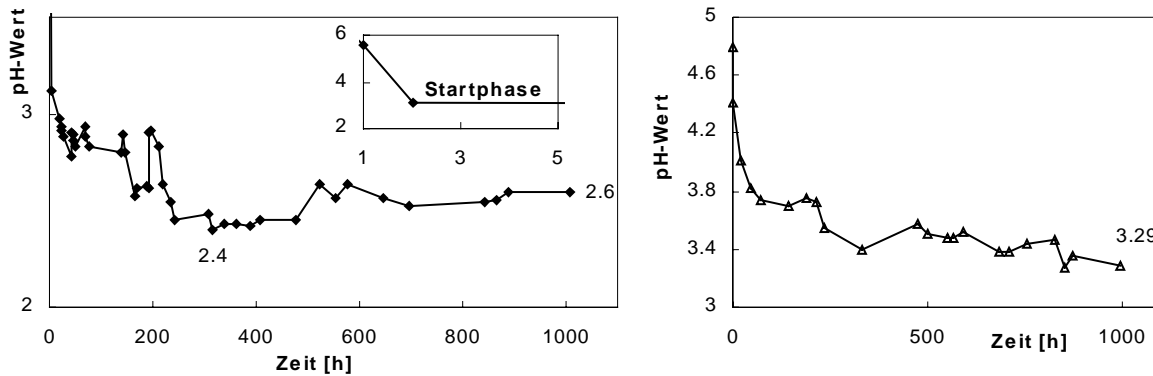
*Tab. 3.3.7.1.: Löslichkeiten verschiedener Metallsulfate bei niedrigen und hohen Temperaturen*

	kaltes Wasser	heißes Wasser	Faktor
ZnSO <sub>4</sub>	96.5 (20°C)	663.6 (100°C)	7
CuSO <sub>4</sub>	14.3 (0°C)	75.4 (100°C)	5
FeSO <sub>4</sub>	15.65 (kalt)	48.6 (50°C)	3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.76 (0°C)	42.7 (100°C)	9
PbSO <sub>4</sub>	0.00425 (25°C)	0.0056 (40°C)	1.3

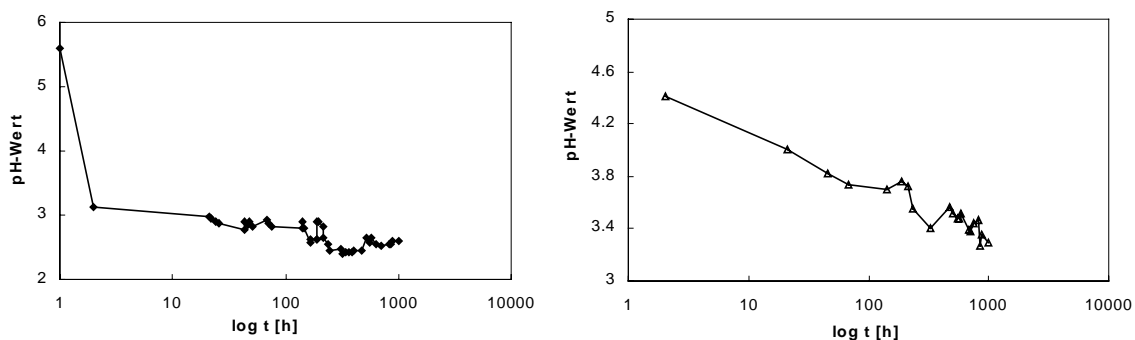
Bei dem Versuch mit frischem Abbrand sank der pH-Wert des Eluats nach der ersten Stunde bzw. der ersten Perkolation bereits stark ab (**Abb. 3.3.7.1.**). Während weiterer Zyklen über mehrere Tage sank der pH-Wert langsam weiter auf ein Minimum von 2.4 nach ca. 315 Stunden (ca. 950 Austauschvorgänge), um dann leicht wieder auf 2.6 anzusteigen und zu bleiben. Die pH-Werte wurden jeweils bei 65-75 °C ohne automatische Temperaturanpassung durch eine parallele Temperaturmessung des pH-Meters bestimmt und gelten nur relativ zueinander. Die Messung mit Temperaturkorrektur durch das pH-Meter ergab um ca. 20 % höhere Werte. Der am Ende der Extraktion in der kalten Lösung gemessene pH-Wert entsprach sehr genau den temperaturkorrigierten Meßwerten in der warmen Lösung (3.17 im Vergleich zu 3.19).

Bei der Probe 40a nimmt der pH-Wert zuerst langsamer ab, als bei frischem Abbrand. Zwischen 50 und 200 Stunden (150 - 600 Austauschvorgänge) bleibt er konstant bei ca. 3.7 und fällt danach

langsam weiter ab bis auf 3.5 bis 3.3. Es ist kein Endwert zu beobachten, sondern der pH-Wert fällt auch nach 1000 h weiter. Er liegt dabei am Ende leicht unter dem Startwert der sequentiellen Extraktion mit Wasser (3.29 gegenüber 3.33). Deutlicher wird der Unterschied in der pH-Wert Entwicklung bei logarithmischer Auftragung (Abb. 3.3.7.1b). Der Abfall für die Probe 40a ist in dieser Auftragung nahezu linear und stetig fallend, für die frische Probe ist ein steiler Abfall zu Beginn zu beobachten der in eine Parallele zur x-Achse ausläuft.



**Abb. 3.3.7.1.:** pH-Wert Entwicklung während der Soxhletextraktion von frischem Abbrand (links, Werte nicht temperaturkorrigiert) und für 40 Jahre abgelagerten Abbrand (rechts, temperaturkorrigiert)



**Abb. 3.3.7.1.b:** pH-Wert Entwicklung während der Soxhletextraktion von frischem Abbrand (links) und für 40 Jahre abgelagerten Abbrand (rechts) in logarithmischer Darstellung

Ein zweiter Versuch mit frischem Abbrand wurde in geschlossener Apparatur, ohne pH-Wert Messung durchgeführt.

Die immer weiter angereicherte Lösung im Rundkolben verfärbt sich ab ca. 330 h bei beiden Versuchen an frischem Abbrand von farblos zu gelbgrün und dunkle Flocken fallen aus bzw. bilden einen dunklen, sehr dünnen Belag auf der Gefäßwand und auf den Rührfischen.

Die Extraktion wurde nach 6 Wochen bzw. 1009 Stunden beendet, da der feinkörnige Abbrand langsam die Außenseite der Zellstoffhülle rot färbte und ein Durchbruch zu erwarten war.

Die Gewichtsabnahme betrug 0.33 g bzw. 16.5 % im ersten Versuch und 0.29 g bzw. 14.4 % im zweiten Versuch ohne pH-Wert Messung.

Die Extraktion des 40 jährigen Abbrands ergab eine Gewichtsabnahme von 0.51 g bzw. 25.3 %. Die Lösung im Rundkolben verfärbt sich bereits nach 47 h gelblich und nach 213 h dunkelgelb (47 - 213 h entspricht Bereich konstanten pH-Werts). Dabei setzt sich auch hier ein dunkler Belag auf den Magnetrührfischen und der Gefäßwand ab.

Die Flocken bzw. der Belag sind sehr dünn und transparent. Die röntgenographische Analyse ergab kein eindeutiges Resultat. Anhand einer starken Linie kann Melantherit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) identifiziert werden (siehe **Anhang D, Abb. D.10.**). Mehrere schwächere Linien sind nicht eindeutig indizierbar. Aufgrund der geringen Menge wurden hierzu keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Die Analyse der Extraktionslösung aus den Rundkolben für die beiden Versuche mit frischem Abbrand zeigte im allgemeinen vergleichbare Resultate (**Tab. 3.3.7.2.**). Unterschiede ergeben sich für die in der Tabelle **fett** hervorgehobenen Elemente. Da sowohl die S als auch die Ca Konzentration beim 2. Versuch deutlich höher sind, scheint hier mehr Gips in der Probe gewesen zu sein. Die hohe Konzentration an K beim ersten Versuch läßt sich durch die Verunreinigung der Probe durch die Elektrodenflüssigkeit erklären.

**Tab. 3.3.7.2.:** Inventare der Eluate des frischen und 40-jährigen Abbrands nach 6 Wochen Soxhletextraktion bezogen auf die Einwage in [mg/kg]

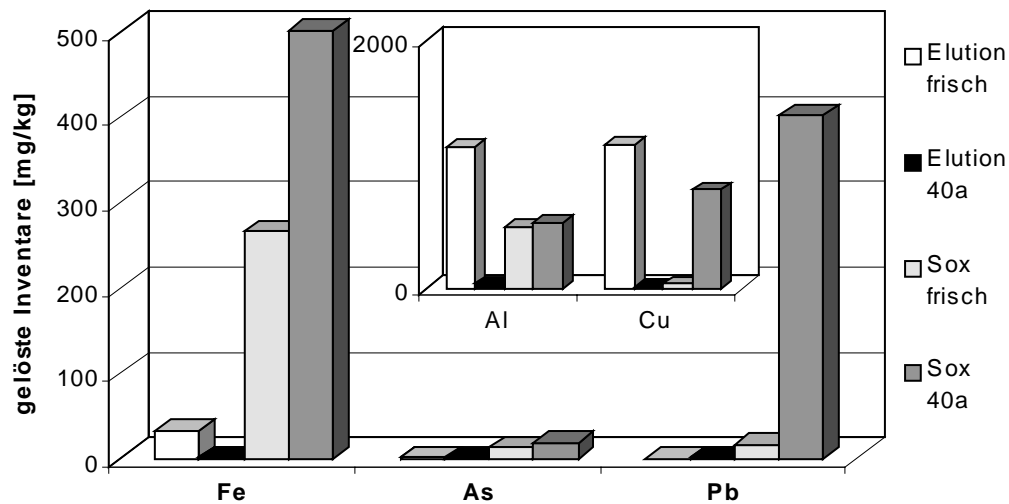
Element	frisch 1	frisch 2	Mittelwert	40a
S	11581	15373	<b>13477</b>	10988
Ca	6745	10915	<b>8830</b>	8851
Si	5623	4565	5094	3353
Zn	2355	2323	2339	394
K	1200	471	<b>836</b>	7437
Na	1181	999	1090	1478
Mg	931	859	895	374
Mn	743	747	745	40
Al	516	494	505	534
Fe	283	265	274	501
B	193	154	174	331

Element	frisch 1	frisch 2	Mittelwert	40a
Co	54	53	54	3
P	16	1	<b>9</b>	15
Sr	16	17	16	14
As	16	12	14	18
Ni	12	10	11	3
Cd	8	9	8	2
Pb	8	15	11	401
Cu	7	40	<b>24</b>	797
Cr	0	0	0	1
Summe			34406	35533

Die Extraktionslösung der Probe 40a ist bis auf ähnliche Ca- und S-Gehalte anders zusammengesetzt, als die, des frischen Abbrands. Es wird deutlich mehr Cu, Pb (Faktor >20), B (wahrscheinlich aus dem Glas), Fe und Na eluiert (**Abb. 3.3.7.2.**). Dagegen sind die Konzentrationen an Mn und Co um einen Faktor von knapp 20 geringer. Auch Zn, Mg, Ni und Cd sind bei diesem Versuch mit 40 jährigem Abbrand weniger mobil (Faktor 2 - 6). Die Gehalte in der festen Probe 40a liegen dabei für die Elemente Mg, Mn und Co unter denen im frischen Abbrand und die Gehalte für Cu, Pb, K und Si weit höher (**Tab. 3.1.3.1.**). Ausnahmen dieses einfachen Zusammenhangs bilden Fe, S und P die in geringerer Menge in der festen Probe 40a enthalten sind, aber dennoch in größerem Umfang oder vergleichbar mobilisiert werden. Das gleiche gilt für Al, As, Zn und Ca die in der 40 jährigen Probe angereichert sind, deren Mobilisierung aber kleiner, gleich oder geringfügig größer der bei frischem Abbrand ist. Unter der Annahme, daß die Konzentration an K in ähnlichem Umfang durch die Elektrodenflüssigkeit erhöht wird, wie bei der Extraktion mit frischem Abbrand mit pH-Wertmessung ergibt sich eine ausgeglichene Bilanz.

Für frischen Abbrand ergibt die Bilanzierung der Konzentration an Ca und der übrigen Metalle mit S einen Rest an S, der einem Gehalt von 0.57 Gew. % bzw. ca. 24 kg/m<sup>3</sup> Schwefelsäure entspricht. Damit wird bei erhöhten Temperaturen und bei einer großen Zahl von Wasseraustauschvorgängen

mehr Schwefelsäure aus frischem Abbrand mobilisiert, als während der sequentiellen Elution mit deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur (Kap. 3.3.5.1.).



**Abb. 3.3.7.2.:** Gelöste Inventare der Elutionsversuche bei Raumtemperatur (seq. Elution Kap. 3.3.5.) und in Soxhletextraktionen bei ca. 100 °C mit frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand: Deutlich höhere Mobilität der dargestellten Elemente im Soxhletversuch des alten Abbrands

Beim Vergleich der Summe der gelösten Inventare bei den Raumtemperaturversuchen mit den Ergebnissen der Soxhletextraktionen findet man für frischen Abbrand einen Faktor von 3 bis 4. Für 40 Jahre abgelagerten Abbrand liegt der Faktor bei 6 bis 15. Dabei sind bei den Versuchen mit altem Abbrand bei 100°C die Eluate an allen Elementen deutlich angereichert (**Abb. 3.3.7.2.**). Bei den Versuchen mit frischem Abbrand sind die Konzentrationen an Mn, Ni, Co und Al unabhängig von der Temperaturerhöhung vergleichbar oder niedriger. Daß die Mobilität bestimmter Elemente im Soxhletversuch mit altem Abbrand größer ist, als bei frischem Abbrand ist aus seinem Verhalten in der sequentiellen Elution zu erwarten. Dort wird zwar wesentlich weniger eluiert, die Elution hält aber länger an und es tritt keine Annäherung an Null auf. Beim Soxhletversuch wird die Lösung ca. 3025 mal ausgetauscht (siehe Kap. 2.4.). Für frischen Abbrand spielt die verlängerte Auslaugung keine Rolle, da seine Inventare vor allem in leicht wasserlöslichen Sulfaten gebunden und nach wenigen Austauschvorgängen bereits eluiert sind. Hier ist nur die Löslichkeitserhöhung durch die Temperatursteigerung ausschlaggebend. Bei altem Abbrand sind ein Großteil der Inventare in schwer löslichen Phasen gebunden und es werden auch nach längerer Zeit noch messbare Mengen eluiert. Die Löslichkeitssteigerung bei 100°C hat einen großen Einfluß auf die Mobilisierung.

Die röntgenographische Untersuchung des Trockenrückstands eines Teils der Extraktionslösung des frischen Abbrands zeigt neben Gips und Halbhydrat verschiedene K-, Zn-, Fe-Sulfate und enthält amorphes SiO<sub>2</sub>. Bei dem Versuch mit 40 Jahre abgelagertem Abbrand ist zusätzlich Sylvit (KCl) nachweisbar (**Anhang D, Abb. D.11.**).

Die Berechnung der Sättigungsindizes anhand der während der Extraktion angereicherten Lösung im Kolben ergibt Übersättigungen für verschiedene Phasen.

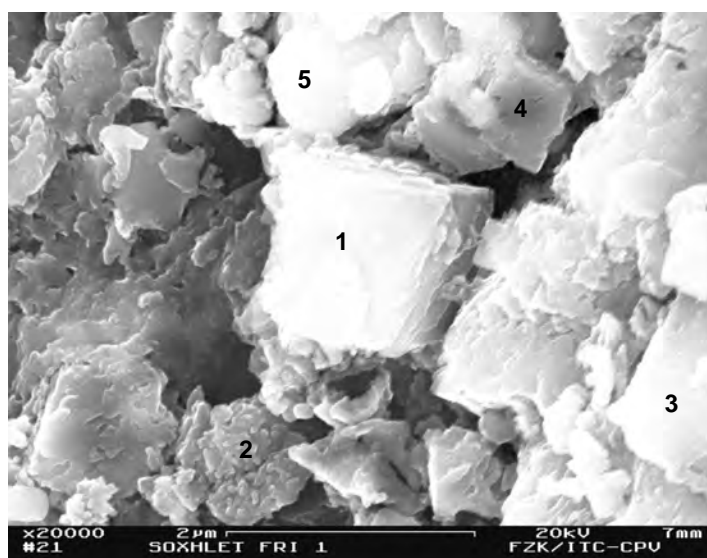


**Tab. 3.3.7.3.:** Sättigungsindizes (SI) der in den Soxhlet-Extraktionslösungen der Proben frisch und 40a übersättigten Phasen

Phasen	SI frisch	SI 40a	Phasen	SI frisch	SI 40a
Alunite	-1.82	0.23	Goethit	2.99	3.63
Anglesit (PbSO <sub>4</sub> )	-1.30	0.08	Hämatit	10.96	12.24
Chalcedon	0.30	0.24	Jarosit	6.89	9.39
Cristobalit	0.45	0.31	Natrojarosit	3.79	5.28
Quarz	0.88	0.74	Lepidocrokit	2.30	2.94
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.88	4.74	Maghemit	0.95	2.23
CuFeO <sub>2</sub>	8.97	11.06			

Der feste Rückstand des frischen Abbrands nach der Extraktion besteht aus der üblichen Phasengesellschaft von Hämatit, Quarz, deutlich Magnetit, Jarosit, Rutil und Feldspat (Mikroclin, Anorthit). Am REM sind neben den Hauptelementen Fe, O, Si, Al und S die Elemente Zn, Cu, As, K, Na, P, Ba und Mg nachweisbar. Die Konzentrationen liegen dabei außer bei Zn immer unter 1 Gew. %. Zn kommt in Verbindung mit Fe und O in Konzentrationen von 15 Gew. % bzw. 5 Mol. % vor. Eine chemische Verbindung aus diesen Elementen wäre Franklinit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, [130]).

Aus Untersuchungen am eigenen Institut und aus der Literatur ist die bevorzugte Bildung von Jarosit, als potentiell schadstoffhaltende Phase, auf Quarzoberflächen bekannt [112]. Sie ist verbunden mit einer typischen Gelbfärbung der Quarzkörner. Aus dem festen Rückstand der 6 wöchigen Soxhletextraktion des 40 jährigen Abbrands wurde ein gelblich gefärbtes Quarzkorn isoliert. Die Oberfläche ist belegt mit Hämatit und Phasen der Zusammensetzung "Na-Al-Si<sub>3</sub>-O<sub>8</sub>". In der EDX-Analyse am REM sind an verschiedenen Stellen der Oberfläche unterschiedliche Gehalten an Zn, Cu, Pb, Na, K, S und P nachweisbar (**Abb. 3.3.7.3.** und **Tab. 3.3.7.4.**).



**Abb.3.3.7.3.:** FE-REM-Aufnahme des Oberflächenbelags eines Quarzkorns nach sechswöchiger Soxhlet-Extraktion von 40 Jahre abgelagertem Abbrand (EDX der Stellen 1-5 siehe **Tab. 3.3.7.4.**)

**Tab. 3.3.7.4.:** Chemische Zusammensetzung des Oberflächenbelags eines Quarzkorns nach der Soxhletextraktion einer Probe 40a an den Stellen 1-5 aus standardlosen EDX-Messungen (Differenz zu 100%: C-Gehalt)

Mol. %	O	Fe	Si	Al	S	Zn	Cu	K	Na	Pb	P
1	70.24	6.69	7.12	0.57	3.48	-	0.5	0.59	1.57	0.52	-
2	62.4	3.85	23.8	0.23	0.43	1.56	-	-	-	-	-
3	72.84	7.81	2.55	0.78	4.2	0.64	0.57	0.73	-	0.63	0.1
4	67.59	6.21	16.56	0.65	2.19	0.86	0.3	0.6	-	0.32	0.11
5	59.91	14.19	8.03	0.59	0.84	5.59	0.39	0.15	1.07	-	-

Die röntgenographische Analyse des Oberflächenbelags war aufgrund der geringen Menge sehr schwierig. Die Reflexe haben sehr wenig Intensität und sind z.T. sehr breit. Eindeutig nachgewiesen wurden Quarz, Hämatit und Chalcopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ). Jarosit konnte nicht nachgewiesen werden. Verschiedene andere Cu/Fe-Sulfide, wie Troilit ( $\text{FeS}$ ),  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ , Spionkopit ( $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ ) und Zinksulfat, Bleioxid (Massicot und  $\text{PbO}_{1.55}$ ), Bleisilikat ( $\text{Pb}_3\text{SiO}_5$ ) sind möglich (**Anhang D, Abb. D.12.**). Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche aus den EDX-Analysen läßt eine Belegung der Oberfläche mit diesen Mineralen vermuten. Einzelne Phasen oder Kristalle mit definierter Kristallform und eindeutiger chemischer Zusammensetzung konnten auch bei hoher Oberflächenauflösung am FE-REM nicht identifiziert werden. Die hohe Konzentration an Schadstoffen wie Zu, Cu und Pb läßt auf eine verstärkte Bindung dieser Elemente in sorbierten Oberflächenschichten schließen.

Die Bildung von Melanterit in der Extraktionslösung und der Nachweis von Sulfiden auf Oberflächen der festen Extraktionsreste lassen auf verstärkte  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration und weniger oxidierende Bedingungen während der Soxhletextraktionen schließen.

### 3.3.8. Reaktionen unter milden, hydrothermalen Bedingungen

In hydrothermalen Autoklavenversuchen mit frischem Abbrand sollte ein mögliches Gleichgewicht zwischen Festphase und Lösung eingestellt und die Gleichgewichtskonzentrationen in der Reaktionslösung neben sich evtl. neu bildenden Festphasen bestimmt werden.

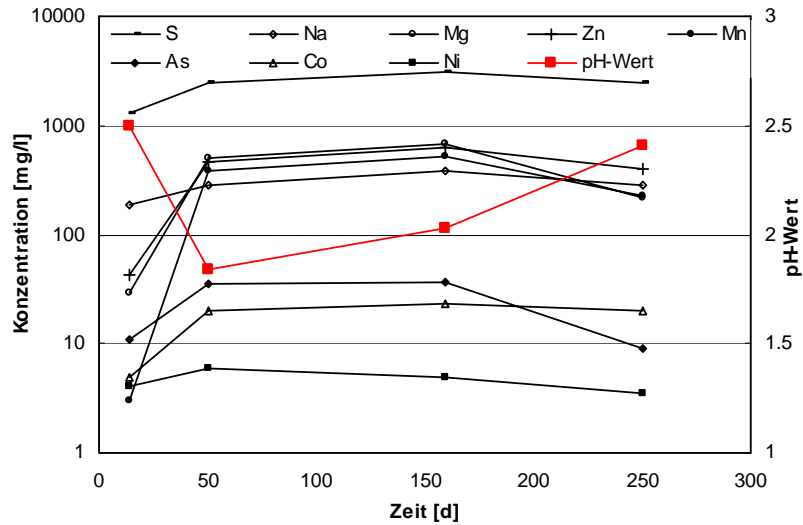
Die Konzentrationen der Reaktionslösungen als Funktion der unterschiedlich langen Reaktionszeiten sind in den **Abbildungen 3.3.8.1.** und **3.3.8.2.** dargestellt.

Die Konzentration der in **Abb. 3.3.8.1.** dargestellten Elemente hat sich in den Lösungen der Autoklaven nach 50 Tagen gegenüber den 14 Tage Versuch erhöht. Für die Elemente Mg, Mn und Zn sogar um Faktoren von 10 - 100. Gleichzeitig ist auch der pH-Wert der Lösung im Versuch über 50 Tage am niedrigsten.

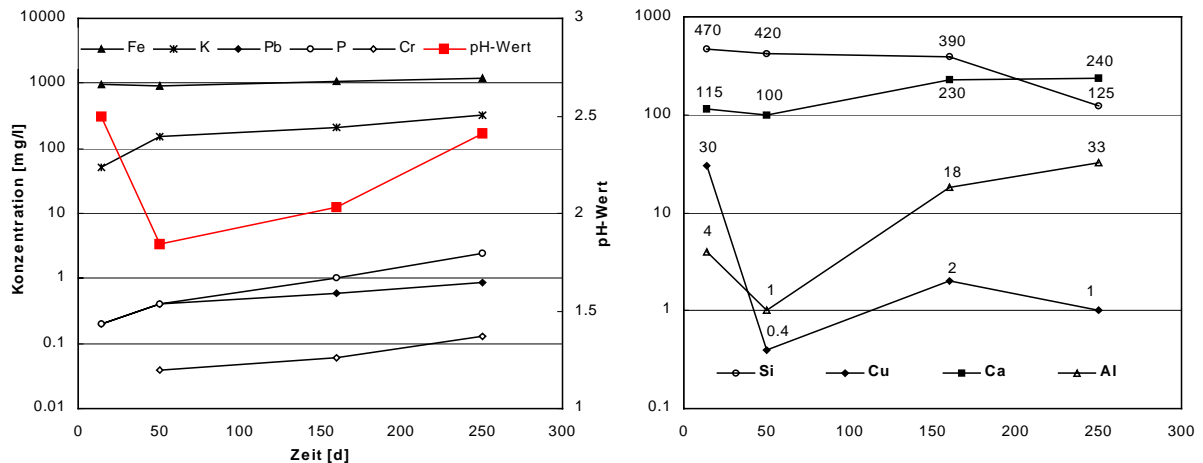
Der Unterschied in den Konzentrationen zwischen 50 und 160 Tagen ist dagegen nur sehr gering. Der pH-Wert steigt an und ist im längsten Versuch über 250 Tage wieder fast so hoch, wie nach 14 Tagen (2.4, 2.5). In Korrelation dazu sind die Konzentrationen in der Lösung nach 250 Tagen niedriger.

An-/Abreicherungsfaktoren:

	14-50	50-160	160-250
	d	d	d
S	2	1.4	0.7
Na	1.5	1.4	0.7
Mg	17	1.3	0.3
Zn	11	1.4	0.6
Mn	127	1.3	0.45
As	3	1.1	0.25
Ni	2	0.8	0.7
Co	4	1.2	0.9



**Abb. 3.3.8.1.:** Konzentrationen der Elemente Mn, Mg, Zn, Ni, Co, S, Na und As in den Autoklavenlösungen als Funktion der Temperzeit, links: Tabelle der jeweiligen An- bzw. Abreicherungsfaktoren zwischen den Konzentrationen in der Lösung nach 14, 50, 160 und 250 Tagen



**Abb. 3.3.8.2.:** links: pH-Werte und Konzentrationen der Elemente Fe, K, Pb, P und Cr in den Autoklavenlösungen als Funktion der Zeit (Pb und Cr sind nach 14d nicht nachweisbar), rechts: idem für die Elemente Si, Cu, Ca und Al mit Zahlenangaben der jeweiligen Konzentrationen in [mg/l]

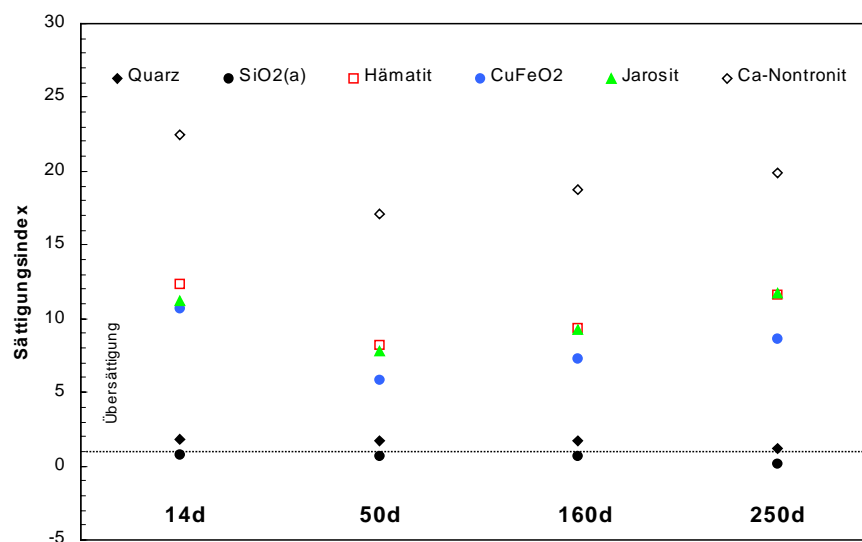
Anders Verhalten sich die Elemente Fe, K, Pb, P und Cr (**Abb. 3.3.8.2.**). Ihre Konzentration steigt mit zunehmender Versuchslänge. Die Mobilisierung verläuft im vorliegenden pH-Wertbereich unabhängig von diesem. Die im rechten Diagramm dargestellten Elemente zeigen unterschiedliche Verhaltensweisen. Die Konzentration an Si nimmt mit zunehmender Versuchsdauer ab. Möglicherweise bildet sich nach Reaktionszeiten über 14 Tagen eine feste Phase, deren Ausscheidung Si aus der Lösung entfernt. Außerdem beeinflusst die Bildung und Adsorption von polymerer Kieselsäure die Lösungskonzentrationen (siehe Kapitel 3.3.9. und [128]).

Für Ca sind die Konzentrationen bei den 14 und 50 Tage Versuchen ungefähr gleich, um bei den Versuchen bei 160 und 250 Tagen auf die doppelten Werte zu steigen. Die Auflösung der Ca-Phase scheint nicht durch eine Sättigungskonzentration begrenzt, sondern kinetisch limitiert zu sein.

Bei Cu ist die Konzentration nach 14 Tagen am größten und nimmt danach auf Werte zwischen 0.4 und 2 mg/l ab. Nach 14 Tagen scheint eine Sättigung erreicht und die Bildung einer festen Phase bzw. Adsorption entfernt Cu bis auf einen "Gleichgewichtswert" aus der Lösung.

Die Konzentration an Al ist nach 14 Tagen etwas geringer, als nach 50 Tagen, steigt danach aber kontinuierlich auf ca. das 10-fache an. Auch hier scheint die Löslichkeit durch kinetische Effekte limitiert zu werden, und nicht durch Sättigungen.

Mit Hilfe des Programms Phreeqc und der Datenbank Minteqc wurden die Sättigungsindizes der Lösungskomponenten berechnet bzw. modelliert [131]. Übersättigt, d.h. Phasen mit einem Sättigungsindex > 1, sind die Reaktionslösungen aller Autoklavenversuche für Nontronit, Hämatit, Jarosit, CuFeO<sub>2</sub> und Quarz (**Abb. 3.3.8.3.**). Dabei ist die Übersättigung in der Lösung nach 14 Tagen für alle Phasen am größten, nach 50 Tagen minimal und nach 250 Tagen erneut fast so hoch, wie nach 14 Tagen.



**Abb. 3.3.8.3.:** Sättigungsindizes der in den Autoklavenlösungen am höchsten übersättigten Phasen (zusätzlich amorphes SiO<sub>2</sub>)

Aus kinetischen Gründen bildet sich bei hohen SiO<sub>2</sub>-Übersättigungen zuerst das leichter lösliche, amorphe Produkt, das dann langsam kristallisiert. Metalle, deren Konzentrationen in den Reaktionslösungen bei längeren Versuchen niedriger sind werden eventuell mitgefällt bzw. adsorbieren an den neuen Oberflächen. Auch Jarosite, vor allem K-Jarosit sind deutlich übersättigt und sollten sich während der Versuche bilden. Röntgenographisch sind in den Rückständen aber keine Jarosite mehr nachweisbar.

Die in allen Lösungen stark übersättigten Phasen Ca-Nontronit (Ca<sub>0.1</sub>Fe<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O) und CuFeO<sub>2</sub> (als Delafossit [132]) sind röntgenographisch möglich. Auch sind die Konzentrationen an Fe, Al, Si, Ca und vor allem Cu nach 14 Tagen hoch und nach 50 Tagen niedriger (**Abb. 3.3.8.2.**). Eine eindeutige Identifizierung in den Autoklavenrückständen ist aber auf Grund der geringen Menge nicht möglich (**Anhang D, Abb. D.13.**).

### Bilanzierung

Bilanziert wurde unter der Annahme, daß alle gelösten Metallionen als Sulfate gebunden vorliegen. Si, P und Ti werden dabei nicht in die Rechnung einbezogen.

**Tab. 3.3.8.1.: Bilanzierung der chemischen Zusammensetzung der Reaktionslösungen der Autoklavenversuche bezüglich des S-Gehalts**

	$m_{Ca}$ [mg/l]	$n_{Ca}$ [mol/l]	$m_S$ [mg/l]	$n_S$ [mol/l]	$n_S - n_{Ca}$ [mol/l]	$\Sigma n_{Me-Ionen}$ [mol/l]	Rest $n_S$ [mol/l]	$n_{H^+}$ [mol/l]	pH calc.	pH exp.
14d	115	0.003	1300	0.041	0.038	0.033	0.005	0.01	2.01	2.5
50d	100	0.0025	2500	0.08	0.075	0.068	0.007	0.014	1.83	1.84
160d	230	0.006	3100	0.1	0.091	0.090	0.001	0.002	2.57	2.03
250d	240	0.006	2501	0.08	0.072	0.065	0.007	0.014	1.82	2.41

Bei allen Autoklavenversuchen verbleibt nach der Bilanzierung der Metallionen mit Sulfat ein Restbetrag an S. Dieser Rest, als freie Schwefelsäure interpretiert, ergibt sehr niedrige pH-Werte (pH calc., **Tab. 3.3.8.1.**). Die experimentell gemessenen Werte liegen etwas über oder unter den berechneten Werten.

Im Gegensatz zu den Elutionstests werden unter hydrothermalen Bedingungen hohe Konzentrationen von Fe, Si, K und Na in den Reaktionslösungen nachgewiesen. Die sonst die Eluate bestimmenden Elemente S, Ca, Mn, Al, Mg, Zn und Cu sind auch in den hydrothermalen Lösungen hochkonzentriert. Bedeutend sind ebenfalls die Gehalte an As, Tl, Hg und Co (**Anhang D, Tab. D.4.**). Diese Elemente sind unter Raumtemperaturbedingungen in sauren Lösungen wenig mobil, werden aber bei erhöhten Temperaturen vermehrt mobilisiert. Dabei spielt der niedrige pH-Wert um 2 eine entscheidende Rolle. Röntgenographisch sind im festen Rückstand nach 14 Tagen Hämatit, Quarz, Anhydrit, Feldspat, Rutil und Magnetit nachweisbar (XRD siehe **Anhang D, Abb. D.13.**). Eine Linie bei 2.98 Å kann verschiedenen Schwermetall-Aluminiumsulfaten, Alunit ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) oder Greigit ( $Fe_3S_4$ ) zugeordnet werden (z.B.:  $Pb_{0.5}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ , [133], Osarizawait  $Pb(Al,Cu,Fe)_3(SO_4)_2(OH)_6$  [134]). Die Zuordnung ist von der chemischen Zusammensetzung her möglich aber röntgenographisch nicht eindeutig.

Im REM erkennt man Partikel mit aluminiumreichen Kernbereichen (dunkel) und einer eisenreicheren Randschicht mit etwas Al und Si. Es ist kein eindeutiger Übergang von den Kernbereichen zum Rand sichtbar (**Abb.3.3.8.4.**).

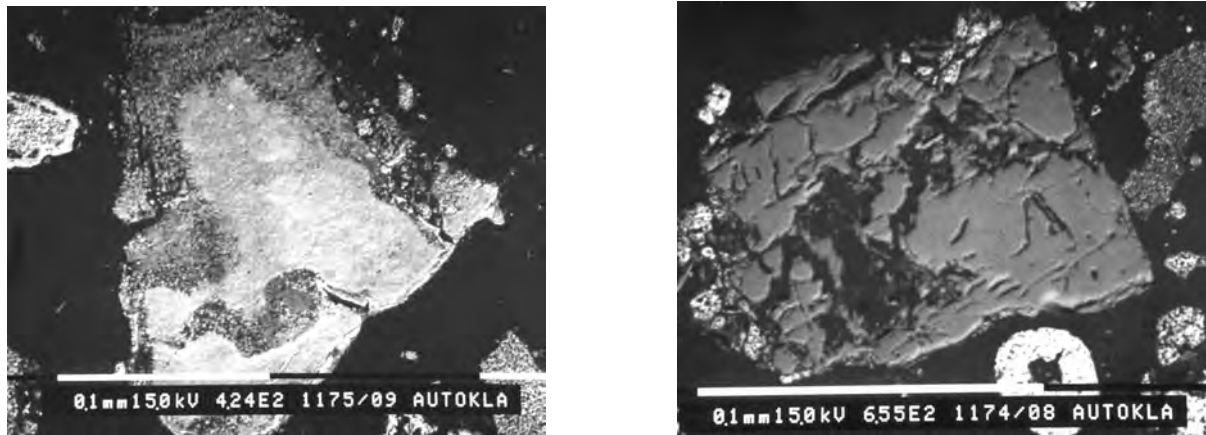
<u>EDX Kernbereich:</u>	<u>EDX Randbereich:</u>
70 Mol. % $Al_2O_3$	3.6 Mol. % $Al_2O_3$
2 Mol. % $SiO_2$	12.2 Mol. % $SiO_2$
1.8 Mol. % $SO_2$	-
1.7 Mol. % CaO	-
3.9 Mol. % $TiO_2$	-
20 Mol. % $Fe_2O_3$	84.2 Mol. % $Fe_2O_3$



**Abb. 3.3.8.4.:** BSE-REM-Aufnahme des Partikels mit links genannter chemischer Zusammensetzung im Rückstand des frischen Abbrands nach 14 Tagen hydrothormaler Behandlung bei 200°C in Teflonautoklaven

Verwitterte Feldspäte mit Restgehalten an K oder Na mit Al : Si Verhältnissen von 1:1, wie z.B. im Kaolinit, sind neben stark zerfurchten Na-Ca-Aluminiumsilikaten (Albit, Diopsid) ohne

Verwitterungsschicht im Rückstand nachweisbar (**Abb. 3.3.8.5.**). Vor allem die Randzonen von Hämatitpartikeln enthalten Schwermetalle wie Cu zusammen mit Si, Al und S (ca. 12 Mol. % Cu, EDX- Analyse siehe **Anhang D, Abb. D.15.**).



**Abb. 3.3.8.5.:** BSE-REM-Aufnahmen von Alumosilikaten im Rückstand des, für 14 Tage bei 200 °C im Autoklaven behandelten, frischen Abbrands

EDX (Mol. %): links: Al : Si = 1:1, + 4.2 % K, 5.5 % Na, 1.6 % Fe; rechts: Al : Si = 1:1 + Na und Ca

Der Rückstand des 50-tägigen Autoklavenversuchs enthielt, wie nach 14 Tagen, Hämatit, Quarz, Anhydrit, Feldspat, Sphalerit und Rutil. Zusätzlich trat auch hier die Linie bei 2.98 - 2.99 Å auf (XRD siehe **Anhang D, Abb. D.13.**). Magnetit ist nur noch an seinem Hauptreflex nachweisbar.

Der Trockenrückstand der Reaktionslösung bestand neben der Hauptkomponente Gips aus  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$  und evtl. Fe (II)- und Fe(III)-Sulfathydraten (Coquimbit, Melanterit, Szomolnokit) und zeigte starke grünliche Verfärbungen die schlechter wasserlöslich sind, als Gips (**Anhang D, Abb. D.14.**).

Bei dem 160-tägigen Versuch wurde der Autoklav im Ofen regelmäßig geschüttelt und gedreht (nicht in permanenter Rotation!). Die Inventare der Reaktionslösung passen sehr gut in die Folge der anderen Versuche und ein Bewegen des Autoklaven scheint keinen Einfluß auf die ablaufenden Reaktionen zu haben (**Anhang D, Tab. D.4.**).

Der feste Rückstand zeigt die gleiche Phasengesellschaft von Hämatit, Quarz, Anhydrit, Feldspat, Rutil und Sphalerit. Magnetit ist nicht nachweisbar. Der Reflex bei 2.98 Å tritt auch hier auf.

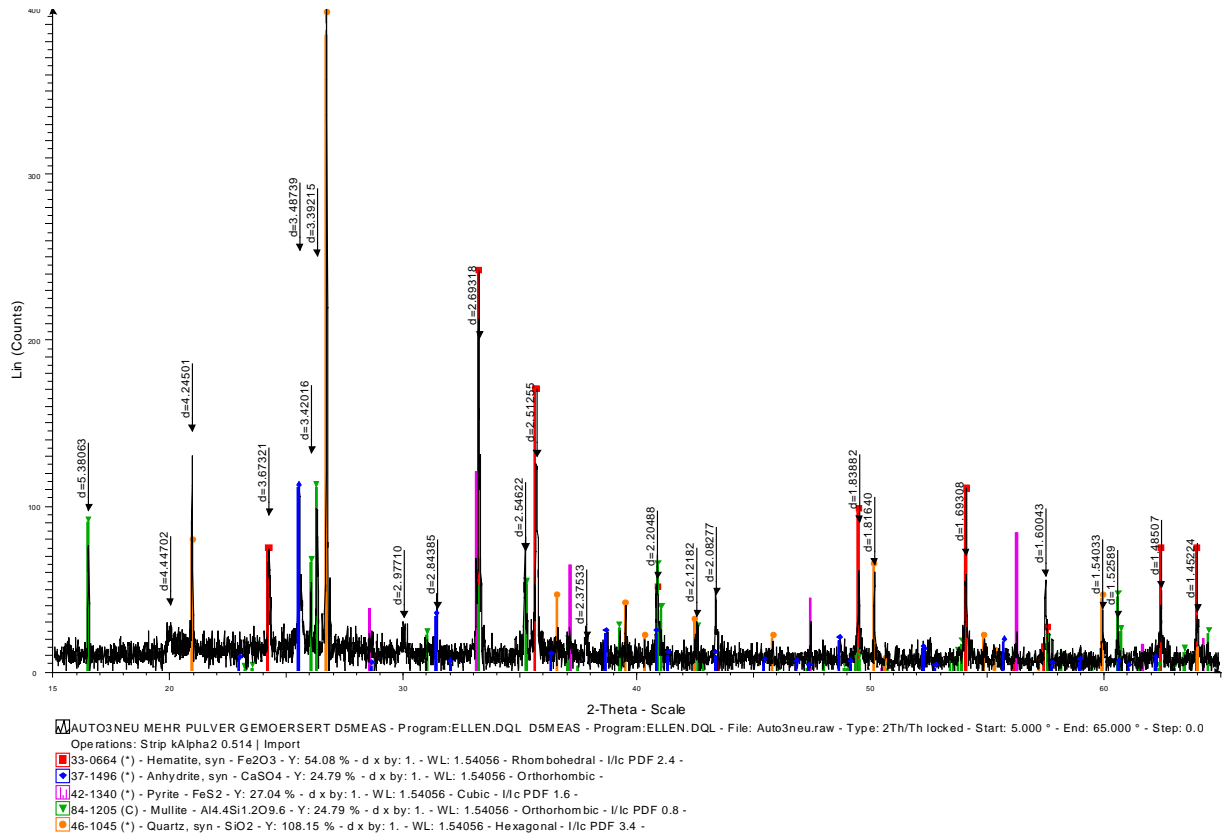
Im festen Rückstand nach 250 Tagen ist dieser Reflex ebenfalls nachweisbar. Die Phasenzusammensetzung entspricht der des Rückstands nach 160 Tagen.

#### **Beobachtung:**

Bei einem weiteren Versuch über 160 Tage konnte die Flüssigkeit während der Versuchsdauer entweichen. Beim Öffnen des Autoklaven war nur ein kleiner Rest Lösung im Behälter verblieben. Am Autoklavendeckel haben sich kreisförmig Partikel abgesetzt. Die röntgenographische Untersuchung der anhaftenden Partikel ergab, eine Phasenzusammensetzung von Hämatit, Sphalerit und Teflon vom Autoklavenmaterial.

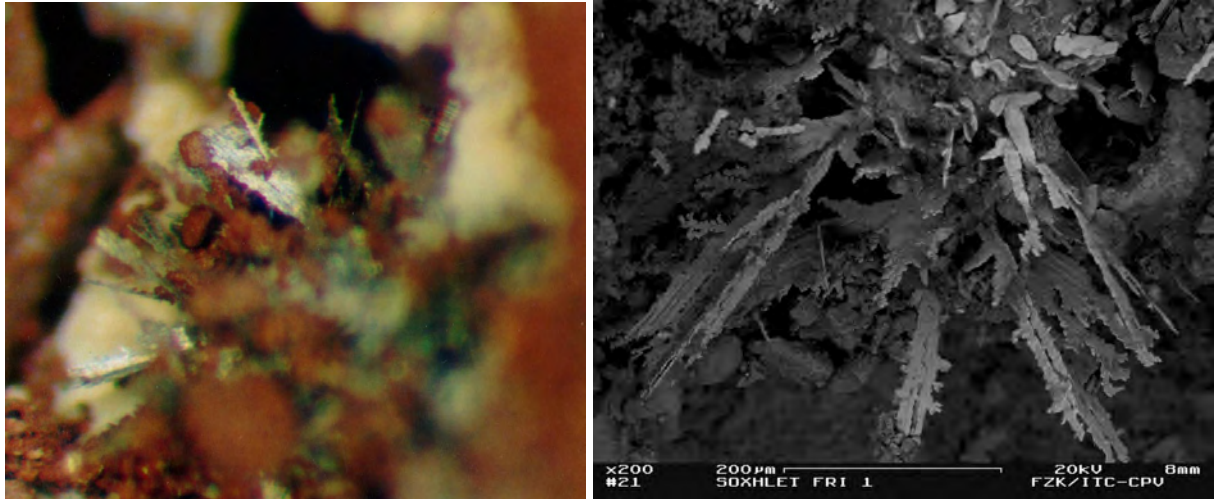
Der feste Rückstand zeigt insgesamt die typische Phasenzusammensetzung. Zusätzlich hat sich vor allem an einer Stelle auf der Oberfläche des Rückstands ein gelber Niederschlag gebildet. Er besteht hauptsächlich aus Quarz, Anhydrit und Sphalerit/Pyrit. Eine breite Bande bei ca. 4.45 Å entspricht wahrscheinlich einem  $(Fe,Zn)(SO_4) \cdot 1-7H_2O$  oder Starkeyit ( $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ). Weitere Linien entsprechen sehr gut der Phase Mullit ( $Al_6Si_2O_{13}$ ). Die Entstehung bei den geringen Temperaturen im

Autoklaven ist aber sehr unwahrscheinlich (**Abb. 3.3.8.6.**). Andere bekannte Phasen ähnlicher chemischer Zusammensetzung konnten einzelnen Linien zugeordnet werden (PDF-Nr.: 80-1387, 79-1982, 76-0402). Eindeutige Indizierung aller verbleibenden Linien ist aber nur durch Mullit möglich.



**Abb. 3.3.8.6.:** XRD-Spektrum des gelben Niederschlags auf der Oberfläche des Rückstands des 160 Tage bei 200°C im Autoklaven behandelten, frischen Abbrands (Flüssigkeit verdampft)

Im Lichtmikroskop sind schwarze, metallisch glänzende Nadeln sichtbar, die aus dem gelblichen Niederschlag gewachsen sind (**Abb. 3.3.8.7.**). Die chemische Zusammensetzung aus EDX-Analysen ist in **Tab. 3.3.8.2.** dargestellt. Die plättchenförmigen, hellgrauen Partikel haben eine ähnliche chemische Zusammensetzung.



**Abb. 3.3.8.7.:** Lichtmikroskopische Aufnahme (links) und BSE-FE-REM-Aufnahme der metallisch glänzenden Nadeln in gelbem Niederschlag, rot: Hämatit (chemische Zusammensetzungen siehe **Tab. 3.3.8.2.** und 3.)

**Tab.3.3.8.2.:** Chemische Zusammensetzungen der nadel- und plättchenförmigen Phase auf der Oberfläche des Rückstands des Autoklavenversuchs: frisch, 160d, 200°C (**fett: Hauptkomponenten**)

Mol. %	<b>O</b>	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>As</b>	Au	(Ni+Co)/As
Nadeln	<b>16.2</b>	1.4	1.9			0.3	0.3	3.4	<b>5.0</b>	<b>20.9</b>	<b>50.6</b>		0.51
	<b>3.2</b>	0.5	0.4					1.04	<b>6.0</b>	<b>13.1</b>	<b>75.6</b>	0.2	0.25
	<b>15.2</b>							4.2	<b>7.0</b>	<b>20.6</b>	<b>51.5</b>	1.5	0.54
	<b>20.0</b>		3.0					5.0	<b>6.2</b>	<b>17.5</b>	<b>48.0</b>	0.3	0.49
Plättchen	<b>13.7</b>	1.6		0.9	0.3			1.5	<b>7.0</b>	<b>20.0</b>	<b>52.3</b>	2.9	0.52

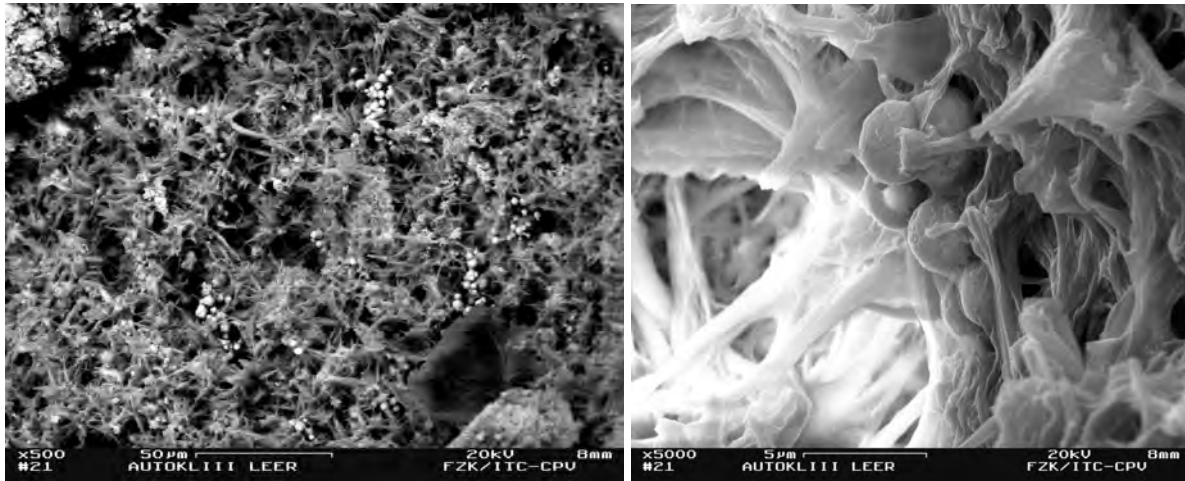
Eisen, Aluminium und Silizium könnten aus der Anregung der Kornumgebung in das Analysenergebnis eingehen, Gold stammt aus einer zur Erhöhung der Leitfähigkeit aufgetragenen Bedampfungsschicht. Dennoch konnte den Nadeln keine bekannte, mineralogische Phase zugeordnet werden.

Der gelbliche Niederschlag unterhalb der Nadeln besteht aus einer "verfilzten" Matrix mit ca. 3-5 µm großen kugelförmigen Partikeln (**Abb. 3.3.8.8.**). Die chemische Zusammensetzung der Matrix und der Kugeln ist in folgender Tabelle dargestellt.

**Tab. 3.3.8.3.:** Chemische Zusammensetzung des gelben Niederschlags (Matrix) und der kugelförmigen Phase im Rückstand nach 160 Tagen (ohne Flüssigkeitsrest) aus standardlosen EDX-Messungen

Mol. %	Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O	MgO CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO TiO <sub>2</sub>	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Matrix	2.0 0.5	3.2 0.4	27.4	47.0	4.3	0.3	10.7	0.5 -	2.1	0.5	1.1
Kugel	- 0.2	- 0.3	8.3	13.4	6.6	0.3	67.7	- 0.3	1.3	0.9	0.6





**Abb. 3.3.8.8.:** BSE-FE-REM-Aufnahmen des gelben Niederschlags (Autoklavenversuch: frisch, 160d, 200°C), chem. Zusammensetzung der kugelförmige Partikel und der Matrix siehe **Tab. 3.3.8.3.**

In der rechten Aufnahme erkennt man nadelförmige Kristalle in gelartiger Matrix. Das spricht für unterschiedliche Phasen. Die chemische Zusammensetzung ist sehr breit. Möglicherweise handelt es sich um eine aluminiumreiche Phase in einem  $\text{SiO}_2$ -Gel. Die faserige Morphologie weist auf schnelle Ausscheidung aus übersättigten Lösungen hin. Die kugelförmigen Partikel sind aufgrund der chemischen Zusammensetzung wahrscheinlich Hämatit. Der kugelige Habitus ist charakteristisch für aus relativ gering konzentrierten Lösungen unter milden Bedingungen gebildete Oxide. In [135, 136] wird die Entstehung monodisperser, kugelliger Hämatite mit ähnlichem Durchmesser beschrieben. Der Mechanismus scheint noch nicht völlig aufgeklärt zu sein, besteht aber darin eine Lösung z.B. 2 Wochen bei 100 °C altern zu lassen [135]. Dabei wird nach der Theorie von LaMer und Dinegar [in 135 zitiert] durch Temperatur oder pH-Wert Änderung langsam eine Übersättigung aufgebaut (1.) bis eine kritische Keimbildungskonzentration erreicht wird und sich extrem schnell Keime bilden. Die Übersättigung wird dadurch soweit erniedrigt, daß keine Keimbildung mehr möglich ist (2.). Dabei findet solange ein Kristallwachstum statt, bis die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung erreicht ist (3.). Das Resultat sind Partikel von gleicher Größe und uniformem Habitus. Die Form ist dabei von der Konzentration der Ionen in der Lösung, dem pH-Wert, der Art des Anions und der Temperatur abhängig [135, 136]. Die Erklärung für den kugeligen Habitus des entstehenden, kristallinen Hämatits liegt, nach einem Vorschlag in der Literatur darin, daß die Kugeln aus kleineren Untereinheiten von ca. 40 nm Größe bestehen [private Mitteilung in 135]. Die Hämatitlinien in der XRD-Aufnahme sind breiter, als diejenigen des frischen Abbrands (0.16 °2 $\theta$  im Vergleich zu frisch: 0.09 °2 $\theta$ , Fraktion < 20 µm: 0.14 °2 $\theta$ ). Der Effekt ist aber zu gering, um wirklich signifikant zu sein.

### 3.3.9. Zusammenfassende Diskussion der Elutionsverfahren

Die beschriebenen Elutionsverfahren waren für die Beurteilung des von dem Abbrandmaterial ausgehenden Gefährdungspotentials unterschiedlich aussagekräftig.

Die Berechnungen zum Gehalt an freier Schwefelsäure über die Zusammensetzung der Eluate (pH, Bilanzierung) liefern sehr unterschiedliche Resultate. Der Gehalt an Schwefelsäure liegt danach zwischen 0.001 und 0.3 Gew. %. Der tatsächliche Gehalt ist nicht so relevant, da die Mobilisierung

stark von der Art der Elution abhängt. Die Reaktion einer Deponie bei der Lagerung in der Umwelt hängt ebenso von der Art der Deponie und den Witterungsbedingungen (Regenmenge, Verdunstung, Grundwasserdurchströmung etc.) ab. In jedem Fall wird sofort nach der Deponierung ohne Abdeckung eine große Menge Schwefelsäure frei, die für niedrige pH-Werte sorgt ( $42 \text{ g/m}^3 < \text{Menge an freier Schwefeläure} < 14 \text{ kg/m}^3$ ). Danach wird über lange Zeit permanent Säure nachgebildet und freigesetzt. Der pH-Wert nach 2 Jahren im Säulenexperiment mit Kalkschotterwasser ist  $< 4$  für frischen und alten Abbrand [50], nach 38 Elutionsschritten mit Wasser liegt er bei 4.2 - 4.4 und nach  $> 3000$  Austauschvorgängen im Soxhletversuch liegt er bei 3.2. Auf lange Zeit ist die von altem Abbrand ausgehende Gefährdung gleich der von frischem Abbrand.

Über 92 % des frischen Abbrands ist säurelöslich (HCl, 37 %ig). Fast die gesamten Inventare werden dabei mobilisiert. Ausnahmen bilden Si, Al, As, Co und Cr die nur zu Anteilen von  $< 30 \%$  gelöst werden. Sie sind in verschiedenen Bindungsformen fixiert. Der unlösliche Rückstand besteht röntgenographisch aus Quarz, geringen Mengen Feldspat und Rutil.

Ein Großteil der Inventare in frischem Abbrand liegt in Form leicht löslicher Sulfate vor und wird zusammen mit freier Schwefelsäure bei einer ersten Percolation mobilisiert (z.B. 50% Cu und Zn, 10 % Al). Die Konzentrationen im Eluat des 24 h DEVS4-Tests überschreiten z.B. für Cu und Zn die Grenzwerte der Deponieklasse II. Kiesabbrand muß deshalb als besonders überwachungsbedürftiger Abfall gesondert deponiert werden.

Bei altem Abbrand wird trotz z.T. deutlich höherer Schwermetallgehalte zuerst vor allem Gips gelöst. Die Konzentrationen an potentiell toxischen Elementen im Eluat überschreiten die Grenzwerte der Deponieklasse I nur leicht. Der 24 h-Test ist gut geeignet, das Kurzzeitgefährdungspotential der Abbrandproben zu definieren.

In der sequentiellen Elution mit deionisiertem Wasser wird sowohl das Kurzzeit- als auch das Langzeitverhalten der Abbrandproben erfaßt. Das Kurzzeitverhalten der Proben wird durch die ersten Elutionsschritte beschrieben und entspricht im Prinzip den Ergebnissen der DEVS4-Tests.

Das Langzeitverhalten ist gleichbedeutend mit einer hohen Zahl von Wasseraustauschvorgängen. Nach mehr als 15 Austauschvorgängen sind infolge der Neutralisierung und der Verringerung der Eluatbeladung säureproduzierende Reaktionen verbunden mit verstärkter Schwermetallmobilisierung zu beobachten. Im Vergleich zu Beschreibungen ähnlicher Systeme in der Literatur und aufgrund der Zusammensetzung des Abbrands und der Eluate ist die Hydrolyse der Jarosite ( $< 1 \text{ Gew. \%}$  in frischem Abbrand) und die parallele Fällung von Schwertmannit wahrscheinlich. Weitere säureproduzierende Reaktionen im Verlauf der Elution entsprechen der nichtstöchiometrischen Hydrolyse des Schwertmannits und der Bildung von Eisenoxidhydroxiden (Ferrihydrit, Goethit).

Die Oxidation des Restgehalts an Pyrit im frischen Abbrand ist für den pH-Wert um 4 verantwortlich. Abweichungen entstehen durch die Freisetzung der freien Schwefelsäure zu Beginn der Elutionen und durch die oben erwähnten Hydrolysereaktionen. Nach 38 Elutionsschritten sind die Eluatkonzentrationen nahe den Werten für deionisiertes Wasser. Im Rückstand sind neben den Phasen Hämatit, Quarz, Magnetit, Feldspat und Rutil weiterhin Jarosit und als Neubildung Schwertmannit nachweisbar. Ihre Hydrolyse ist nicht abgeschlossen. Nach einer 40-tägigen Lagerung des Rückstands in Wasser und anschließender Elution werden erneut Inventare mobilisiert. Die Konzentrationen entsprechen dabei denen des 5. bis 15. Elutionsschrittes.

Bei der Lagerung des Abfallstoffes Kiesabbrand in Halden ist dementsprechend auch nach vielen Jahren die Freisetzung potentiell toxischer Inventare in die Umwelt zu erwarten.

Das ist auch am Elutionsverhalten des alten Abbrands nachvollziehbar. Die von ihm ausgehende Kurzzeitgefährdung ist gering. Die Mobilisierung von freier Schwefelsäure und von Schwermetallen aus leicht löslichen Sulfaten beim ersten Wasseraustausch entspricht den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung bzw. liegt leicht darüber (ca. 5. Elutionsschritt frisch).

Nach 12 Austauschvorgängen setzt die säureproduzierende Hydrolyse des Jarosits mit Schwertmannitbildung ein. Der Einfluß auf den pH-Wert ist aufgrund des höheren Jarositgehalts deutlicher. Der pH-Wert beim Abbruch der sequentiellen Elution nach über 30 Schritten ist niedriger, als der für frischen Abbrand. Gleichzeitig enthalten die Eluate mehr Inventare. Auf lange Zeit werden aus dem alten Abbrand entsprechend den höheren Gehalten an potentiell toxischen Elementen auch vergleichbar oder mehr Inventare freigesetzt.

Die Summe der aus frischem Abbrand eluierten Inventare ist in den sequentiellen Elutionen höher als im DEVS4-Test. Dabei sind die Konzentrationen bis auf Ca und S vergleichbar. Im 24 h-DEVS4-Test wird nur halb so viel Ca und etwas weniger S gelöst. Im Rückstand des DEVS4-Tests ist dementsprechend auch Gips nachweisbar.

**Tab. 3.3.9.1.:** Vergleich der Summe der Lösungsinventare der sequentiellen Elution und des DEVS4-Tests von frischem und 40 Jahre altem Abbrand (in [g/100g])

	frisch	40a	Faktor 40a : frisch
sequentielle Elution	3.2	2.2	0.7
DEVS4-Test	2.0	1.3	0.7
Faktor DEVS4 : seq. Elution	0.6	0.6	

Für den alten Abbrand wird bei beiden Verfahren weniger freigesetzt, das Verhältnis ist aber gleich. Der höhere Schwermetallgehalt im alten Abbrand wirkt sich erst bei deutlich längerer Elutionsdauer und bei höheren Temperaturen aus (siehe Soxhletextraktionen).

Bemerkenswert ist das Verhalten des Eisens. Vor allem im DEVS4-Test mit vorher aufgemahlenem Abbrandmaterial wird 23 x mehr Fe mobilisiert. Das bestätigt das Ergebnis der Nachelution mit Ultraschallenergieeintrag, bei der ebenfalls durch mechanische Beanspruchung mehr Fe freigesetzt wird. Durch die Beanspruchung des Abbrandmaterials wird ein Teil des Hämatits bis in kolloidale Größen dispergiert (0.001 - 0.1 µm) und kann durch die Ultrafiltration mit 0.45 µm Filtern vor der ICP-Analyse nicht zurückgehalten werden.

Bei den sequentiellen Elutionen wird ein Teil der feinen Partikel bei jedem Elutionsschritt im Filter angesammelt. Bei der Elution des alten Abbrands wurde der anfallende Filtrerrückstand nicht wieder in den Elutionsbehälter überführt sondern aus dem Elutionsprozeß entfernt. So ergibt sich eine Diskrepanz zwischen den Feststoffgehalten im Rückstand der Elution und den in den Eluaten wiedergefundenen Konzentrationen. Vor allem für die Elemente S, Ca, Zn, Cu, Pb und As wird nur ein Bruchteil des im Rückstand fehlenden Gehalts in den Eluaten nachgewiesen (Zn: 33% Verlust aus Feststoffanalysen, 1% in Eluaten nachgewiesen, As: 23%, 0.06 %). Der überwiegende Teil wird mit den Filtrerrückständen entfernt. Die Untersuchung zeigt dementsprechend eine Anreicherung an Zn, As, Pb, Ca und S in den Filtrerrückständen (im 1. > 15. > 33.). Angereichert sind auch die feinkörnigen Sekundärphasen Jarosit und Schwertmannit. Zusätzlich führt die Abtrennung der Filtrerrückstände zu einer Verminderung des säureproduzierenden Effekts der Jarosithydrolyse während der sequentiellen Elution.

In verschiedenen Nachelutionen wurde festgestellt, daß alle Elemente nach einer Lagerzeit des frischen Elutionsrückstands in Wasser erneut verstärkt mobilisiert werden. Gründe dafür liegen zum einen darin, daß die Kinetik der Auflösung der im Abbrand nach der Elution vorliegenden Phasen zu einer sehr langsamen Freisetzung führt. Zum anderen tritt eine Umwandlung in wasserlösliche Phasen während der Lagerung in Wasser auf. Cu und Al scheinen während der Lagerung mobilisiert worden zu sein bzw. wurden in bestimmtem Umfang in eine wasserlösliche Form überführt. Nach der Freisetzung in den ersten Nachelutionen nehmen die Konzentrationen auch beim Einsatz von US ab. Die hohe Konzentration in den "Nach-Eluaten" (im 1. Nacheluat ca. 8 mal größer als im 1. Elutionsschritt) könnte durch die Adsorption von polymerer Kieselsäure, deren Umwandlung in monomere Kieselsäure an den Oberflächen und anschließender Desorption bedingt sein (siehe Kap. 3.3.3.2.). Adsorbierte, polymere Kieselsäure wandelt sich an der Oberfläche des Adsorbens in monomere Kieselsäure um und desorbiert wieder in Lösung [128]. So könnte eine anfangs geringe SiO<sub>2</sub>-Konzentration in der Lösung durch desorbierte, monomere Kieselsäure ansteigen. Die schwankende Kieselsäurekonzentration während der sequentiellen Elutionen könnte durch die Sorptionsvorgänge und die Entfernung der Lösung verursacht werden.

Bei der Nachelution des Rückstands der Probe frisch mit einer schwefelsauren Lösung mit pH = 3 werden ebenfalls hohe Gehalte vor allem der Hauptlösungskomponenten mobilisiert. Das Verhalten entspricht dem Szenario des Eintrags von aus frisch abgelagertem Material austretender Lösung in bereits ausgelaugte Teile der Deponie.

Beim Vergleich mit Lysimetertests [50, 115] entsprechen die Endwerte der Summenparameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit ungefähr dem 5. Schritt der sequentiellen Elution. Hier werden die Summenparameter durch die Auflösung des Gipses bestimmt. Das Säulenmaterial der Lysimeter wurde während der 2 Jahre Versuchszeit nur maximal 5 mal durchspült, obwohl die durchschnittliche Tagesdosis an Regenwasser für die Säulenversuche verdreifacht wurde.

Die elektrische Leitfähigkeit im 1. Eluat der sequentiellen Elution mit deionisiertem Wasser entspricht dem Wert der Säulenelution nach ca. 4 Monaten. Die Diskrepanz der Leitfähigkeitswerte ergibt sich aus dem unterschiedlichen Oberfläche Feststoff- zu Volumen Flüssigkeitsverhältnis. In den Säulenversuchen entspricht die Versuchsdauer von 2 Jahren einem 9-11maligen Flüssigkeitsaustausch [50, 115]. Die Leitfähigkeitswerte nach 2 Jahren Säulenelution entsprechen den Werten des "Plateaus" zwischen dem 3.-9. Schritt in der sequentiellen Elution und damit der Sättigung der Eluate mit Gips.

Die sequentielle Elution mit deionisiertem Wasser deckt die in München über 2 Jahre durchgeführten Experimente ab und geht weit darüber hinaus.

Die bei pH 2 und 8 durchgeführten pH<sub>stat</sub>-Titrationsen ergeben kaum neue Erkenntnisse über das Verhalten der Abbrandmaterialien. Die A- und BNC sind nur mit unter exakt den gleichen Versuchsbedingungen bestimmten Werten vergleichbar. Die geringe BNC ist überraschend für das sauer reagierende Abbrandmaterial. Wie durch die Ergebnisse der sequentiellen Elution zu erwarten, verlaufen die säureproduzierenden Reaktionen (Sulfidoxidation, Jarosithydrolyse) des Abbrands sehr langsam. Nach 600 Stunden ist kein Endpunkt in der Titration erreicht. Die tatsächliche BNC liegt also höher. Zu einer genaueren Bestimmung der BNC wäre die Nachkalibrierung der pH-Meßkette während des Versuchs nötig.

Die Inventare der Titrationslösung bei pH = 2 sind ähnlich zusammengesetzt, wie die der Elutionstests mit deionisiertem Wasser. Sie stellt eine Simulation der Porenlösung in den Abbrandhalden dar. Die Elemente Fe, Si, As, Pb sind bei dem niedrigen pH-Wert mobiler. Im Vergleich zu den Elutionstests mit Wasser wird zehnmals mehr Fe gelöst. Die Löslichkeit von Hämatit

ist bei pH-Werten über 3.5 sehr gering, steigt aber mit fallendem pH-Wert an [137]. Dagegen ist die Mobilisierung von Al, Mn, Zn, Cu, Mg und Co in der sequentiellen Elution am größten (Faktor 2 bis 6). Sie sind zum größten Teil in solchen Phasen gebunden, deren Löslichkeit nicht in erster Linie vom pH-Wert abhängt, sondern von der Anzahl der Austauschvorgänge bzw. der zur Verfügung stehenden Wassermenge.

Bei der Titration auf pH = 8 sind fast alle Elemente weniger mobil. Ausnahmen sind As und Si die im alkalischen Milieu deutlich stärker mobil sind. Eine Lagerung im alkalischen Milieu ist demnach bezüglich des As ein Problem. As wurde verstärkt im Grundwasser unterhalb der Abbranddeponien in Kelheim nachgewiesen [48]. Arsen wird nicht durch die karbonatischen Kiese fixiert, wie die meisten anderen aus dem Abbrand mobilisierten Elemente.

Elutionen bei 100 °C in Soxhletapparaturen haben gezeigt, daß aus altem Abbrand über lange Zeit vergleichbar bzw. mehr Inventare eluiert werden. Die Stabilität der für das Elutionsverhalten ausschlaggebenden Phasen Pyrit und Jarosit ist bei erhöhten Temperaturen deutlich geringer und auch die Adsorptionskapazität der Oberflächen nimmt ab. Dennoch ist nach über 3000 Wasseraustauschvorgängen Jarosit, bei der Probe 40a auch Schwertmannit, im eluierten Rückstand röntgenographisch nachweisbar.

Der pH-Wert während der Extraktion des frischen Abbrands liegt deutlich unter dem für 40 Jahre abgelagerten Abbrand, bleibt aber ab ca. 500 Stunden konstant bei 3.2 (temperaturkorrigiert). Der Wert für die Probe 40a liegt während der gesamten Versuchsdauer über 3.3. Bei Versuchsende ist aber kein Plateauwert erreicht und eine weitere Absenkung zu erwarten. Es wird trotz des höheren pH-Werts in der Summe mehr Material gelöst, als bei der Extraktion des frischen Materials (>40 % mehr). Vor allem mehr Cu, Pb, Fe und Na wird freigesetzt. Daß die Mobilität bestimmter Elemente im Soxhletversuch mit altem Abbrand größer ist, als bei frischem Abbrand ist schon aus seinem Verhalten in der sequentiellen Elution zu erwarten. Dort wird zwar wesentlich weniger eluiert, die Elution hält aber länger an und es tritt keine Annäherung an Null wie bei frischem Abbrand auf. Beim Soxhletversuch wird die Lösung > 3000 mal ausgetauscht (siehe Kap. 2.4.). Für frischen Abbrand spielt die verlängerte Auslaugung keine Rolle. Der größte Teil der Inventare ist nach wenigen Austauschvorgängen bereits eluiert. Hier ist nur die Löslichkeitserhöhung durch die Temperatursteigerung ausschlaggebend. Bei altem Abbrand werden auch nach längerer Zeit noch messbare Mengen eluiert und die Wirkung der Löslichkeitssteigerung bei 100°C wird verstärkt. Gerade die Konzentration der verstärkt mobilisierten Elemente ist in den letzten Schritten der sequentiellen Elutionen für die Probe 40a deutlich höher als für frischen Abbrand (z.B. Cu, 33. Schritt: frisch-0.01 ppm, 40a-0.2 ppm).

Bei Temperaturen von 200 °C wurden in unterschiedlich langen Autoklavenversuchen Lösungs- und Fällungsreaktionen bzw. das Sättigungsverhalten in den Reaktionslösungen untersucht. Bei 200 °C sind die Stabilitätsfelder der Abbrandphasen, z.B. von Jarosit, zu niedrigeren pH-Werten hin verschoben (stabil bis pH = 1.2 [138]).

Die Autoklavenlösungen sind saurer als die der anderen Versuche (1.8 - 2.4) und an Hämatit, Jarosit, Quarz und  $\text{CuFeO}_2$  übersättigt. Außer Quarz und Hämatit konnte keine dieser Phasen in den Rückständen röntgenographisch eindeutig nachgewiesen werden.

Die Konzentrationen an Mn, Mg, Zn, Co, As Na und S korrelieren mit dem pH-Wert der Lösungen. Die Elemente K, Al, Fe und Ca werden unabhängig von pH-Wert Änderungen mit zunehmender Reaktionsdauer vermehrt gelöst. Die Konzentration an Silizium dagegen ist nach 14 Tagen maximal und nimmt mit der Reaktionszeit ab.

Die Phasenzusammensetzung des frischen Abbrands nach der Hydrothermalbehandlung hat sich verändert. Jarosit, Magnetit und Gips sind nicht mehr nachweisbar (Magnetit erst ab 50 Tagen nicht mehr). Ein neu auftretender, breiter Reflex kann Alunit bzw. 47-1885/36-0640 oder Greigit zugeordnet werden. Die Bestimmung anhand eines Reflexes ist allerdings nicht eindeutig. An Sulfiden ist Sphalerit und kein Pyrit in den Rückständen nachweisbar. Neu gebildet wurde Anhydrit und evtl. amorphes SiO<sub>2</sub>.

Nur in den Autoklavenversuchen bei 200 °C wird nach der Behandlung kein Jarosit mehr im Rückstand nachgewiesen. Die Hydrolyse bewirkt die niedrigen pH-Werte.

### 3.4. Sinterexperimente

In Sinterversuchen, d.h. durch eine Temperaturbehandlung bei 2/3 - 3/4 des Schmelzpunkts von Hämatit (1565 °C) sollte zum einen ein Kornwachstum erreicht werden. Zum anderen können leichter flüchtige Substanzen aus dem Abbrand ausgetrieben, aufgefangen und charakterisiert werden.

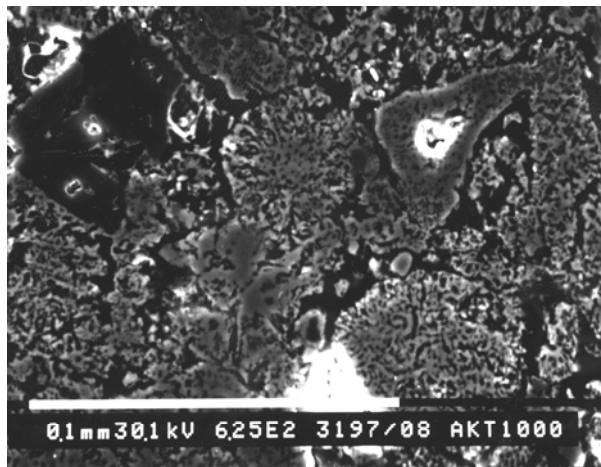
Zur Beschleunigung der Diffusion während des Sinterns und zum Herabsetzen der Sinter Temperatur und der Dauer werden allgemein niedrigschmelzende Sinterhilfsmittel eingesetzt, die eine flüssige Phase während des Sinterns bilden. Als Sinterhilfsmittel wurde NaCl gewählt. Es ist billig und in großem Umfang verfügbar, bildet keine Mischkristalle mit Hämatit und hat mit 801 °C eine niedrige Schmelztemperatur. Die entstehende Schmelzphase beschleunigt die Diffusion während der Sinterung und andere, niedrig schmelzende Verbindungen werden in der Schmelzphase gesammelt. Mobile Elemente auf Zwischengitterplätzen (Verunreinigungen) diffundieren während der Sinterung ebenfalls in die Flüssigphase und werden dort konzentriert (Probenplan: **Anhang E, Abb. E.1.**).

#### 3.4.1. Sintern ohne Sinterhilfsmittel

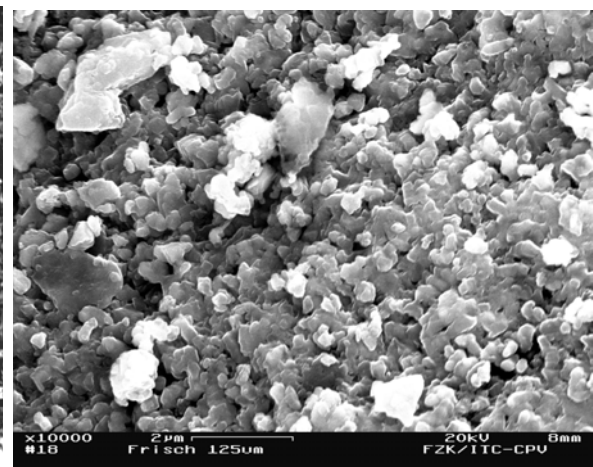
Bei Versuchen mit vorher bei 20 bzw. 40 kN gepreßten Tabletten bei 1000, 1100 und 1200 °C veränderte sich die Phasenzusammensetzung des frischen Abbrandmaterials zu Hämatit, Quarz, Anhydrit, Maghemit, Feldspat (Albit), Rutil mit zusätzlichen Reflexen der Phasen Kalk (CaO), CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>4</sub>Fe<sub>9</sub>O<sub>17</sub>, Wüstit (FeO) und Cuprit (Cu<sub>2</sub>O). Die charakteristische rote Farbe des Hämatits ist einer dunkelrot bis schwarzen Farbe gewichen und die gesinterten Tabletten sind gegenüber einem Handmagneten nicht mehr magnetisch (frische Bruchkanten sind rot). Die Proben verlieren während des Sinterns bis zu 7 % an Gewicht (**Tab. 3.4.1.1.**).

Bei der Sinterung entstehen große Poren, vor allem an der Oberseite der Tabletten und um Feldspat oder Quarzkörner. Die Korngröße ist bei dem Versuch bei 1000 °C unverändert, bei Sinterung bei 1100 °C und 1200 °C dagegen ist eine Vergrößerung mikroskopisch nachweisbar. Die Halbwertsbreite der Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm hat gleichzeitig leicht abgenommen (**Tab. 3.4.1.2.**). Die Halbwertsbreite verhält sich umgekehrt proportional der Korngröße [139]. Die Korngröße in den Ausgangsproben des frischen Abbrands ist allerdings nicht so klein, daß eine signifikante Verbreiterung der Linien auftritt. Trotzdem ist eine Verschärfung der Linien durch die Temperaturbehandlung zu beobachten. In REM-Aufnahmen eines Anschliffs der Tabletten ist auch nach der Temperaturbehandlung das für frischen Abbrand typische, schwammartige Gefüge des Hämatits erkennbar (**Abb. 3.4.1.1.**). Im Streupräparat sind ebenfalls die typischen Hämatitagglomerate

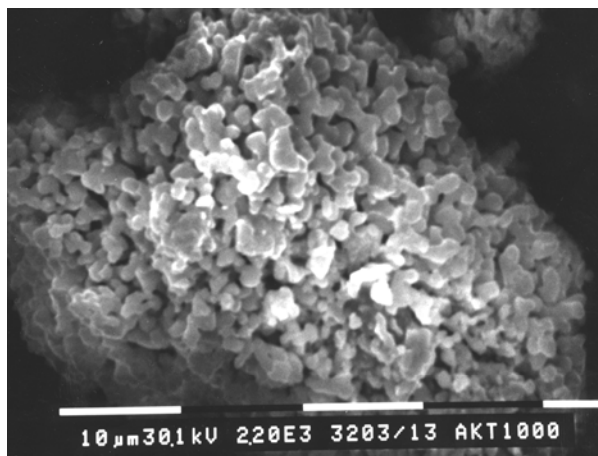
bzw. Schwämme nachweisbar (Abb. 3.4.1.3.). Die einzelnen ca. 1 µm großen Körner haben abgerundete Kanten und scheinen miteinander verbacken zu sein. Im unbehandelten frischen Abbrand sind die Kanten gerader und die Partikel voneinander separiert (Abb. 3.4.1.2.).



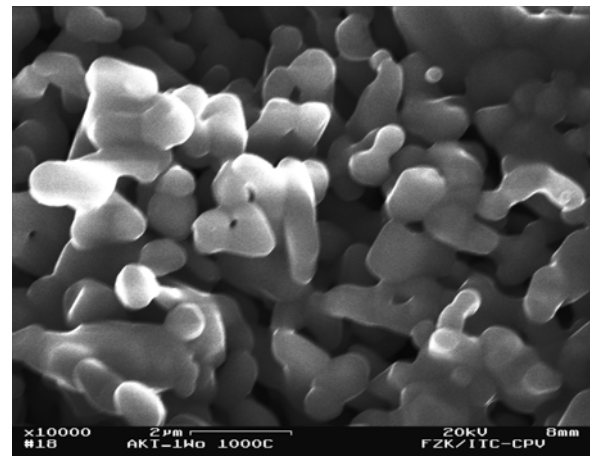
**Abb. 3.4.1.1.:** REM-Aufnahme der Tablette des frischen Abbrands im Anschliff nach einer Woche bei 1000 °C, typisches Gefüge der schwammartigen Hämatitpartikel, dunkelgraues Korn: Kalifeldspat mit je 1.2-1.3 Mol. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO und ZnO



**Abb. 3.4.1.2.:** rechts: FE-REM-Aufnahme der typischen Oberfläche der Partikel in frischem Abbrand

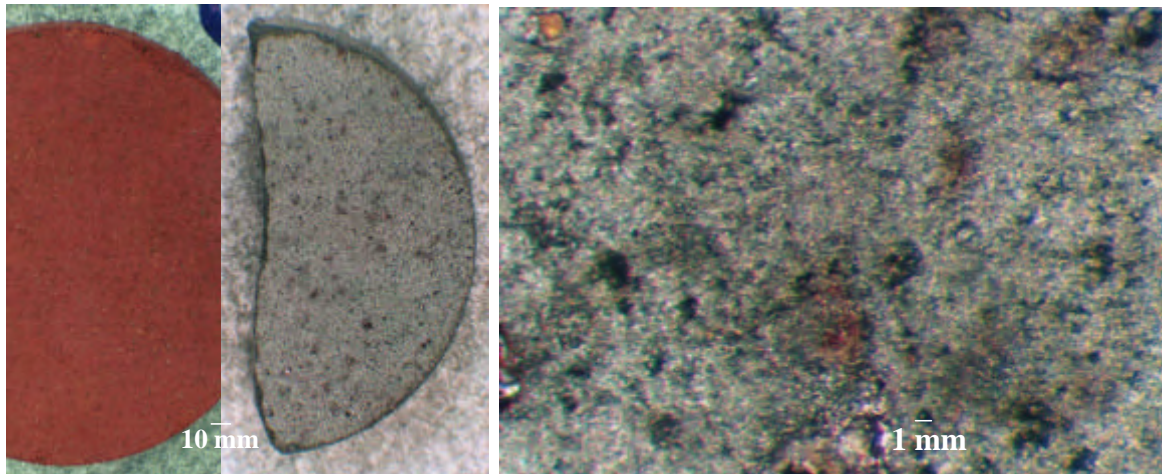


**Abb. 3.4.1.3.:** FE-REM-Aufnahmen eines Streupräparats der Probe: frischer Abbrand, 1 Woche, 1000°C; miteinander verbackene Hämatitpartikel mit abgerundeten Kanten (Vgl. Abb. 3.4.1.3.)



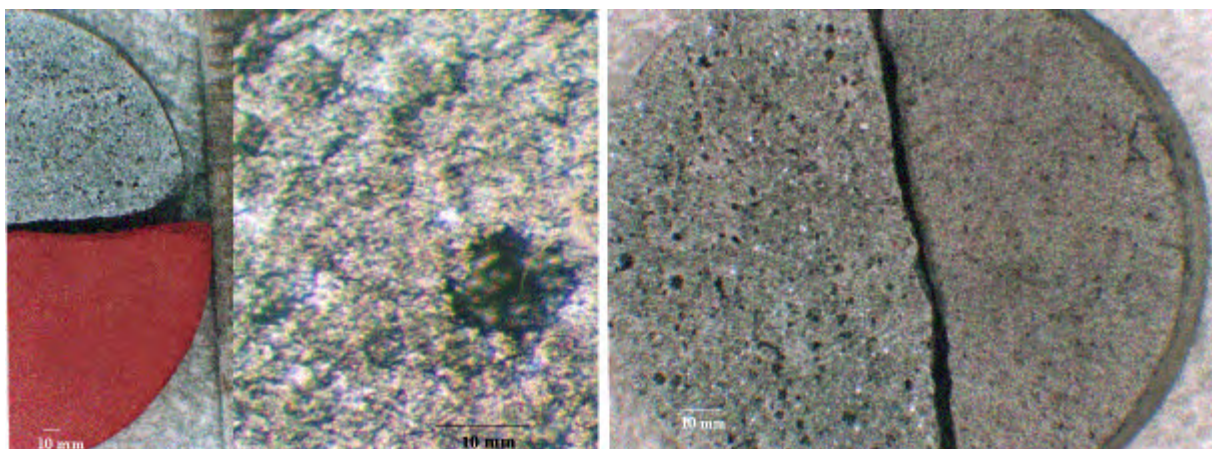
**Tab. 3.4.1.1.:** Gewichtsverlust der Tabletten im Verlauf der Sinterexperimente bei 1100 und 1200 °C

	T [°C]	t [h]	Δm [%]
½ frisch (40kN)	1100	2	4.4
½ frisch (40kN)	1100	2	7.0
½ frisch (40kN)	1200	3	7.0
½ frisch (40kN)	1200	4	7.6



**Abb. 3.4.1.4.:** Stereomikroskopische Aufnahmen der Tablette vor und nach der Sinterung für 2 h bei 1100 °C, rechts: Vergrößerung eines Oberflächenbereichs, links oben: bernsteinfarbenes Quarzkorn, mitte unten: rote Bruchfläche

Während des Sinterns bei 1200 °C konnte eine Schmelzbildung beobachtet werden. Die gesinterte Tablette ist härter, deutlich gröber strukturiert und weist viele große Poren an der Oberfläche auf (**Abb. 3.4.1.5.**, links oben). Auch im Vergleich zu der, bei 1100 °C gesinterten, Tablette ist deutlich eine Vergrößerung zu vermerken, wobei die Unterseiten der Presslinge weniger Poren aufweisen, als die Oberseiten (**Abb. 3.4.1.5.**, rechts).



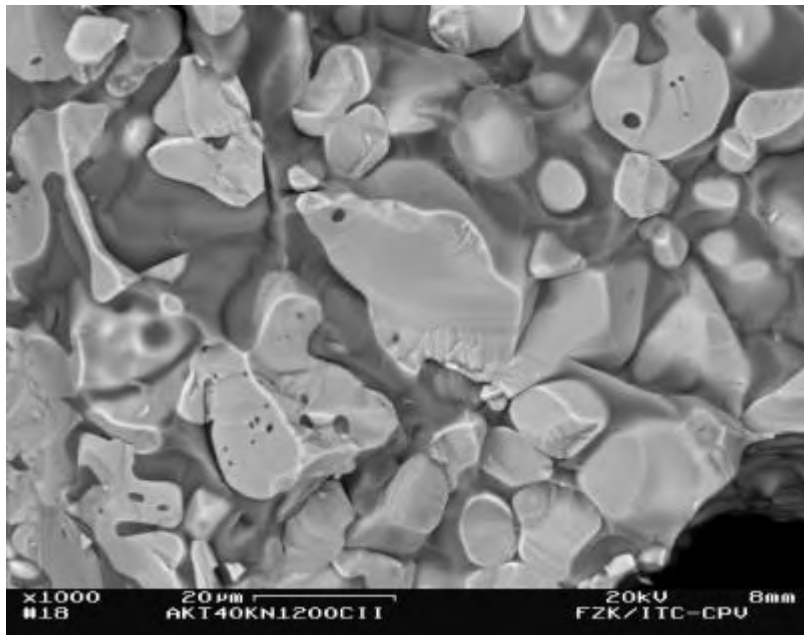
**Abb. 3.4.1.5.:** links: Stereomikroskopische Aufnahme der Tabletten vor und nach der Sinterung für 3-4 h bei 1200 °C, mitte: Vergrößerung einer Oberflächenpore mit roter Sprengung, rechts: Vergleich 1200°C-große Poren und 1100°C-feinporigere Struktur (Oberseiten der Tabletten)

Die Phasenzusammensetzung hat sich, wie auch bei der Sinterung bei 1100 °C, vereinfacht. Röntgenographisch sind Hämatit, Magnetit, Quarz, CaSO<sub>4</sub> (45-0157 oder 43-0606) und evtl. Wüstit nachweisbar. Das Röntgendiffraktogramm zeigt keine Anzeichen einer amorphen Phase.

Im REM zeigt sich ein völlig anderes Gefüge, als vor der Sinterung bzw. nach der Sinterung bei Temperaturen unter 1200 °C. Der Abbrand scheint teilweise aufgeschmolzen worden zu sein und zwei Phasen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sind unterscheidbar (**Abb. 3.4.1.4.**).

Zusätzlich wurde CaO als 100 µm große Agglomerate von 1 µm großen Einzelpartikeln auf der Oberfläche oder in Hohlräumen der hell- und dunkelgrauen Phasen im REM nachgewiesen.





[Mol. %]	dunkle Phase	helle Phase
O	49.5 - 59.1	23.0 - 53.9
Si	22.1 - 22.4	0 - 1.2
Ca	5.4 - 11.9	
Fe	3.1 - 5.7	45.1 - 75.1
Al	4.5 - 5.6	0.7 - 1.0
K	0.8 - 1.8	
Na	1.0 - 2.0	
Mg	0.5 - 1.2	
Zn	0.2 - 1.0	
Mn	0.2 - 0.5	

**Abb. 3.4.1.4.:** FE-REM-BS-Aufnahme eines Streupräparats der bei 1200 °C gesinterten Probe; rechts: chemische Zusammensetzung der hellgrauen und dunkelgrauen Phasen (EDX)

**Tab. 4.4.1.2.:** Halbwertsbreiten des Hämatit Hauptreflexes (104) in verschiedenen Abbrandproben

Probe	Halbwertsbreite [ $^{\circ}2\theta$ ]	Probe	Halbwertsbreite [ $^{\circ}2\theta$ ]
Hämatit (natürlich)	0.255	1 Wo, 1000°C	0.174
Autoklav (60d, 200°C)*	0.210	2x1Wo, 800°C	0.076
frisch I	0.082	2h, 1100°C	0.072
frisch II	0.090	DTA, 1200°C, 10°/min	0.072
frisch II, < 20 µm	0.125	2h, 1200°C	0.059
frisch < 45 µm	0.102		

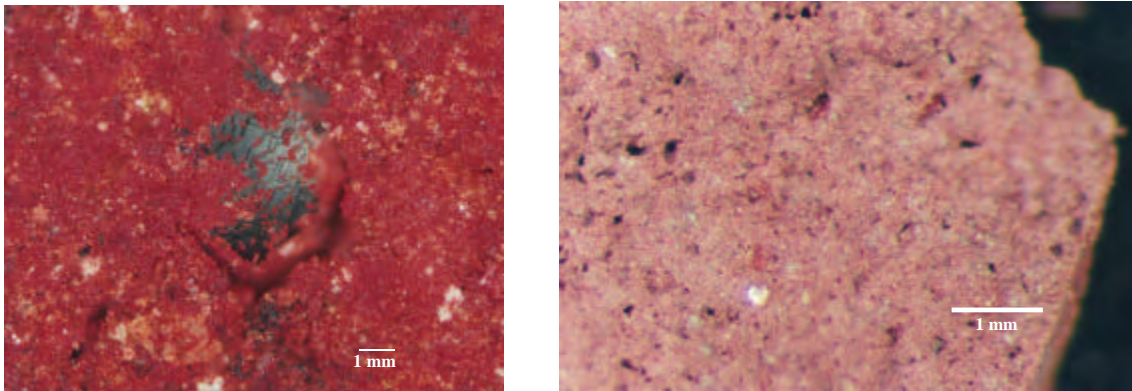
\* Synthese aus  $\text{Fe(III)(SO}_4)_3$  und deionisiertem Wasser, 60 Tage

### 3.4.2. Sintern mit Sinterhilfsmittel

Wie bereits im experimentellen Teil beschrieben, wurden Mischungen des frischen Abbrands mit 5, 10 und 15 Gew. % NaCl hergestellt und zu Tabletten gepreßt. Die unterschiedlichen Gehalte an NaCl ergaben kein unterschiedliches Gefüge etc., deshalb wird hier beispielhaft die Mischung mit 15 Gew. % NaCl behandelt.

In der Tablette vor der Sinterung ist NaCl aufgrund des plastischen Fließens trotz ¼ h mörsern z.T. in relativ groben Partikeln in der Probe verteilt. Im optischen Mikroskop erscheinen die Körner je nach Orientation schwarz oder silbern und stark reflektierend. Die eine Woche bei 700 °C gesinterte Tablette ist bei Entnahme aus dem heißen Ofen schwarz, wird nach 30 min dunkelrot, bleibt damit aber dunkler, als die unbehandelte Probe. Auch nach der Sinterung sind große NaCl-Körner im Gefüge enthalten, das insgesamt etwas gröber erscheint.

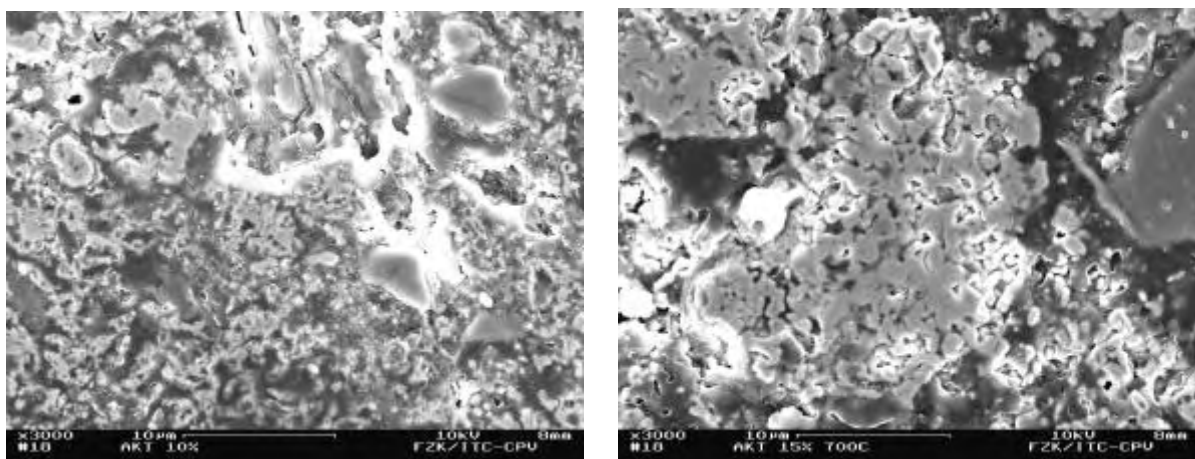
Um die NaCl-Reste habe sich Porenhöfe gebildet und auch im Innern der Tablette sind große Poren entstanden (**Abb. 3.4.2.2.**). Im Lichtmikroskop differenzierbar sind metallisch glänzende Magnetitkugeln und transparente, bernsteinfarbene Quarzkörner mit Fettglanz.



**Abb. 3.4.2.2.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Tablette des frischen Abbrands nach der Sinterung bei 700 °C (7 d), links: NaCl-Korn mit Porenhof, rechts: aufgebrochene Tablette mit großen Poren im Innern

Die vorher röntgenographisch nachweisbaren Phasen Jarosit, Mikroclin, Gips und Glimmer als auch neue Phasen sind nach der Sinterung nicht detektierbar. Es ist deutlich weniger NaCl in der gesinterten Tablette, als vorher.

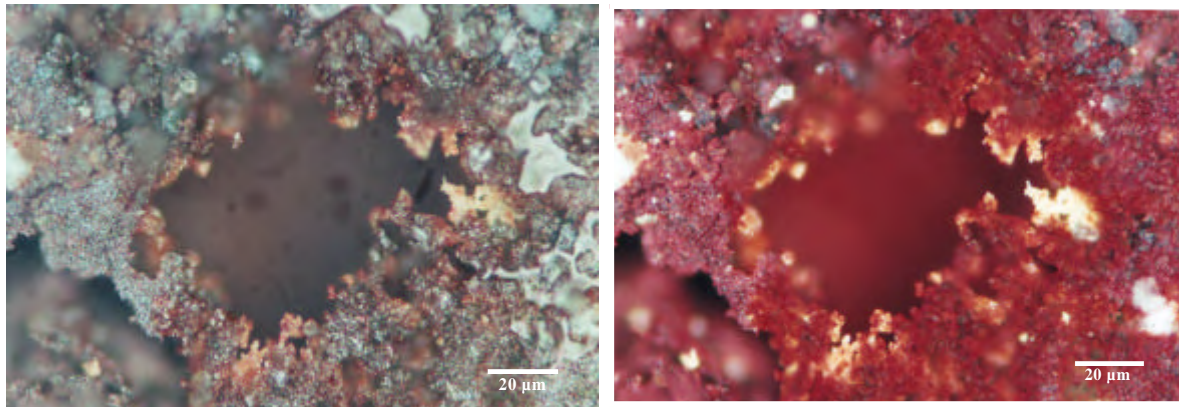
Das Gefüge des Abbrands hat sich ebenfalls deutlich verändert. Die sehr feinkörnige Struktur des Hämatits ist deutlich gröber, weist aber weiterhin die schwammartige Form auf (**Abb. 3.4.2.3.**). Dabei scheinen die inneren Poren der Hämatitkörner durch Kornwachstum geschlossen bzw. verkleinert worden zu sein. Chemisch sind mit EDX vor allem Eisenoxid, NaCl und Albit-ähnliche Zusammensetzungen (Na-Al-Si-O) mit unterschiedlichen Gehalten an Zn, Cu, Mn, K, Mg, Ti, S und Cl nachweisbar.



**Abb. 3.4.2.3.:** FE-REM-Aufnahmen von bei 40kN gepressten Tabletten des frischen Abbrands mit 15 Gew. % NaCl vor und nach der Sinterung von einer Woche bei 700 °C, links: vor der Sinterung, rechts: nach der Sinterung

Andere, mit 40 kN gepresste Tabletten mit 15 Gew. % NaCl wurden wiederum für eine Woche bei 800 °C gesintert. Dabei trat ein Gewichtsverlust von 13-14 % auf. Das entspricht zum Großteil dem eingebrachten NaCl, Wasser und Schwefeldioxid aus im Abbrand enthaltenen Phasen.

Die Unterseite der Tabletten ist mit einer glatten Schicht einer aus der Schmelze erstarrten Phase überzogen, die bei gekreuzten Polarisatoren transparent erscheint. Im unpolarisierten Auflicht reflektieren diese Bereiche stark und sind opak. Die Oberseiten weisen, neben großen Poren ebenfalls, während der Sinterung aufgeschmolzene Zonen einer transparenten Phase auf (**Abb. 3.4.2.4.**).



**Abb. 3.4.2.4.:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Tablette des frischen Abbrands mit 15 Gew. % NaCl nach der Sinterung bei 800 °C (7 d), links: große Pore mit stark reflektierenden, opaken Phasen (hellgrau, rechts im Bild), rechts: Gleiche Probenstelle unter gekreuzten Polarisatoren, Schmelzphase ist transparent und Phasen darunter erscheinen leicht unscharf

Die Phasenzusammensetzung hat sich im Vergleich zur Sinterung bei 700 °C verändert. Halit ist nicht mehr nachweisbar, statt dessen liegt Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 24-1132) in deutlicher Menge vor. Albit,  $\text{CaSO}_4$ -Phasen, Sodalit (46-0103) und Aluminiumsilikat ( $\text{AlSi}_{0,5}\text{O}_{2,5}$ ) sind wahrscheinlich (**Anhang E, Abb. E.2.**).

### 3.4.3. Sintern mit Sinterhilfsmittel im Glühröhr

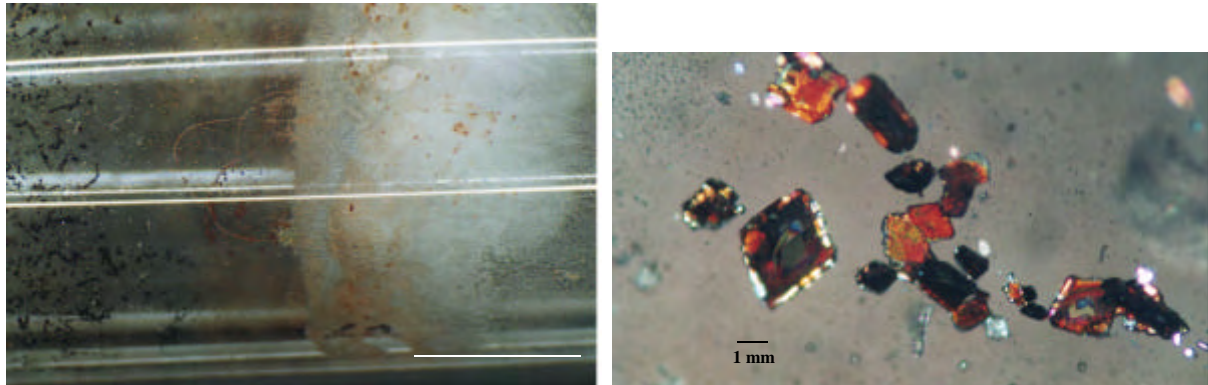
Es wurden Tabletten mit 10 Gew. % NaCl und eine Sintertemperatur von 800 °C, bei einer Woche Dauer, als Versuchsbedingungen gewählt.

Im Verlauf der Sinterung setzen sich verschiedene Phasen in Höhe des Ofenausgangs am Glasrohr ab. Dabei treten verschiedene Phasen in unterschiedlichen Abständen vom Ofenausgang auf (**Abb. 3.4.3.1.**).



**Abb. 3.4.3.1.:** Schematische Darstellung des Glasrohrs mit verschiedenen Abscheidungen nach einem Sinterexperiment bei 800 °C, 7 Tage, frischer Abbrand mit 10 Gew. % NaCl, Bereiche 1 - 4 siehe Text

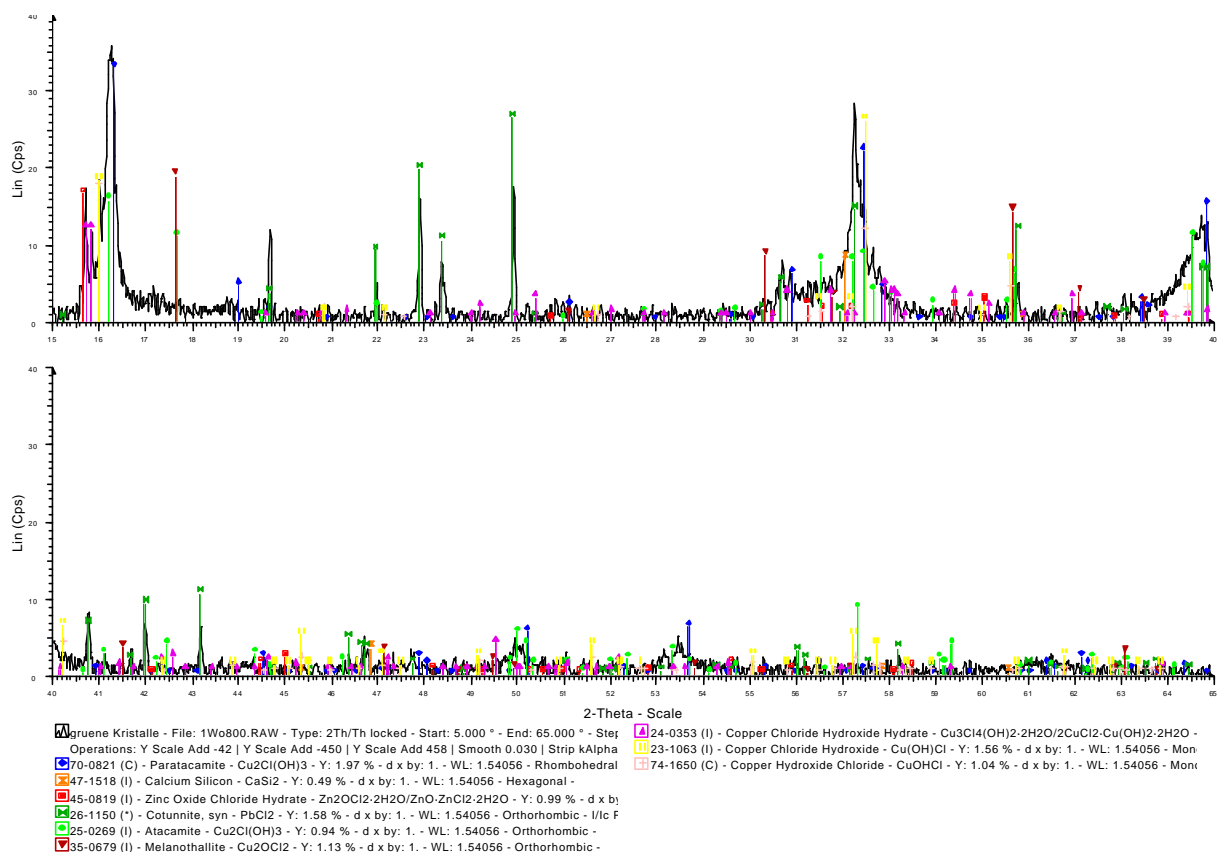
Am kühlestem Teil des Rohres haben sich weiße  $\text{CaCl}_2$ -Kristalle gebildet (1), die an Luft hygroskopisch reagieren und zu einem wässrigen Brei werden. Nach einer ca. 5 mm breiten Schicht mit gelblichen Kristallisationen folgt eine ca. 10 mm breite Bande mit 1-2 mm großen, im Durchlicht roten Kristallen (2), (Abb. 3.4.3.2.).



**Abb. 3.4.3.2.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bereiche 1 und 2, links: weißes  $\text{CaCl}_2$  und Übergang zu Bereich 2 mit dunklen Kristallen (Auflicht, Skala 10 mm); rechts: Bereich 2 mit dunklen, roten Kristallen am Glasrohr (gekreuzte Polarisatoren, Durchlicht) nach der Sinterung des frischen Abbrands mit 10 Gew. % NaCl bei 800 °C (7 d)

Bei der Aufbewahrung an Luft reagieren die roten Kristalle hygroskopisch und verfärben sich im Röntgenstrahl nach grün. Die Kristalle bestehen hauptsächlich aus den Elementen Cu, Cl und O (jeweils 23 - 38 Mol. %). In geringen Konzentrationen sind K, Al und Fe nachweisbar (1.9 - 2.8 Gew. %, EDX-Messung am FE-REM). Dem Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe der grünen Kristalle können die Phasen Atacamit ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , 25-0269), Paratacamit ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , 70-0821) und Cotunnit ( $\text{PbCl}_2$ , 26-1150) zugeordnet werden (Abb. 3.4.3.3.).

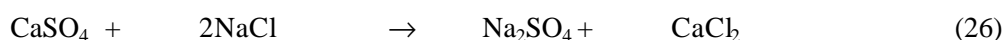
Nach 5-8 cm verstärkt sich ein gelbliches Netz von Kristallen zu größeren, gelblichen Agglomeraten mit relativ großen, transparenten Salzkristallen. Röntgenographisch sind nur jeweils die (200)-Reflexe von Sylvit und Halit nachweisbar. Messungen am FE-REM mit EDX ergeben zusätzlich S, Al, Ca, Mg, Cu, Mn, Zn, Co Fe und etwas Si (evtl. vom Glasrohr). Eine gelblich gefärbte Stelle auf dem Glasrohr besteht nur aus KCl, Cu, O, Cl und sehr geringen Mengen Zn und Co. Dabei könnte es sich um den, vorher röntgenographisch im Bereich der rot-grünen Kristalle nachgewiesenen, Atacamit ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) bzw. Paratacamit ( $((\text{Cu,Zn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , 25-0325) handeln. Diese Phase ist aber röntgenographisch im gelben Bereich nicht nachweisbar. Die Phasenzusammensetzung der Tabletten hat sich charakteristisch verändert. Die Phasen Jarosit, Gips, Mikroklin und Magnetit sind nach der Sinterung röntgenographisch nicht mehr nachweisbar. Neu hinzugekommen sind Anhydrit, Magnetit und  $\text{K}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_2$  (20-0866).



**Abb. 3.4.3.3.:** Röntgenpulverdiffraktogramm der roten Kristalle, entstanden bei der Behandlung einer mit 10 Gew.% NaCl versetzten Tablette des frischen Abbrands bei 800 °C (1 Woche)

### 3.4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Sinterexperimente

Das Resultat des Sinterns bei 700 °C mit 15 Gew. % NaCl entspricht ungefähr der Sinterung bei 1100 °C ohne Sinterhilfsmittel. Die Veränderung der Phasenzusammensetzung ist bis auf einen Gehalt an NaCl vergleichbar. Röntgenographisch sind in den Tabletten keine weiteren, chloridhaltigen Phasen identifizierbar. Die Korngröße des Hämatits nach dem Sintern entspricht der bei 1100 °C. Das Gefüge der Hämatitpartikel selbst hat sich ebenfalls verändert. Die vorher sehr feinen Poren und Partikel innerhalb der schwammartigen Hämatitagglomerate sind vergrößert. Bei Erhöhung der Sintertemperatur auf 800 °C tritt weitere Kornvergrößerung ein und es bildet sich eine Natriumsulfatschmelze. Halit ist in der Tablette nach der Sinterung nicht mehr nachweisbar (reziprokes Salzpaar CaSO<sub>4</sub> und NaCl).



In Sinterversuchen im Glasrohr sollten, während der hohen Temperaturen freigesetzte Phasen am kühleren Ende des Glasrohrs niedergeschlagen und so der Analyse zugänglich gemacht werden.

Es konnten verschiedene Phasen als Funktion des Abstands von der heißen Ofenatmosphäre (800 °C, 1 Woche) gefunden werden.

Am weitesten entfernt bildet sich CaCl<sub>2</sub>, daß an Luft hygroskopisch reagiert und sich sehr schnell auflöst. Einige Millimeter darunter bilden sich ca. 1-3 mm große, rote Kristalle, die ebenfalls

hygroskopisch sind und bei der Lagerung an Luft verschwinden. Unter dem Röntgenstrahl verfärben sie sich grün. Die XRD-Analysen konnten verschiedenen Phasen der Form  $\text{Cu}_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z$  zugeordnet werden ( $x = 1-3$ ,  $y = 1-4$ ,  $z = 1-2$ ). Chemisch setzen sie sich zusammen aus Cl, Cu, Fe, O und K. Dem entsprechende Phasen sind Atacamit ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), Paratacamit oder Melanothallit ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ).

Ungefähr in der Hälfte des Rohres sind gelbe Abscheidungen neben transparenten KCl und NaCl Kristallen sichtbar. Sie setzen sich chemisch aus den Elementen S, Al, Ca, Mg, Cu, Mn, Zn, Co und Fe zusammen. Röntgenographisch sind nur Halit und Sylvin nachweisbar.

Die angestrebte Kornvergrößerung konnte durch die Sinterung mit oder ohne Sinterhilfsmittel erreicht werden. Die Temperaturen liegen bei  $> 1100\text{ °C}$  ohne NaCl und bei  $700 - 800\text{ °C}$  mit NaCl. Schwermetalle konnten dabei in flüchtiger Form ausgetrieben und niedergeschlagen werden (Cu, Pb, Zn).

Weiterführend sollte das Trenn- und Elutionsverhalten der behandelten Proben untersucht werden. Das konnte aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erfolgen.

## 4. Diskussion

Die richtige Beurteilung des Gefährdungspotentials von industriellen Reststoffen ist ausschlaggebend für die Wahl der Behandlung oder Deponierung. Bereits vorhandene Altlasten müssen unter modernen, nachhaltigen Gesichtspunkten auf ihre optimalen Lagerbedingungen geprüft werden. Viele Autoren haben sich bemüht, zur Beurteilung allgemeingültige, standardisierte Elutionsverfahren zu entwickeln und zu etablieren. Da es aber keinen allgemeinen Standard-Reststoff gibt, können solche Verfahren zwangsläufig nur eine begrenzte Einsetzbarkeit haben.

Der richtige Weg zur Beurteilung von potentiell umweltgefährdenden Stoffen muß über die umfassende Charakterisierung der chemischen, physikalischen und mineralogischen Eigenschaften führen. Danach können durchaus auch einfache Standardelutionsverfahren, wie der deutsche DEV S4-Test oder neu entwickelte  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationsverfahren, zur Überprüfung des zu erwartenden Elutionsverhaltens und der weiteren Charakterisierung herangezogen werden. Die Ergebnisse dieser Verfahren sind erst durch die Kenntnis der Eigenschaften und der mineralogisch-chemischen Zusammensetzung der Reststoffe erschöpfend interpretier- und vergleichbar.

Zur Beurteilung der von unterschiedlich alten Kiesabbrandhalden ausgehenden, potentiellen Gefahr für die anliegende Donau und das Grundwasser in Kelheim/Bayern wurden deshalb zuerst die Eigenschaften des Reststoffs Kiesabbrand charakterisiert. Die Untersuchung des Phasenbestands, des Gefüges, der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften haben gezeigt, daß die Proben von 10 Jahre und 60 Jahre alten Halden stark mit Fremdmaterial vermischt sind. Dabei handelt es sich hauptsächlich um grobe Quarzkiesel mit Durchmessern von über 1 cm und schwarze, glasige Kesselschlackenagglomerate. Es ist denkbar daß dieses Material als Haldenfuß zur Befestigung der feinkörnigen Abbrandhalde gegenüber dem Untergrund verwendet wurde. Abbrandtypische Sekundärmineralphasen wie Jarosit, Alunit und Gips wurden in dem vermischten Material ebenfalls nachgewiesen. Sie wurden aus dem aufliegenden Abbrand in den Haldenfuß mechanisch eingetragen oder dort durch pH-Wertänderung aus sauren Sickerlösungen gefällt.

Zur Abschätzung des Verwitterungsverhaltens von Kiesabbrand während einer Deponierung sind die Proben der 10 und 60 Jahre alten Halden nicht geeignet. Der geringe Hämatitgehalt vermittelt den Eindruck, daß der Abbrand während der Lagerung von 10 Jahren nahezu vollständig mobilisiert wurde. Daher wurden die Separationsverfahren und die Elutionsversuche zur Beurteilung des Kurz- und Langzeitgefährdungspotentials von Kiesabbränden auf frische Proben und Proben der 40 Jahre alten Halde (bzw. des Bahndamms) beschränkt.

Die Gefährdung des Abbrands geht hauptsächlich von fünf verschiedenen Faktoren aus. Erstens der Mobilisierung freier Schwefelsäure, zweitens der Elution leicht löslicher Schwermetallsulfate, drittens der Mobilisierung von Schwermetallen durch die Hydrolyse schwer löslicher Sekundärphasen, viertens der Oxidation des Restgehalts an Sulfiden, vor allem Pyrit und fünftens der Elution von Schwermetallen aus primären und sekundären (alumo-)silikatischen Phasen.

Aufgrund der Verwendung von möglichst feinkörnigen Rohstoffen (0.1 - 6 mm, Pyrit, Gangart) die während des Röstprozesses dekriptieren ist der entstehende, feste Reststoff sehr porös und feinkörnig. 50% bis 90% wird als Staub mit dem Gasstrom abgeführt und über verschiedene Filteranlagen abgeschieden. Dabei adsorbiert ein Teil des durch die Temperatur von 800-900°C ausgetriebenen Schwefeldioxids an den Eisenoxidoberflächen, die dort die Reaktion zu Schwefeltrioxid katalysieren. Bei Kontakt mit der Atmosphäre bildet sich freie Schwefelsäure die sofort umliegende Mineraloberflächen korrodiert und Schwermetalle mobilisiert. Beim ersten Niederschlagsereignis nach der Deponierung tritt so eine sehr saure, schwermetallbelastete Lösung aus.

Im Pyrit und in der ihn umgebenden Gangart sind Arsen und Schwermetalle enthalten, die im Röstprozeß teilweise verflüchtigt werden. Sie werden über den Gaspfad aus dem Wirbelschichtofen ausgetragen und scheiden sich bei Abkühlung auf den Oberflächen der mitgerissenen Staubpartikel vor allem als Sulfate ab. Im Filterkuchen und in den Feinfraktionen des Abbrands sind Se, As und die meisten Schwermetalle angereichert. Durch die Abscheidung als dünne Schichten auf den Oberflächen der Hämatitpartikel und die Zusammenführung aller festen Röstrückstände vor der Deponierung ist die Konzentration der Schwermetallphasen im Abbrand so gering, daß sie röntgenographisch nicht nachweisbar sind. Bestimmte Elemente sind nur im Filterkuchen mit RFA nachweisbar (Se: 7 Gew. % im Filterkuchen, < 0.005 Gew. % im frischen Abbrand). Im Elektronenmikroskop sind Schwermetalle und Sulfat nachweisbar. Sie liegen aber nicht als diskrete Phasen vor sondern sind nicht von den Oberflächen von Hämatit, Magnetit und Aluminiumsilikaten unterscheidbar (nicht so bei altem Abbrand, siehe unten).

Zur Charakterisierung der Schwermetallphasen im Abbrand wurde versucht, diese durch die Anwendung von Sieb-, Magnet-, Schwere- und Dichtentrennungen in unterschiedliche Fraktionen anzureichern. Der poröse, feinkörnige Hämatit und die Bindung der Schwermetallphasen an die Oberflächen der Partikel begrenzen die Trennwirkung. Die leichte Anreicherung von Schwermetallen und von Jarosit in der Fraktion < 20 µm sowie in der Feinfraktion der Magnettrennung mit Dispergiermedium bestätigt die Bindung der Schwermetallsulfate an die Oberflächen. Jarosit ist als Neubildung sehr feinkörnig und teilweise an Eisenoxidoberflächen gebunden.

Jarosit konnte im frischen Abbrand soweit angereichert werden, daß die Gitterkonstanten verfeinert werden konnten. Die verfeinerten Gitterparameter entsprechen denen des Natrojarosits. Sie sind etwas in Richtung der Gitterkonstanten von Plumbojarosit verschoben. Es ist denkbar, daß Schwermetalle in die Struktur des Jarosits eingebaut sind und die Metrik verändern.

Die meisten im Abbrand enthaltenen Schwermetallsulfate sind leicht wasserlöslich. Durch die Abscheidung in dünnen Schichten auf den Oberflächen des Abbrandmaterials sind sie außerdem leicht zugänglich. Die überwiegend schlechte Kristallinität als Folge der schnellen Abscheidung während der Abkühlung und die große Oberfläche steigern die Löslichkeit. Bei der ersten Durchspülung einer frischen Deponie werden die Schwermetallsulfate zusammen mit der freien Schwefelsäure sofort mobilisiert. Die hohe Sulfatbelastung der austretenden Wässer bzw. des Porenwassers durch Schwefelsäure, leicht lösliche Sulfate und Gips limitiert die Löslichkeit und dehnt die Mobilisierung über mehrere Wasseraustauschvorgänge aus.

Die Überlagerung der oben beschriebenen Prozesse und die Oxidation von Sulfiden durch sauerstoffreiche Wässer bestimmen das Kurzzeitverhalten von frisch deponiertem Abbrand. Die in den sequentiellen Elutionsverfahren simulierte, vollständige Durchströmung des Abbrands mit Wasser in mehr als 30 Wiederholungen wird in der Natur durch Trockenphasen mit hohen Verdunstungsraten abgelöst. Ein Deponiekörper wird nicht vollständig durchströmt, sondern es bilden sich Wasserpfade und andere Bereiche werden vom Wasser nie erreicht. Lösungs- und Fällungsreaktionen lösen sich ab. Langsam bilden sich gut kristalline und schwerer lösliche Sekundärphasen die die Inventare fixieren (siehe unten).

Hauptsächlich wird unter den sauren Bedingungen und mit der chemischen Zusammensetzung des Porenwassers Jarosit gebildet. Im frischen Abbrand konnte ca. 1 Gew. % Jarosit nachgewiesen werden. Einzelne Kristalle konnten im REM nicht differenziert werden. Die Untersuchungen (XRD, IR, DTA/TG) deuten sowohl auf Natrojarosit als auch auf K-Jarosit hin. Natrojarosit hat sich in den schwefelsauren, eisen- und natriumhaltigen Porenlösungen bei der Lagerung des Abbrands in der



Atmosphäre schnell gebildet. Natrium wird dabei möglicherweise aus der Albitkomponente von Feldspäten gelöst, die leichter reagieren als z.B. Mikroklin. K-Jarosit bildet sich möglicherweise erst im Laufe der Lagerung.

Der 40 Jahre abgelagerte Abbrand enthält zwischen 2 und 4 Gew. % Jarosit. Im REM konnten Cu-haltige Verwitterungsschichten und Kristalle mit K-Jarositzusammensetzung auf Quarz- und Eisenoxidoberflächen nachgewiesen werden.

Jarosit fungiert in sauren, schwermetallhaltigen Lösungen (z.B. AMD) als Senke für Sulfat, Eisen, fast alle Schwermetalle sowie auch As (kristallchemischer Ersatz für Alkali-, Eisen- oder Sulfatposition).

Die Verringerung der Schwermetallmobilität im Laufe der Ablagerung wird am Elutionsverhalten des alten Abbrands in sequentiellen Elutionen deutlich.

Die 40 Jahre alten Proben wurden aus ca. 1 m Tiefe eines mit schräger Böschung angelegten Bahndamms genommen. Die Konzentration an Schwermetallen ist höher als in frischem Abbrand. In der Literatur wurde eine Akkumulationszone in 110-115 cm Tiefe von Halden beschrieben [140]. Sie liegt unterhalb einer ausgelaugten Zone (5-10 cm). Es ist denkbar, daß im Falle der 40 Jahre abgelagerten Halde/Bahndamm eine Akkumulation von Schwermetallen stattgefunden hat. Am REM konnten in unmittelbarer Umgebung oxidierter Pyritkörner Cu, Zn, As und Pb nachgewiesen werden. Die Oxidation der Pyritpartikel ist nicht abgeschlossen. Der Nachweis von Schwermetallen in unmittelbarer Umgebung ehemaliger Pyrite spricht für einen höheren Schwermetallgehalt im Rohstoff vor der Röstung. Die vor 40 Jahren gerösteten Pyrite enthielten also mehr Schwermetalle als die 1993 benutzten Flotationspyrite. Dort konnten am REM mit EDX keine Schwermetalle nachgewiesen werden. Es ist nicht auszuschließen daß der Bereich in 1 m Tiefe während der 40 Jahre Lagerung nicht durchströmt wurde, da die Schwermetalle auch nach 40 Jahren Lagerung ortstreu geblieben sind.

Die im alten Abbrand enthaltenen Schwermetalle sind kaum in leicht löslichen Sulfaten gebunden. Die von ihm ausgehende Kurzzeitgefährdung ist gering. Der pH-Wert des ersten Eluats liegt wie bei frischem Abbrand bei ca. 3.3, der Sulfatgehalt ist aber deutlich geringer (kaum freie Schwefelsäure).

Sowohl in frischem als auch in 40 Jahre altem Abbrand setzen erst nach vielen Wasseraustauschvorgängen Hydrolysereaktionen, verbunden mit Protonenfreisetzung, ein. Sie sind eine Folge der Neutralisierung und der Reduzierung der Sulfatübersättigung der Porenlösung. Die hydrolysierende Phase in den Abbrandproben ist Jarosit.

In AMD-Systemen wurde eine paragenetische Reaktionsfolge bei der Neutralisation der sauren Lösungen beschrieben [124, 125]. Sie läuft von Jarosit bei pH-Werten bis 2.6 über Schwertmannit und Ferrihydrit (pH 2.6 - 4) zu Goethit. Die Hydrolysereaktionen und Fällungen sind mit Protonenfreisetzung verbunden. Das Ausmaß der Säurebildung während der sequentiellen Elution der Abbrandproben ist bei altem Abbrand aufgrund des höheren Jarositgehalts größer. Der Verlauf der Konzentrationen an Eisen, Sulfat und Schwermetallen in den Eluaten korreliert gut mit dieser Reaktionsfolge. Bei der Hydrolyse des Jarosits, des Schwertmannits und des Ferrihydrits werden verstärkt Schwermetalle mobilisiert. Das liegt zum einen am Absinken des pH-Werts, zum anderen sind die Schwermetalle direkt an die Oberflächen und in der Struktur der Sekundärphasen gebunden.

Vor allem in altem Abbrand sind die Schwermetallfreisetzungen beim Einsetzen der Jarosithydrolyse hoch, höher als im gleichen Elutionsschritt mit frischem Abbrand. Die Konzentration in den Eluaten bleiben bis zum Ende des Versuchs nach mehr als 30 Austauschvorgängen auf diesem Niveau. Bei frischem Abbrand sind weniger Schwermetalle an Jarosit gebunden. So werden zum Zeitpunkt der Hydrolyse und danach kaum noch Inventare mobilisiert. Die Konzentrationen in den letzten Eluaten liegen im Bereich von deionisiertem Wasser.

Dieses Elutionsverhalten wird durch die Ergebnisse der Soxhletextraktionen bestätigt. Bei 100°C und nach mehr als 3000 Austauschvorgängen werden vergleichbare Mengen bzw. mehr aus altem Abbrand gelöst. Die Löslichkeitssteigerung durch die Temperaturerhöhung und die große Zahl an Wasseraustauschvorgängen wirkt sich vor allem auf die Hydrolyse der schwerer löslichen Phasen des alten Abbrands aus. Die Jarosithydrolyse ist sowohl nach der sequentiellen Elution als auch nach der Soxhletextraktion bei beiden Abbrandmaterialien nicht abgeschlossen. Jarosit und Schwertmannit können röntgenographisch im Rückstand nachgewiesen werden. Die Konzentrationen an Schwermetallen sind reduziert, sinken aber nicht auf Null.

Die Deponierung in der Natur entspricht einer künstlichen Sedimentation und der Deponiekörper unterliegt den gleichen Prozessen als Funktion des örtlichen Milieus (pH, Eh, Ionenstärke der mobilen, wässrigen Phase und der Komplexbildungskapazität). Niederschlags- und Trockenperioden wechseln miteinander ab. In den Niederschlagsperioden werden Inventare eluiert und abgeführt. Die im Deponiekörper verbleibende Lösung wird durch Verdunstung eingeengt, Fällungsreaktionen (v.a. Gips, evtl. Jarosit) treten auf und die verbleibende, saure Porenlösung korrodiert umgebende Mineralphasen. Erneute Regenereignisse spülen die Porenlösung samt Inventaren aus. Dabei Überlagern sich mehrere Effekte:

- Leicht lösliche Sulfate werden durch die größere Wassermenge eluiert,
- Komplexierungsvorgänge bei hoher Ionenstärke erhöhen die Beladung der Eluate,
- Neutralisierung der Porenlösung führt zu Hydrolyse (Jarosit), Protonen werden nachgeliefert,
- Phasen fallen aus, deren Löslichkeit mit steigendem pH-Wert fällt,
- Komplexes Adsorptionsverhalten an Oberflächen.

Nach der Lagerung des Elutionsrückstands von frischem Abbrand in wassergesättigtem Milieu werden nach Fortsetzen der Elution erneut Inventare im Umfang des 5. bis 10. Elutionsschrittes mobilisiert. Auch nach vielen Wasseraustauschvorgängen kann selbst aus frischem Abbrand eine saure, schwermetallbefrachtete Lösung austreten.

In der Arbeit der GSF [50, 115] wurde die abnehmende Eluierbarkeit der Abbrände mit dem Ablagerungsalter damit begründet, daß sich sogenannte Coatings auf den Oberflächen der Partikel bilden: Sie verhindern bzw. verringern die weitere Elution und reduzieren gleichzeitig die Durchlässigkeit des Materials für Wasser. Wenn dem so wäre, müßte die aus altem Abbrand (40a) mobilisierbare Menge durch Aufmahlen in den Bereich der Menge der aus frischem Abbrand mobilisierten Menge gesteigert werden können. Beim DEVS4-Test mit aufgemahlenem 40a-Abbrand konnte nur eine leichte Steigerung der Mobilisierbarkeit beobachtet werden. Das bedeutet, daß die Inventare in altem Abbrand in schwer löslichen Bindungsformen fixiert sind und nicht durch die Wirkung von Coatings vor der Elution „geschützt“ werden.

Die Ergebnisse der Elutionsversuche wurden mit den Resultaten von Lysimetertests und einer sequentiellen Extraktion verglichen [50, 115]. Bei der sequentiellen Extraktion wurde als Haupttendenz festgestellt, daß die Mobilität der Schwermetalle und Arsen mit dem Ablagerungsalter abnimmt. Die Proben 10a und 60a fallen teilweise aus diesem Trend heraus, was aufgrund der Vermischung mit Fremdmaterial auch zu erwarten ist. Die Lysimetertests bestätigen diese Resultate. Dabei wurden bei den Säulenversuchen über 2 Jahre nur Anteile der in der sequentiellen Extraktion bestimmten Fraktionen: „wasserlöslich“ und „mobilisierbar“ freigesetzt.

Das stimmt auch mit dem Ergebnis der sequentiellen Elution dieser Arbeit überein. Die Eluatgehalte der Lysimetertests nach 2 Jahren entsprechen einem 5-maligen Wasseraustausch nach Vorschrift der

sequentiellen Elution. Das bedeutet zum einen, daß die sequentielle Elution einen Zeitraum von ca. 15 Jahren Lysimetertest überspannt und zum anderen, daß die Elution der Deponie durch natürliche Niederschlagsereignisse ein sehr langanhaltender Prozeß ist. Bei der Lagerung im wassergesättigten bzw. wasser-durchströmten Milieu werden die in der sequentiellen Elution gefundenen Stufen schnell erreicht. Die Jarosithydrolyse und die Pyritoxidation spielen hier die entscheidende Rolle und es werden auch aus altem Abbrand ein Großteil der Inventare mobilisiert.

In  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationsen mit alkalischen Lösungen (pH 8) wurde eine erhöhte Mobilität von Arsen und Silizium bei gleichzeitiger Verringerung der Mobilität der übrigen Inventare festgestellt. Bei der Passage des sauren, schwermetallbelasteten Eluats einer Abbranddeponie in Kelheim in die karbonatischen Kiese des Untergrunds werden die meisten Schwermetalle gefällt. Nur Arsen bleibt weiterhin mobil und konnte auch im Bereich unterhalb der Abbrandhalden in Kelheim nachgewiesen werden [48].

Die bei 200°C durchgeführten Autoklavenversuche sind nur bedingt auf die Deponiebedingungen übertragbar. Aufgrund der erhöhten Temperaturen ist das Stabilitätsfeld des Jarosits zu niedrigeren pH-Werten verschoben. Während der Versuche wird Jarosit vollständig aufgelöst und die Reaktionslösungen sind dementsprechend sauer. Die anderen Elutionsversuche haben aber gezeigt, daß selbst nach mehr als 3000 Wasseraustauschvorgängen bei ca. 100°C Jarosit nicht vollständig aufgelöst wird.

Das Kreislaufwirtschaftsgesetz schreibt vor, Reststoffe zu vermeiden oder angefallene Abfälle möglichst zu verwerten bevor eine gesicherte Deponierung erlaubt wird. Kiesabbrand hat aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung ein interessantes Wiederverwertungspotential. Zusätzlich wäre die Deponierung als besonders überwachungsbedürftiger Reststoff teuer.

In der Vergangenheit wurden viele Versuche unternommen, die im Abbrand enthaltenen Nichteisenmetalle wiederzuverwerten (siehe Einleitung). Die Verfahren sind aber technisch aufwendig und aus Umweltgesichtspunkten fraglich. Die Verwendung von Abbrand als Eisenlieferant in der Zementherstellung ist eine aktuelle Möglichkeit der Wiederverwertung. Ein Großteil des in Deutschland anfallenden Abbrands und z.T. bereits angelegte Halden konnten so gewinnbringend entsorgt werden. Aufgrund der höheren Reinheit der heute verwendeten Pyrite ist diese Verwertung auch nicht bedenklich. Eine höherwertige Wiederverwertung, z.B. des Eisenoxids in der Ferritherstellung erscheint dennoch erstrebenswert. Dazu wurden verschiedene Sinterversuche mit frischem Abbrand durchgeführt. Sie vergrößerten die Korngröße des Hämatits und reicherten die Schwermetalle in der Schmelzphase an. Anschließend könnte die wasserlösliche Schmelzphasenfraktion vom Hämatit getrennt werden und klassische Separationstechniken hätten möglicherweise größeren Erfolg (siehe Ausblick).

## 5. Ausblick

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß einfache Elutionsverfahren gekoppelt mit mineralogischer, chemischer und physikalischer Charakterisierung das zu erwartende Verhalten von Kiesabbrand bei der Deponierung hinreichend erfassen. Sowohl das Kurzzeit- als auch das Langzeitelutionsverhalten konnten geklärt und das Gefährdungspotential quantifiziert werden. Es wäre wünschenswert, eine solche Charakterisierung in Vorbereitung sinnvoller Elutionsverfahren zur Beurteilung von Reststoffen oder Altlasten gesetzlich vorzuschreiben. Die entstehenden Kosten können durch die Verwendung sinnvoller, aber durchaus einfacher Elutionstests reduziert werden. Außerdem ersparen so im voraus durchgeführte Analysen teure Aufbereitungsmaßnahmen bei falscher Deponierung infolge unzureichender Aufklärung des zu erwartenden Elutionsverhaltens. Eine Kostenrechnung könnte das verdeutlichen.

Zusätzlich eröffnet die Charakterisierung Möglichkeiten, sinnvolle Wiederverwertungsmaßnahmen einzuschätzen und auszuwählen bzw. zu entwickeln. Die Ergebnisse sind meist auf ähnliche Systeme übertragbar.

Im Fall des Kiesabbrands wäre die genauere Charakterisierung der Sekundärmineralphasen Jarosit, Schwertmannit etc. sinnvoll. Diese Phasen bestimmen das Verhalten einer Vielzahl von Systemen in der Umwelt, wie z.B. Braunkohleabraumhalden, ehemalige Erzminen, jarosithaltige Halden der Zinkproduktion usw. Die weitere Aufklärung der Hydrolyse, des Adsorptions- und Ionenaustauschvermögens und der Paragenese im Verlauf der Hydrolyse können zu einem besseren Verständnis der Vorgänge in einem sauren Deponiekörper beitragen.

Eine Möglichkeit Schwermetallphasen in geringer Konzentration, wie im Kiesabbrand, zu identifizieren und zu charakterisieren ist z.B. die Analyse im TEM. In der Literatur wurde eindeutig Plumbojarosit als Bleiquelle in einem Reststoff identifiziert, in dem röntgenographisch kein Jarosit nachweisbar war. Das Elutionsverhalten von Blei entsprach bei einem Test der Hydrolyse dieser Phase [141].

In bezug auf eine sinnvolle Wiederverwertung des Kiesabbrands sind weitere Analysen notwendig. Das gesinterte Abbrandmaterial muß bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften (magnetische Eigenschaften) untersucht werden. Erneute Anwendung von Standardtrennverfahren und ein Auswaschen der in der Schmelzphase gesammelten Schwermetalle sind durchzuführen, um die Wirksamkeit der Sinterung festzustellen.

Ein Versuch zur Trennung des Abbrands in einer Flotationsanlage könnte Erfolg versprechen und zumindest stark und schwach kontaminierte Abbrandfraktionen gewinnen. Das wäre auch in bezug auf den Herstellungsprozeß sinnvoll. Die separate Aufbereitung des Filtrerrückstands könnte das Volumen des als besonders überwachungsbedürftig zu deponierenden Abbrand reduzieren. Der geringer belastete Abbrand könnte einfacher einer Wiederverwertung zugeführt werden.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] G. AGRICOLA (1928): Vom Berg- und Hüttenwesen. In: Deutscher Taschenbuchverlag GmbH & Co. KG, München, Georg-Agricola-Gesellschaft zur Förderung der Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, ISBN: 3-423-06086-7
- [2] LAUSITZER UND MITTELDEUTSCHE BERGBAU-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH (1996): Sichere Gestaltung setzungsgefährdeter Kippenrandbereiche, 8.11.1996, Berlin
- [3] J.FR. HENKEL: Kiess-Historie, 1725, zitiert in H. Schröcke & K.-L. Weiner (1981), Mineralogie, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York
- [4] V.P. EVANGELOU (1995): Pyrite Oxidation and its Control: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorates and Limitations, Microencapsulation; Ch. 3-5, Libr. of Congress Cataloging in Publication Data, CRC Press, Inc., ISBN: 0-84934732-7
- [5] D. W. BLOWES; C. J. PTACEK; J. L. JAMBOR (1994): Remediation and Prevention of Low-quality Drainage from Tailings Impoundments, Chapter 13, In: *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waters*, J.L. JAMBOR und D.W. BLOWES: Mineralogical association of Canada Short Course Handbook. Bd. 22., S. 365
- [6] C. MONTERROSO; F. MACIAS (1998): Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. In: *The Science of the Total Environment*, Nr. 216, S. 121-132
- [7] S. BALWANT; M.J. WILSON, W.J. MCHARDY, A.R. FRASER, G. MERRINGTON (1999): Mineralogy and chemistry of ochre sediments from an acid mine drainage near a disused mine in Cornwall, UK. In: *Clay Minerals*, Nr. 34, S. 301-317
- [8] D.W. BLOWES; J.L. JAMBOR (1990): The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. In: *Applied Geochemistry*, Nr. 5, S. 327-346
- [9] R.D. SCHUILING (1992): Goslarite: threat or promise for the environment of the Geul Valley. In: *Journal of Geochemical Exploration*, Nr. 42, S. 383-386
- [10] J. SCHULZE, M. HOMANN (1986): Untersuchung der Vermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten von schwefelhaltigen Rückständen der anorganischen und organischen Zwischenproduktchemie. Bericht des Umweltbundesamts Berlin 16/86, UFOPLAN-Nr.: 103 01 343, 639 Seiten
- [11] K. CUNNINGHAM (ed.) (1995): World Sulphur and Sulphuric Acid Plant List & Atlas. 7<sup>th</sup> Edition, British Sulphur Publishing, a Division of CRU Publishing Ltd., London, ISBN: 1-873387-17-2
- [12] K.-P. SEILER (1997): Die Umweltrelevanz des Stoffaustrags von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischen Wasser des Industriestandortes Kelheim. In: *BSTMLU ADC. Nr. 66790*, GSF, Institut für Hydrologie (101 Seiten)

- [13] J. L. JAMBOR (1994): Mineralogy of Sulfide-rich Tailings and Their Oxidation Products, Chapter 3: In: *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waters*. J. L. JAMBOR und D. W. BLOWES (ed.), Mineralogical association of Canada Short Course Handbook. Bd. 22, S. 59
- [14] CD-RÖMPP CHEMIE LEXIKON (1995), 9. Auflage, CD-ROM Version 1.0, Prof. Dr. J. Falbe & Prof. Dr. M. Reglitz (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York
- [15] WORLD SULPHUR AND SULPHURIC ACID ATLAS & PLANT LIST (1989). 5<sup>th</sup> Edition, The British Sulphur Corporation Limited, London, ISBN: 0-902777-89-0
- [16] Z. LIN, U. QVARFORT (1996): Predicting the Mobility of Zn, Fe, Cu, Pb, Cd, from Roasted Sulfide (Pyrite) Residues - A Case Study of Wastes from the Sulfuric Acid Industrie in Sweden. In: *Waste Management* 16, Nr. 8, S. 671-681
- [17] LENCHEV (1992): Bench-scale Experiments on the Utilisation of Copper-Containing Pyrite Cinders, In: *Neue Hütte*, 37(12), S. 447-50
- [18] E.D. BYKOV, V.S. D'YAKOV, V.G. LITVINENKO, T.G. KIRICHENKO (1995): Studying the Process of Copper Cementation in a Pulse Column Reactor, In: *Khim. Prom-st.* (7), Moscow, , S. 385-7
- [19] L.S. RAO, J.P. BARNWAL, B. GOVINDARAJAN, S.D. PRASAD, T.C. RAO (1995): Studies on Beneficiation of Pyrite Cinder from Amjhore, Bihar, In: *Trans Indian Inst. Met.*, 48(2), S. 129-32
- [20] S. LAXMI, A.K. AILAVADI, M.M. ALI (1992): Activators for Accelerated calcination, *Int. Congr. Chem. Cem.*, 9<sup>th</sup>, Volume 2, Natl. Counc. Cem. Build. Mater. (Publ.), New Delhi, S. 440-445
- [21] F. TUMEN, N. ARSLAN, E. DAGASAN, M. BILDIK (1989): Phosphate Removal by Pyrite Cinder, In: *Doga: Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences (DMCBEY)*, 13(1), S. 83-93
- [22] A. TASIOR, W. CIESLIK (1981): A new process for producing sulphur dioxide from pyrites in a cyclone-type furnace with recovery of non-ferrous metals. In: *Sulphur*, Nr. 156, S. 40-45
- [23] H. MÜLLER: Sulfur Dioxide, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> Edition, (1999) Electronic Release
- [24] B. PRINZ, G. HEINRICH, M. KRAUSE, H. STRATMANN (1979): Thalliumschäden in der Umgebung der Dyckerhoff Zementwerke AG in Lengerich Westfalen. In: *Staub-Reinhaltung der Luft*, 39(12), S. 457-462
- [25] H. SCHRÖCKE & K.-L. WEINER (1981), Mineralogie, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, ISBN 3-11-006823-0
- [26] G. HENRICH, K. MEYER, H. PIETSCH, A. ROEDER (1967): Verarbeitung von NE-metallhaltigen Abbränden zu hochofeneinsatzfähigen Eisenerzpellets nach dem LDK-Verfahren, *Erzmetall*, 20 (1)
- [27] G. DIAZ, D.M. SAN LORENZO, C.L. GALLENGO (1995): Zinc Recycling through the Modified Zincex Process, In: *JOM*, 47(10), S. 22-3

- [28] M. YOSHINAGA, T. ISHIZUKA, R. ASHIYA, E. YASUOKA (1995): TEC-KOWA Pelletizing Chlorination Prozess - Its Establishment and Development, Complex Sulfides, Proc. Symp., A.E. Zunkel (ed.), Metal. Soc. (Publ.), Warrendale, Pa., Conference, S. 221-38
- [29] D. PANIAS; P. NEOU-SYNGOUNA (1990): Gold extraction from pyrite cinders by high temperature chlorination. In: *Erzmetall*, Nr. 43 (1), S. 41-43
- [30] C. NUNEZ; J. VINALS; G.K. STRAUSS; K.G. GRAY (1985): A non integral process for the recovery of gold, silver and zinc values contained in spanish pyrite cinders. In: *International Mineral Processing Congress 15, Cannes*, Nr. 15 (3), S. 328-337
- [31] S. COLAK, I. KAYADENIZ, I. CEYHUN, M. BAYRAMOGLU (1993): Optimization of Sulphur Removal and Cu, Co Extraction from Turkish Küre Pyrite Cinder by Aqueous Chlorination, In: *Chimica Acta Turcica* 21(1), S. 7-16
- [32] M.G. SUJANA; S.B. RAO; R.S. THAKUR; A.S. NARAYANA; S.N. DAS (1994): Utilisation of pyrite cinder. In: *Chemical Industrie Digest.*, Nr. 4, S. 121-129
- [33] M. PASCHKE (1927): Die Verarbeitung und das Verhalten zinkischer Eisenerze, insbesondere der Meggener Kiesabbrände, in der Hochofenindustrie. *Dissertation, Sächsische Bergakademie Freiberg*, 22 Seiten
- [34] J. HEERING, J. KRÜGER (1989): Beitrag zur Aufarbeitung von Meggener Kiesabbrand, In: *Erzmetall* 42 (7-8), VCH Weinheim
- [35] J. HEERING, J. KRÜGER (1991): Verwertung anfallender Produkte aus der Verarbeitung der Meggener Kiesabbrände, In: *Erzmetall* 44 (11), VCH Weinheim
- [36] P. OBERMANN, S. CREMER (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Düsseldorf (Hrsg.)
- [37] RONALD V. NICHOLSON (1994): Iron-sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies Chapter 6, In: *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waters*. J. L. JAMBOR und D. W. BLOWES (ed.) Mineralogical association of Canada Short Course Handbook. Bd. 22., S. 163
- [38] D.K. NORDSTROM (1982): Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Minerals. Chapter 3, L.R. HOSSNER (ed.) In: *Acid Sulfate Weathering*. Bd. 10. Soil Science Society of America, Madison, S. 37
- [39] D.K. NORDSTROM, G. SOUTHAM (1997): Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: *Reviews in Mineralogy*, Bd. 35., MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA, S. 361ff
- [40] V.P. EVANGELOU (1995): Role of Bacteria on Pyrite Oxidation. Part 3, In: *Pyrite Oxidation and its Control: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorates and Limitations, Microencapsulation*; Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, CRC Press, Inc., S. 185ff, ISBN: 0-84934732-7
- [41] B. GASHAROVA (2000): Jarosite –  $\text{AM}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ : Kristallchemische Charakterisierung und aquatische Reaktionen. *Dissertation, Universität Heidelberg*

- [42] R. CESNOVAR, H.J. PENTINGHAUS (2000): Flooding of the central German lignite mining dumps may cause severe groundwater contamination. In: *Applied Mineralogy*, Rammlmair et al. (eds.), Balkema, Rotterdam, S. 495-498
- [43] J. C. SCHMIDT (1994): Möglichkeiten und Grenzen der Konditionierung von Abbränden und die Abschätzung der langfristigen Schadstoffmobilität. *Dissertation, Hamburg-Harburg*, 167 Seiten
- [44] B. HEIDE, J. HASSE (1998): Der Anfang und das Ende des Metallerzbergwerkes Meggen. In: *Bergbau* 49(3), S. 115-122
- [45] H.U. BAMBAUER, H. SCHÄFER (1984): Der Mineralbestand eines thalliumhaltigen Reingasstaubes aus der Zementproduktion. In: *Fortschr. Miner.* 62(1), S. 33 - 50
- [46] B. HEIDE, G. KRAFT (1992): In situ-Immobilisierung von Thallium in Flugstäuben von Schwefelkiesabbränden. In: *Erzmetall* 45(4), VCH, Weinheim
- [47] W. STEFFES-THUN (1987): Der Weg des Thalliums in Schwefelkies-Abbränden vom Erz zur Deponie. Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
- [48] K.-P. SEILER (1991): Arsen und Blei aus der Pyritröstung und Cadmium im Boden und ihre Auswirkungen auf Grundwasser in Kiesen. 2. Expertengespräch: Gefährdungspotentiale im Bodenschutz, DECHEMA-FAL, 10.10.1991
- [49] K.-P. SEILER (1994): Umweltrelevanz des Stoffaustrages von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischen Wasser des Industriestandortes Kelheim, 2. Zwischenbericht, ADC-Nr. 66790, GSF-Institut für Hydrologie München
- [50] J. SCHIMETSCHKE (1998): Die Umweltrelevanz von Pyritabbränden für das unterirdische Wasser im Raum Kelheim, Dissertation, NG Kopierladen, ISBN 3-933214-08-4, 162 Seiten
- [51] J. SCHIMETSCHKE; K.-P. SEILER (1995): Das Auslaugungsverhalten von pyritischen Ablagerungen. In: *Jahresbericht des Instituts für Hydrologie der GSF München*, S. 90-97
- [52] M. MORGENSTERN, J. SCHIMETSCHKE, K.-P. SEILER (1995): Die hydrologischen Verhältnisse im Raum Kelheim. In: *Jahresbericht des Instituts für Hydrologie der GSF München*, S. 134-153
- [53] E. RUTTE, F. KOHL, K. BERGER (1962): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern, 1 : 25 000, Blatt Nr. 7037 Kelheim, Bayrisches Geologisches Landesamt München
- [54] DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS (Hrsg.) (1984): DIN 38414, Teil 4, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). Berlin
- [55] DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS (Hrsg.) (1984): DIN 38414, Teil 7, Bestimmung des säurelöslichen Anteils (S7). Berlin



- [56] U. FÖRSTNER; M. KERSTEN (1993): Literaturstudie zum Stand der Forschung bei den Anforderungen an die Abfall-Inertisierung und ihre Langzeitwirkungen. In: *Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik* (April 1993), 114 Seiten
- [57] WASTEWATER TECHNOLOGY CENTRE ENVIRONMENT CANADA (1990): Compendium of Waste Leaching Tests. In: *Report Environmental Protection Series 3/HA/7* (May 1990), 68 Seiten
- [58] H. FRIEGE, W. LEUCHS, E. PLÖGER, S. CREMER, P. OBERMANN (1990): Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus wasserwirtschaftlicher Sicht. In: *Müll und Abfall*, Nr. 7, S. 413-426
- [59] E.R. HOVESTYDT (1983): FINAX
- [60] C.J. LORD (1982): A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. In: *Research-Methods Papers* (1982), S. 664-666
- [61] J. SVOBODA (1987): Magnetic Methods for the Treatment of Minerals, In: *Developments in Mineral Processing*, Band 8, Elsevier
- [62] P. WILL (1997): Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Optimierung der Beladungskapazität von Hochgradienten-Magnetfiltern, Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungs-zentrum Karlsruhe
- [63] P. NEY (1986): Gesteinsaufbereitung im Labor, Enke Stuttgart
- [64] DEUTSCHER NORMENAUSSCHUß (Hrsg.) (1981): DIN 38414, Teil 5, Bestimmung des pH-Wertes in Schlämmen und Sedimenten (S5). Berlin
- [65] GMEHLINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE (1960): 8. Auflage, S [B, 2], (9), S. 671
- [66] BDE-TASCHENBUCH FÜR DIE ENTSORGUNGSWIRTSCHAFT (1992), Kapitel 8: Richtwerte für Boden, Luft und Wasser
- [67] J.L. JAMBOR, R.W. BOYLE (1962): Gunningite, a new zinc sulphate from the Keno Hill-Galena Area, Yukon. In: *The Canadian Mineralogist*, Nr. 7, S. 209-218
- [68] G. BEUCHLE (1999): Hydrolyse von Sodalith zur in situ Konditionierung saurer Porenwässer mit technischen Basen durch Neutralisation und Sekundärphasenbildung. In: *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6196*, Forschungszentrum Karlsruhe ISSN 0947-8620
- [69] DEUTSCHER NORMENAUSSCHUß (Hrsg.) (1977): DIN 12 602, Laborgeräte aus Glas - Extraktoren nach Soxhlet mit Kegelschliffen, Berlin
- [70] B. KRONIMUS (1990): Einrichtung für Batch-Wechselwirkungs-Experimente von Festkörpern mit aggressiven Lösungen bei Temperaturen bis 200°C. In: *Primärbericht, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik-Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH* Juni (1990), 10 Seiten
- [71] E. SCHMIDT (1982): Properties of water and steam in SI-units: 0-800°C, 0-1000 bar - Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf in SI-Einheiten, U. Grigull (ed.), 3. Aufl. Springer-Verlag S. 25ff.

- [72] D. KLOTZ (1996): Auswertung der Meßergebnisse zur Ermittlung hydraulischer Kenngrößen von verschiedenen alten Pyritabbränden, Unveröffentlicher Bericht, GSF-Institut für Hydrologie, München-Neuherberg, 2 Seiten
- [73] F. SCHEFFER, P. SCHACHTSCHABEL (1982): Lehrbuch der Bodenkunde, Enke-Verlag Stuttgart
- [74] DEUTSCHER NORMENAUSSCHUß (Hrsg.) (1973): DIN 18 124, Baugrund-Untersuchung von Bodenproben-Bestimmung der Korndichte mit dem Kapillarpyknometer, Berlin
- [75] B. HÖLTING (1996): Hydrogeologie - Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, 5. Auflage, Enke-Verlag Stuttgart
- [76] JCPDS (JOINED COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS) (1987-1996): ICDD (International Centre for Diffraction Data), Version 2.13, Swarthmore USA, Card 29-0714 Ferricopiapite
- [77] W. BERNOTAT, J. ROEMER (1996): Reliable standardless EDS-measurement of oxygen and cations in silicates., *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. u. Analyse v. Oberfl.*, Vol. 29, S. 95-100
- [78] J. C. SCHMIDT (1998): persönliche Mitteilung, und Internet: [http://www.sachtleben.de/p\\_prod\\_indu\\_d.html](http://www.sachtleben.de/p_prod_indu_d.html)
- [79] I. JOVANOVIĆ (1997): Langzeitverhalten von Schmelzgranulat aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen, In: *Forschungszentrum Karlsruhe FZKA 6007*
- [80] M. KITTSSTEINER (1998): Mineralogisch-geochemische Charakterisierung und Elementmassenbilanzierung pyrithaltiger Sedimente aus den Braunkohletagebauen Zwenkau und Garzweiler, Diplomarbeit, Geochemisches Institut der Georg-August-Universität Göttingen
- [81] R.M. CORNELL, U. SCHWERTMANN (1996): The iron oxides, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim
- [82] V. GOLDSCHMIDT (1918): Atlas der Kristallformen, Tafelband, Band 4, Tafel 111 und Text S. 186, *Carl Winters Universitätsbuchhandlung Heidelberg*
- [83] CH.M. KASHKAY, YU.B. BOROVSAYA, M.A. BABAZADE (1975): Determination of  $\Delta G^{\circ}_{298}$  of synthetic jarosite and its sulfate analogues. In: *Geochem. Intl.* 12, S. 115-121
- [84] P. BRAND; C. HÄRTING, K. BOHMHAMMEL (1985): Untersuchung zur Bildung von Phasen des Jarosit-Alunit-Typs. In: *Freiberger Forschungshefte A 725*, S. 71-87
- [85] T. KATSURA, A. MUAN (1964): Experimental study of equilibria in the system FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1300°C. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 230, S. 77-84
- [86] L. H. BOWEN (1979): Mössbauer Spectroscopy of Ferric Oxides and Hydroxides., In: *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, Vol. 2 (1), S. 76-95
- [87] I.E. DZIALOSHINSKII (1957): Thermodynamic Theory of "Weak" Ferromagnetism in Antiferromagnetic Substances. In: *Soviet Physics JETP*, Nr. 5(6), S. 1259-72

- [88] F.J. MORIN (1950): Magnetic Susceptibility of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with added Titanium. In: *Phys. Rev.*, Nr. 78, S. 819-820
- [89] D.V. DIMITROV; G.C. HADJIPANAYIS; V. PAPAETHYMIU; A. SIMOPOULOS (1998): Stoichiometry and magnetic properties of iron oxide films. In: HUNDLEY, M.F.; NICKEL, J.H.; RAMESH, R. und TOKURA, Y.: Science and technology of magnetic oxides. Bd. 494. Warrendale, Pennsylvania: Materials Research Society, S. 89-94
- [90] J.M. PASTRANA; D.M. HOPSTOCK (1977): Magnetic Properties of Natural Hematite and Goethite. In: *Transactions Soc. Min. Engineers, AIME*, Nr. 262, S. 1-5
- [91] M.R. CHEVALLIER, S. Mathieu (1943): Propriétés Magnétiques des Poudres d'Hématites - Influence des Dimensions des grains. In: *Ann. de Phys.*, Nr. 18, S. 258
- [92] J. CHADWICK; D.H. JONES; M.F. THOMAS; G.J. TATLOCK; R.W. DEVENISH (1986): A Mössbauer Study of Magnetic Relaxation and the Morin Transition in Amorphous and Crystalline Iron Oxide Systems. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Nr. 59, S. 301-308
- [93] L. KUMAR; Y.Z. FAN; B.Y. HU; X.Z. ZHANG; J.S. JIANG; X.L. YANG (1994): Surface Effect on the Morin Transition of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles coated with surfactant. In: *Hyperfine Interactions*, Nr. 84(1-4), S. 137-41
- [94] L.H. BOWEN; E. DE GRAVE (1995): Mössbauer Spectra in External Field of Highly Substituted Aluminous Hematites. In: *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, Nr. 139, S. 6-10
- [95] E. MURAD; U. SCHWERTMANN (1986): Influence of Al Substitution and Crystal Size on the Room-Temperature Mössbauer Spectrum of Hematite . In: *Clays and Clay Minerals*, Nr. 34(1), S. 1-6
- [96] R.K. VEMPATI; R.V. MORRIS; H.V. LAUER JR.; P.A. HELMKE (1995): Reflectivity and other Physicochemical Properties of Mn-Substituted Goethites and Hematites. In: *J. Geophys. res. (Planets)*, Nr. 100(E2), S. 3285-9
- [97] Ö.F. BAKKALOGLU (1994): Magnetic Phase Transitions in Pure and Impure Haematite. In: *Turk. J. of Physics*, Nr. 18, S. 760-769
- [98] C. MATHIEU; R. BÉRARDIN; O. EVRARD (1995): Effect of Silicon on the Magnetic Properties of Hematite . In: *Materials Research Bulletin*, Nr. 30(1), S. 75-83
- [99] R.E. VANDENBERGHE; T. BECZE-DEÀK; E. DEGRAVE: The Morin Transition in Hematite: Another Approach for the Mössbauer Spectral Analysis. In: *Conf. Proc. - Ital. Phys. Soc. International Conference on the Applications of the Moessbauer Effect 1995, Pt. 2* (1996), S. 207-210
- [100] J.M.D. COEY (1988): Magnetic Properties of Iron in Soil Iron Oxides and Clay Minerals, Ch. 14, In: *Iron in Soils and Clay Minerals*, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals, J.W. Stucki, B.A. Goodman, U. Schwertmann (ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland

- [101] F.D. STACEY; S.K. BANERJEE (1974): The Physical Principles of Rock Magnetism. AMERICAN ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC., In: *Developments in Solid Earth Geophysics*. Amsterdam
- [102] L. MICHALOWSKY (1995): *Magnettechnik - Grundlagen und Anwendungen*, 2. Aufl., Köln: Fachbuchverlag
- [103] A.-F. LEHLOOH; S. MAHMOOD; I. ABU-ALJARAYESH (1994): Mössbauer and x-ray diffraction studies of heat-treated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fine particles. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Nr. 136, S. 143-148
- [104] E. MURAD (1988): Properties and Behavior of Iron Oxides as Determined by Mössbauer Spectroscopy, In: *Iron in Soils and Clay Minerals*, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals, J.W. Stucki, B.A. Goodmann, U. Schwertmann (ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland
- [105] E. MURAD; J.H. JOHNSTON: Iron Oxides and Oxyhydroxides. In: G. LONG: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. New York: Plenum Publ. Corp., 1987, S. 507-582
- [106] R. RAMDAMI, J. STEINMETZ, C. GLEITZER, J.M.D. COEY, J.M. FRIEDT (1987): Perturbation de l'échange électronique rapide par les lacunes cationiques dans Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (x ≤ 0.09). In: *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 48, S. 217-228
- [107] M. FAJARDO, J. MOJICA, J. BARRAZA, G.A. PÉREZ ALCÁZAR, J.A. TABARES (1999): Mineral identification in columbian coals using Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction. In: *Hyperfine Interactions*, Vol. 122, S. 129-138
- [108] J.L. RENDON; C.J. SERNA: IR Spectra of Powder Hematite: Effects of Particle Size and Shape. In: *Clay Minerals* (1981), Nr. 16, S. 375-381
- [109] V.C. FARMER (1974): The infrared spectra of minerals. In: Mineralogical Society, Monograph 4
- [110] B. GASHAROVA; J. GÖTTLICHER; B. MIHAILOVA; H. PENTINGHAUS (2000): Effect of the A-cations (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) on the Structure of Jarosite (AFe<sub>3</sub>[SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> - Part I: X-ray Study, In: *American Mineralogist*, eingereicht 2.12.1999
- [111] JCPDS-INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, Version 2.13 (1987-1996), Swarthmore USA, Card 39-1353 Plumbojarosit
- [112] R. CESNOVAR (2001): Anthropogener und geogener Einfluß auf die regionale Hydrogeochemie durch Öffnung der Braunkohlelagerstätten: Mineralogische Signaturen des Abraums in Cospuden und Zwenkau. *Dissertation, Universität Heidelberg*
- [113] P. BONNISSEL-GISSINGER; M. ALNOT; J.-J. EHRHARDT; P. BEHRA (1998): Surface Oxidation of Pyrite as a Funktion of pH. In: *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, S. 2839-2845
- [114] J. G. WEBSTER; P.J. SWEDLUND; K.S. WEBSTER: Trace Metal Adsorption onto an Acid Mine Drainage Iron (III) Oxy Hydroxy Sulfate. In: *Environmental Science and Technologie* 32 (1998), Vol. 10, S. 1361-68

- [115] J. MÜLLER (1998): Bindungsform und Mobilität von Schwermetallen aus Pyritabbränden – Ein Vergleich von sequentieller Extraktion und Langzeit-Elutionsexperimenten. In: *Jahresbericht 1997, Institut für Hydrologie, GSF-Forschungszentrum*, ISSN 0942-6809
- [116] U. FÖRSTNER (1983): Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. In: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, Vol. 316, S. 604-611
- [117] H. ZEIEN, G.W. BRÜMMER (1989): Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. In: *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, Vol. 59(1), S. 505-510
- [118] Y. GÉLINAS, R.M. BARNES, D. FLORIAN, J.-P. SCHMITT (1998): Acid leaching of metals from environmental particles: expressing results as a concentration within the leachable fraction. In: *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, S. 3622-3627
- [119] H. FRIEGE, W. LEUCHS, E. PLÖGER, S. CREMER, P. OBERMANN (1990): Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus wasserwirtschaftlicher Sicht. In: *Müll und Abfall*, Vol. 7, S. 413-426
- [120] M. AHLERS, B. KUHLMANN, S. WIGGERSHAUS-ESCHERT, N. ZULLEI-SEIBERT (1983): Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen. DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (Hrsg.), R. Oldenbourg Verlag München Wien
- [121] TA Siedlungsabfall von 1995
- [122] R.K. HAM et al. (1980): Entwicklung eines Aulagtests für Industrieabfälle. In: *Müll und Abfall*, Vol. 7, S. 212-220
- [123] P. BONNISSEL-GISSINGER, M. ALNOT, J.-J.- EHRHARDT, P. BEHRA (1998): Surface oxidation of pyrite as a function of pH. In: *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, S. 2839-2845
- [124] J.M. BIGHAM, U. SCHWERTMANN, L. CARLSON, E. MURAD (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, S. 2743-2758
- [125] J.M. BIGHAM, U. SCHWERTMANN, S.J. TRAINA, R.L. WINLAND, M. WOLF (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, S. 2111-2121
- [126] J.G. WEBSTER, P.J. SWEDLUND, K.S. WEBSTER (1998): Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III)oxyhydroxysulfate. In: *Environmental Science & Technology*, Vol. 23(10), S. 1361-1368
- [127] P.M. DOVE, J.D. RIMSTIDT (1994): Silica-water interactions, geochemistry and materials applications, Ch. 8, In: *Reviews in Mineralogy*, Vol. 29, Mineral Society of America
- [128] M. DIETZEL, G. BÖHME (1996): Adsorption and stability of polymeric silica. In: *Chem. Erde*, Vol. 57, S. 189-203
- [129] HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (1976): A ready reference book of chemical and physical data. Robert C. Weast (Ed.), *CRC Press Inc.*

- [130] JCPDS-INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, Version 2.13 (1987-1996), Swarthmore USA, Card 22-1012, Franklinite
- [131] D. PARKHURST: Aqueous geochemical modeling - PHREEQC. *Department of Geosciences*, North Dakota State University. Verfügbar unter:  
<http://www.ndsu.nodak.edu/instruct/sainieid/geochem/webphreeq/index.shtml>
- [132] JCPDS-INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, Version 2.13 (1987-1996), Swarthmore USA, Delafossit
- [133] JCPDS-INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, Version 2.13 (1987-1996), Swarthmore USA, Card 41-0005, Pb-Al-Sulfathydroxide
- [134] JCPDS-INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, Version 2.13 (1987-1996), Swarthmore USA, Card 45-1431, Osarizawaite
- [135] E. MATIJEVIC (1981): Monodispersed metal (hydrous) oxides – A fascinating field of colloid science. In: *Acc. Chem. Res.*, Vol. 14, S. 22-29
- [136] C.J. BRINKER, G.W. SCHWERER (1990): Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Chapter 4, Academic Press Inc., H.B. Jovanovich (Publ.)
- [137] G. FAURE (1998): Principles and applications of geochemistry. Chapter 12, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice- Hall, Inc. Simon & Schuster/A Viacom Company New Jersey
- [138] R.E. STOFFREGEN (1993): Stability relations of jarosite and natrojarosite at 150-250°C. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57, S. 2417-2429
- [139] LANGFORD (2000): Line profiles and sample microstructure. In: *Industrial Applications of x-ray Diffraction*, F.H. Chung & D.K. Smith (ed.), Marcel Demker, Inc. New York, Basel
- [140] Z. LIN, R.B. HERBERT JR. (1997): Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dhalarna, Sweden. In: *Environmental Geology*, Vol. 33(1), S. 1-12, Springer Verlag
- [141] M.F. HOCELLA, JR., J.N. MOORE, U. GOLLA, A. PUTNIS (1999): A TEM study of samples from acid mine drainage systems: Metal-mineral association with implications for transport. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63(19/20), S. 3395-3406

## 6. Anhang

### Anhang A: Experimenteller Teil

Abb. A.1. Fließschema der sequentiellen Elutionen mit frischem und 40a-Abbrand inklusive der Nachelutionen

### Anhang B: Charakterisierung

- Abb. B.1. Probenplan Charakterisierung
- Abb. B.2.1. Röntgenpulverdiffraktogramm des frischen Abbrands nach Korngrößenfraktionen
- Abb. B.2.2. Röntgenpulverdiffraktogramm des aus frischem Abbrand stammenden Pyrits
- Abb. B.2.3. Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 10a
- Abb. B.2.4. Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 40a und der 63 $\mu$ m Fraktion
- Abb. B.2.5. Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 60a
- Tab. B.1. Gitterkonstantenverfeinerung von Hämatit
- Tab. B.2. Gitterkonstantenverfeinerung und d-Wert-Liste von Ferrikopiapit
- Tab. B.3.1. Chemische Zusammensetzung der in Kelheim verwendeten Pyrite
- Tab. B.3.2. Chemische Zusammensetzung des Flotationspyrits
- Tab. B.3.3. Verwendung der verschiedenen Pyrite in Kelheim
- Abb. B.3. DTA/TG Vergleichsmessung an synthetischem Jarosit
- Tab. B.4. Übersicht der Lage der IR-Banden und ihrer Zuordnung für frischen Abbrand
- Abb. B.4. IR-Spektrum von frischem Abbrand im Vergleich zu Jarosit und Natrojarosit
- Abb. B.5. Natro- und K-Jarosit im XRD des frischen Abbrands
- Tab. B.5. Übersicht der Lage der IR-Banden und ihrer Zuordnung für 40a-Abbrand

### Anhang C: Trennverfahren

- Abb. C.1. Probenplan Separationsverfahren
- Abb. C.2. Röntgenpulverdiffraktogramm der magnetisch abgetrennten, nicht magnetischen Fraktion nach 0.8  $\mu$ m Filterung
- Tab. C.1. Gitterkonstantenverfeinerung des im frischen Abbrand enthaltenen Jarosits

### 6.3. Anhang D: Elutionsverfahren

- Abb. D.1. Probenplan Elutionsverfahren
- Tab. D.1. Konzentrationen der eluierten Elemente bezogen auf den Trockenrückstand der Eluate der Versuche zur Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten (Kap. 3.3.1.2.)
- Tab. D.2. Chemische Zusammensetzung des unlöslichen Rückstands des Versuchs zur Bestimmung des säurelöslichen Anteils
- Abb. D.2. Darstellung der Sättigungskonzentrationen im Verlauf der sequentiellen Elution von frischem Abbrand (Phreeq-C, Minteq)
- Abb. D.3. Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des Eluats des Versuchs zur Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten für 40 Jahre alten Abbrand
- Tab. D.3.1. Chemische Zusammensetzung der Eluate der sequentiellen Elutionen mit deionisiertem Wasser für frischen Abbrand (erste Elutionsreihe A)

- Tab. D.3.2. Chemische Zusammensetzung der Eluate der sequentiellen Elutionen mit deionisiertem Wasser für frischen Abbrand (erste Elutionsreihe B)
- Tab. D.3.3. Chemische Zusammensetzung der Eluate der sequentiellen Elutionen mit deionisiertem Wasser für 40a-Abbrand
- Abb. D.4. Darstellung der Sättigungskonzentrationen im Verlauf der sequentiellen Elution von 40a-Abbrand (Phreeq-C, Minteq)
- Abb. D.5. Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des 1. Eluats der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser
- Abb. D.6. Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des 12. Eluats der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser
- Abb. D.7.1. Röntgenpulverdiffraktogramme der Filtrerrückstände und des Elutionsrückstands der sequentiellen Elution des 40a-Abbrands mit deionisiertem Wasser
- Abb. D.7.2. Röntgenpulverdiffraktogramme der Elutionsrückstände des frischen und des 40a-Abbrands
- Abb. D.8. Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der pHstat-Titration des frischen Abbrands bei pH 8
- Abb. D.9. Röntgenpulverdiffraktogramm des dunklen Niederschlags im Eluat der Soxhletextraktion des frischen Abbrands
- Tab. D.4. Chemische Zusammensetzung der Eluate der Soxhletextraktionen
- Abb. D.10. Röntgenpulverdiffraktogramme der Trockenrückstände der Soxhletextraktionen des frischen und des 40a-Abbrands
- Abb. D.11. Röntgenpulverdiffraktogramm des Oberflächenbelags eines Quarzkorns aus dem Elutionsrückstand der Soxhletextraktion des 40a-Abbrands
- Abb. D.12. Röntgenpulverdiffraktogramme der Rückstände der Autoklavenversuche an frischem Abbrand
- Abb. D.13. Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des 50d-Autoklavenversuchs
- Tab. D.5. Chemische Zusammensetzung der Reaktionslösungen der Autoklavenversuche an frischem Abbrand
- Abb. D.14. REM-Aufnahme der Randzone eines Hämatitpartikels (aus dem Rückstand des 14d Autoklavenversuchs) und zugehörige EDX-Analyse

## **6.4. Anhang E: Sinterexperimente**

- Abb. E.1. Probenplan Sinterexperimente
- Abb. E.2. Röntgenpulverdiffraktogramm der 1 Woche bei 800 °C gesinterten Abbrandtablette (frischer Abbrand mit 15 Gew. % NaCl)



## Anhang A: Experimenteller Teil

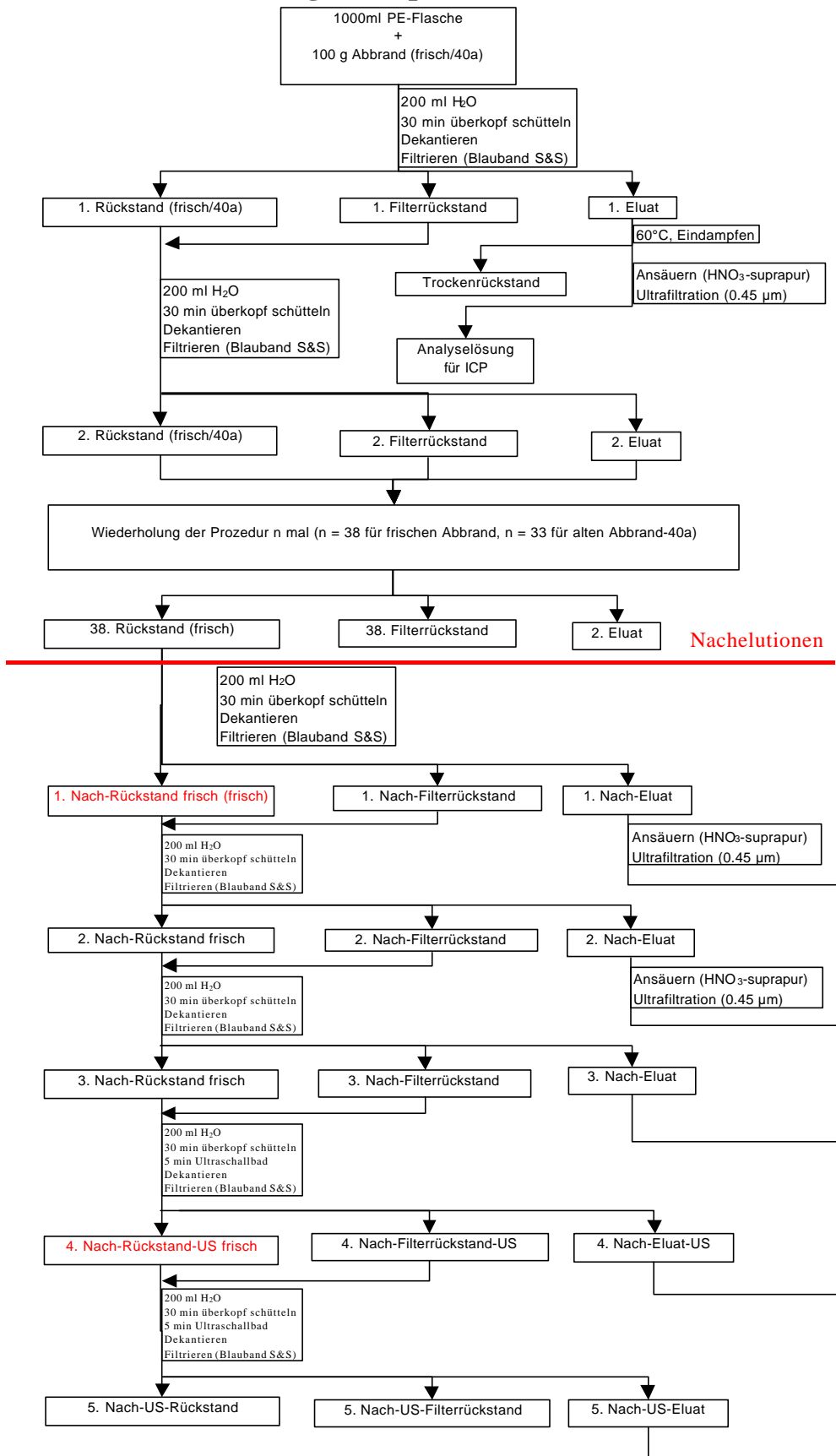


Abb. A.1.: Fließschema der sequentiellen Elutionen mit frischem und 40a-Abbrand inklusive der Nachelutionen

## Anhang B: Charakterisierung

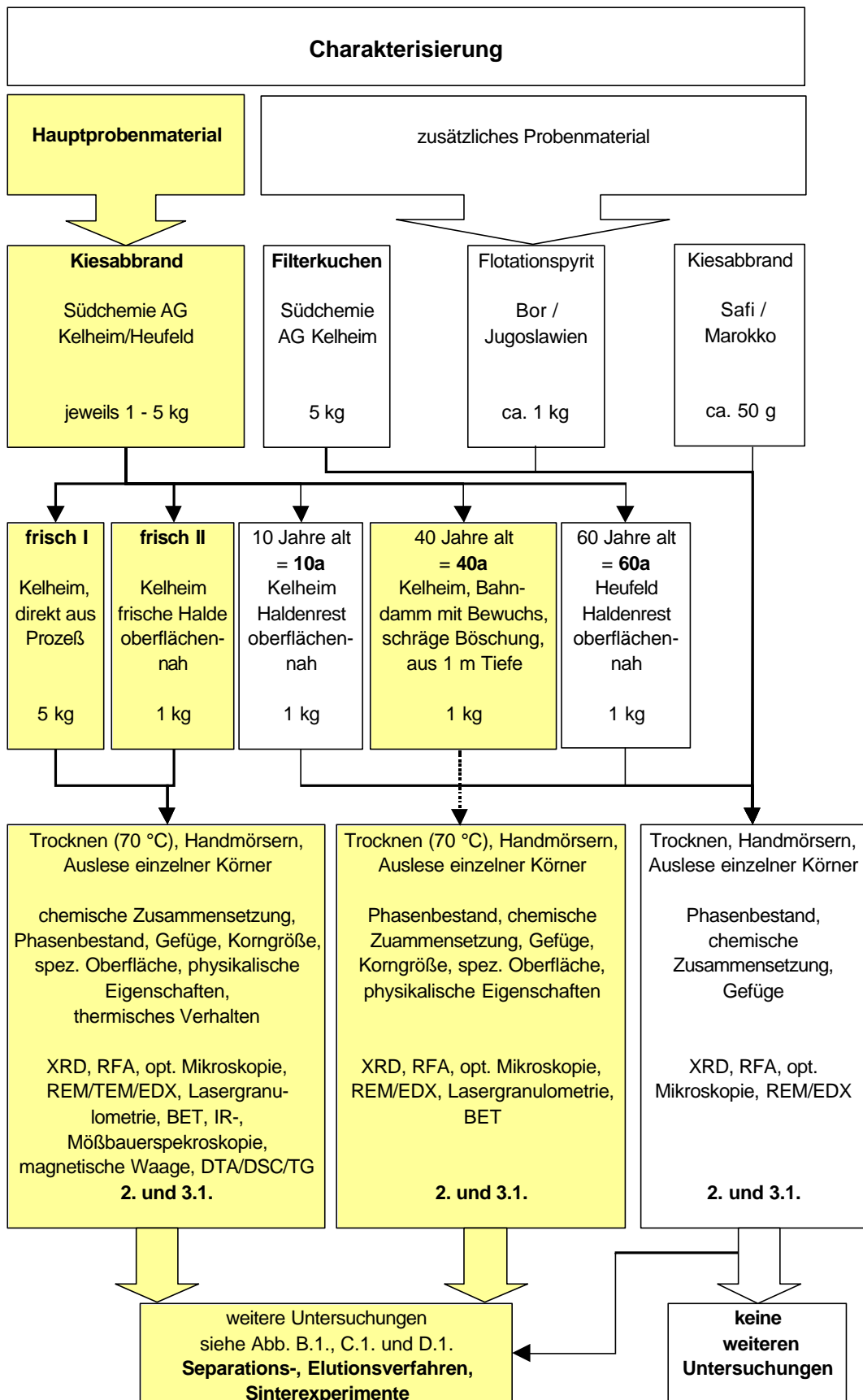
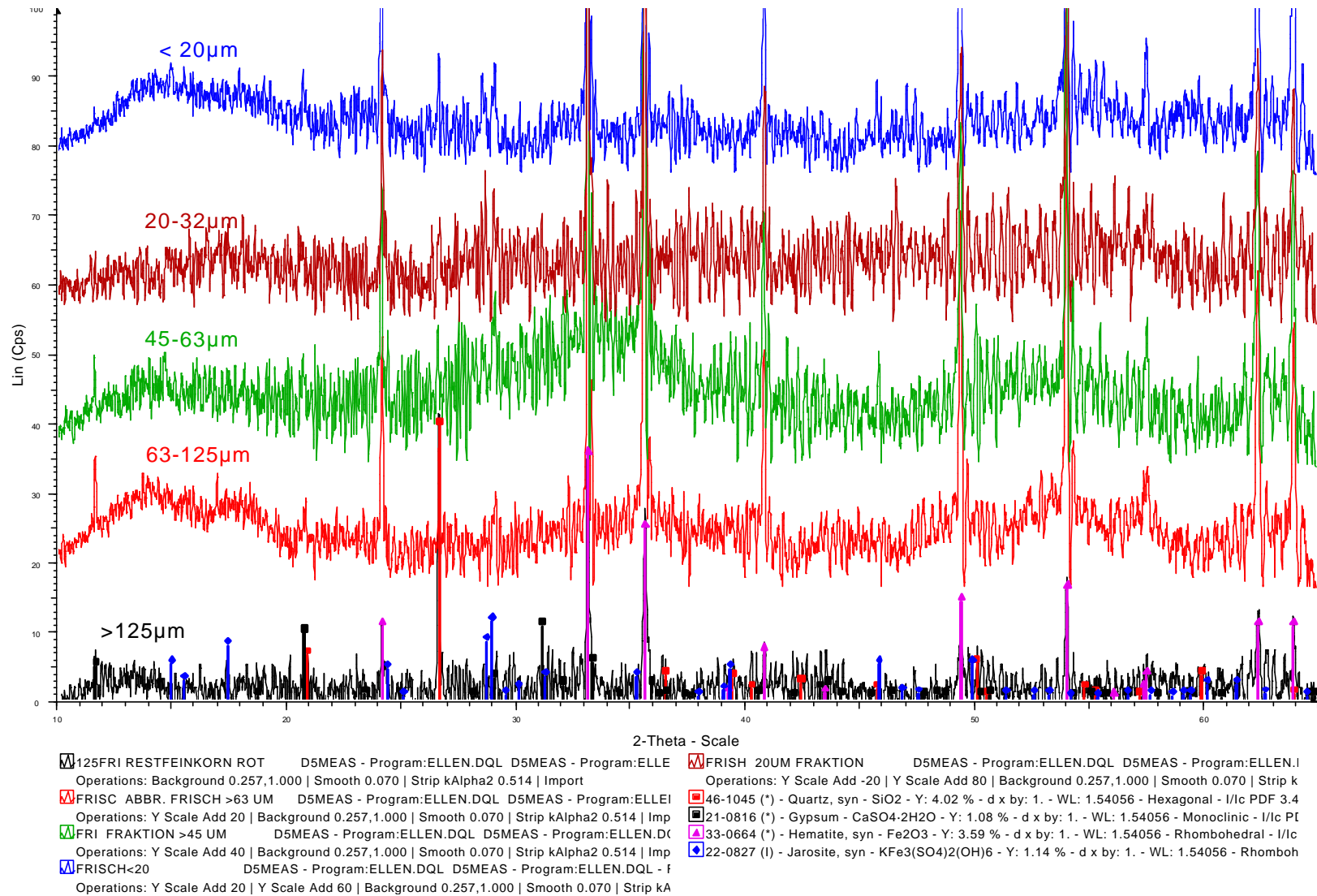
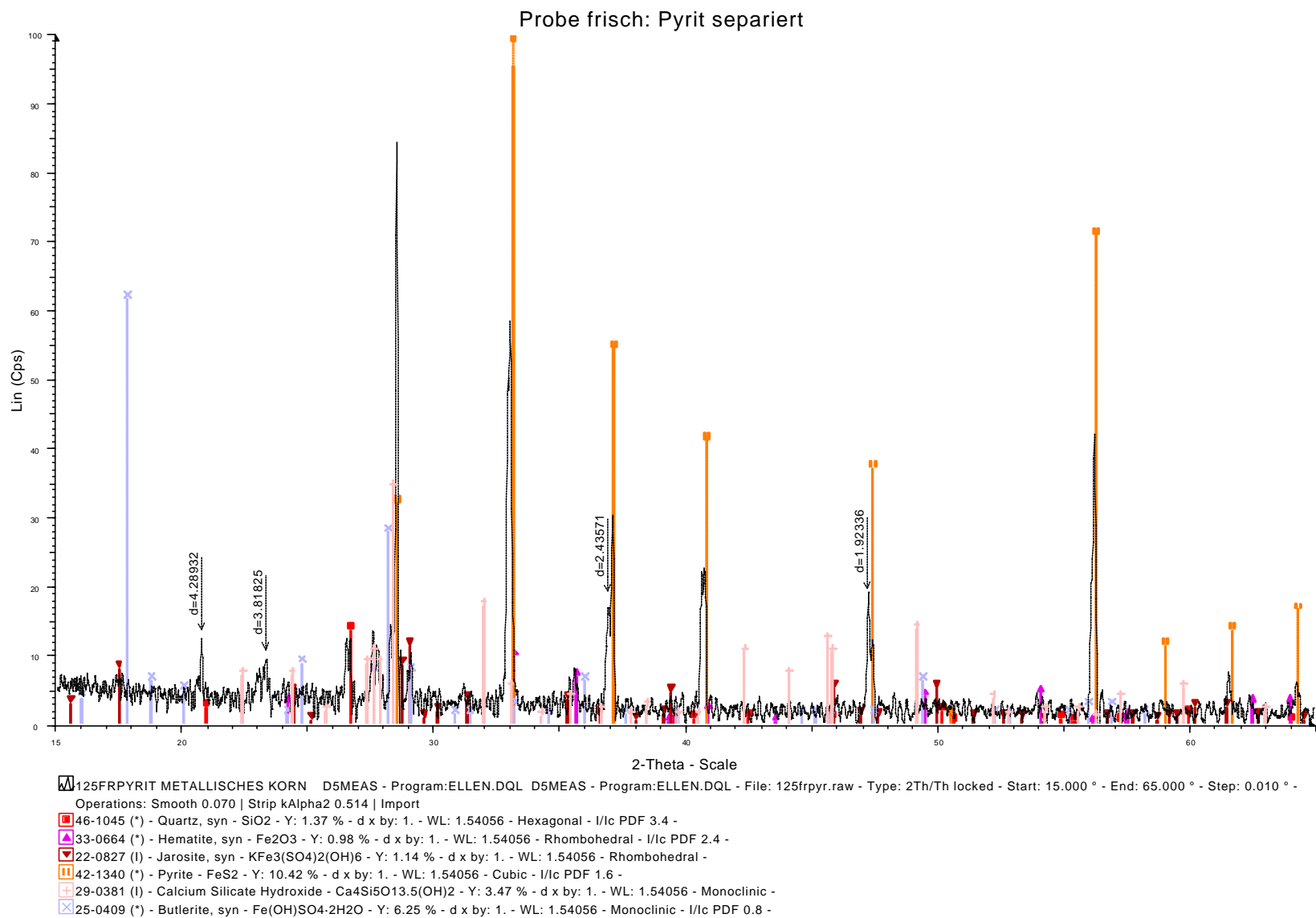


Abb. B.1.: Probenplan Charakterisierung

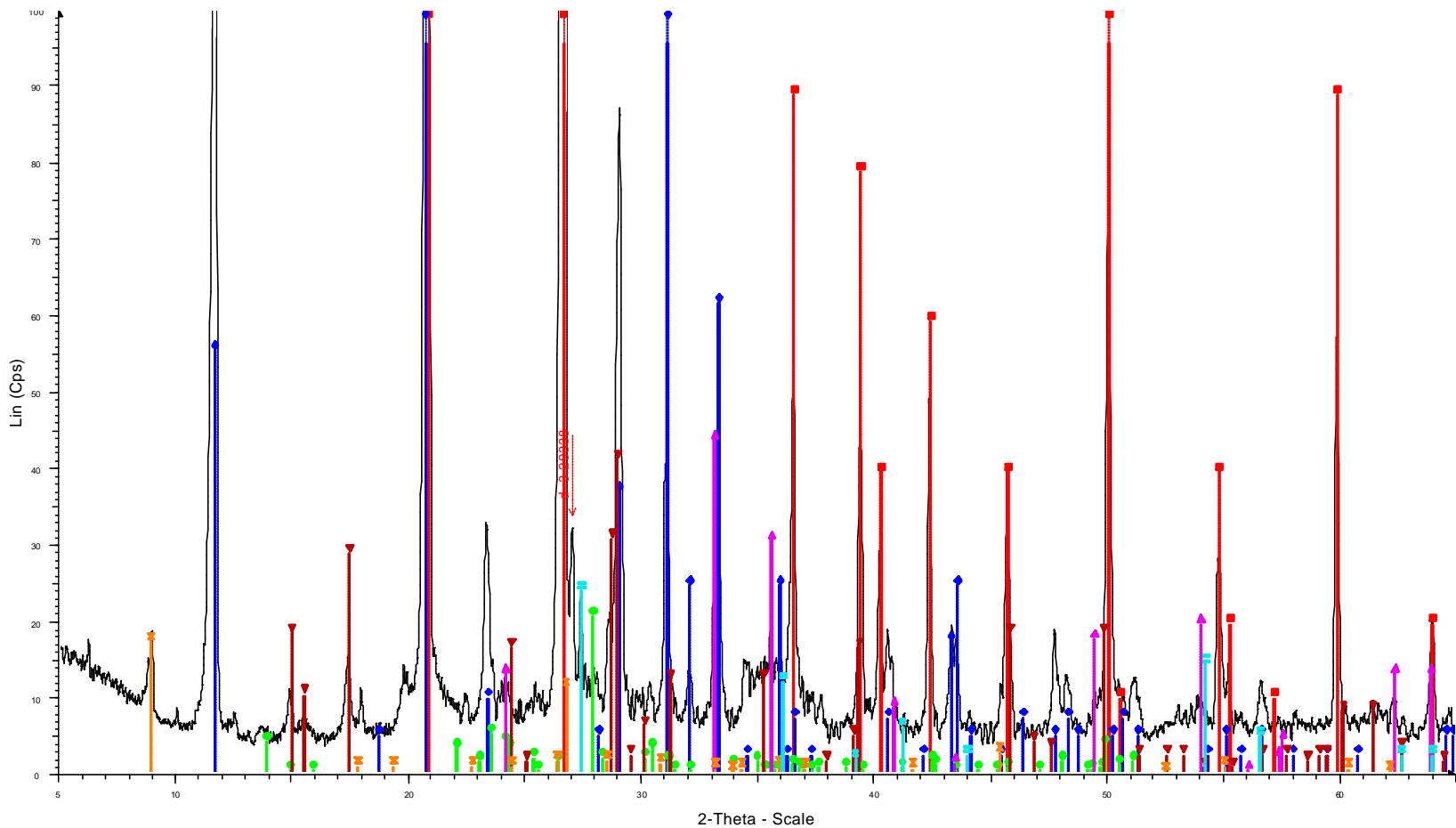


Probe frisch: Korngrößenfraktionen

Abb. B.2.1.: Röntgenpulverdiffraktogramm des frischen Abbrands nach Korngrößenfraktionen



**Abb. B.2.2:** Röntgenpulverdiffraktogramm des aus frischem Abbrand stammenden Pyrits



10A SCHIM ISCHEK, NICHT GETROCKN D5MEAS - Program: ELLEN.DQL D5MEAS - Program: 21-1276 (\*) - Rutile, syn - TiO<sub>2</sub> - Y: 2.43 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Tetragonal - I/Ic PDF 3.4 -  
 Operations: Smooth 0.070 | Strip kAlpha2 0.514 | Import  
 46-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - I/Ic PDF :  
 21-0816 (\*) - Gypsum - CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O - Y: 12.50 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - I/Ic P  
 09-0466 (\*) - Albite, ordered - NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.08 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - I/Ic P  
 33-0664 (\*) - Hematite, syn - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y: 4.43 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Rhombohedral - I/Ic  
 22-0827 (I) - Jarosite, syn - KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> - Y: 4.17 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Rhombohedral - I/Ic  
 16-0344 (\*) - Phlogopite-1M, syn - KMg<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>F<sub>2</sub> - Y: 1.74 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Mx

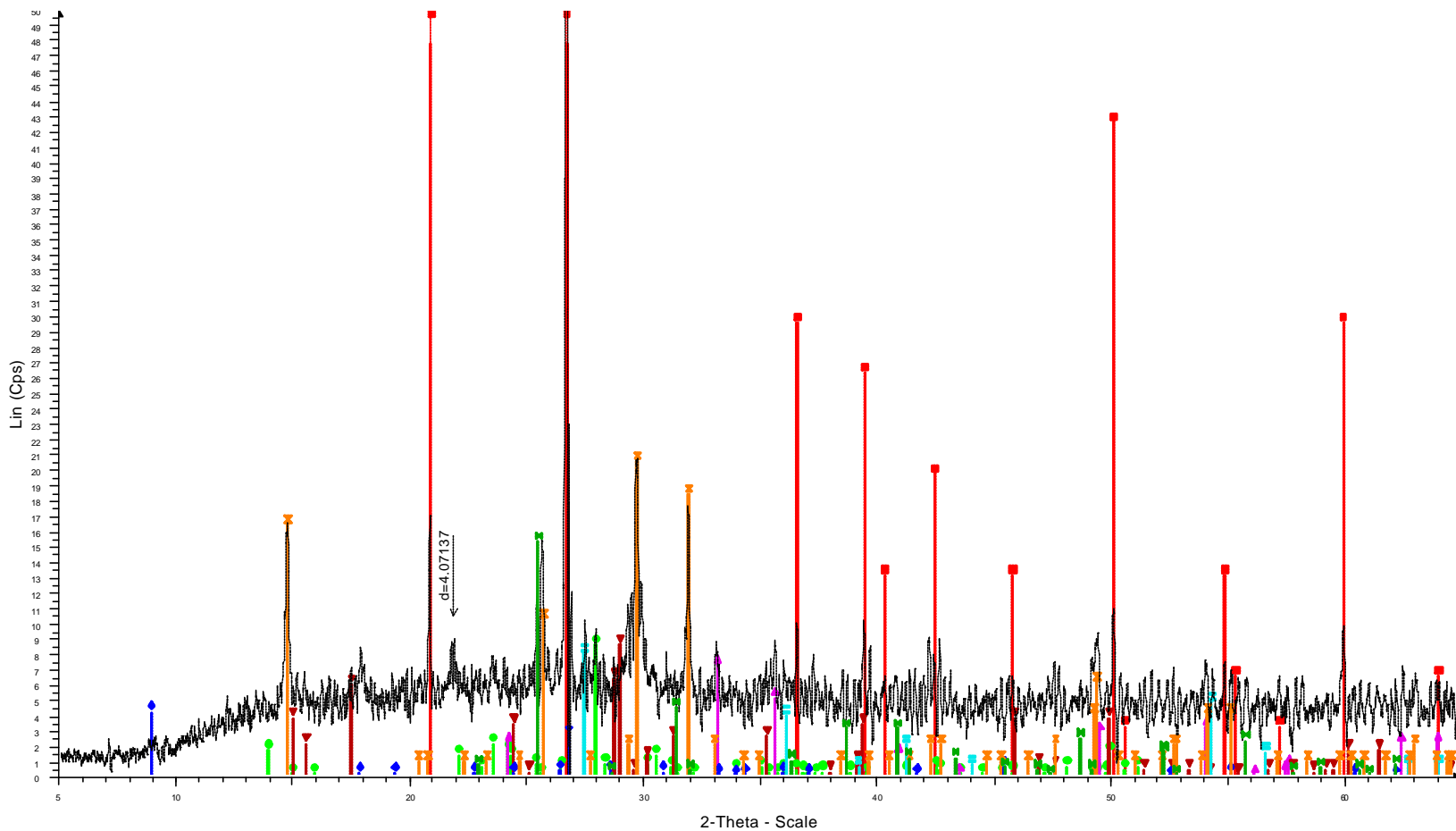
Probe 10a

Abb. B.2.3.: Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 10a



Probe 40a und 40a 63µm Fraktion

Abb. B.2.4.: Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 40a und der 63µm Fraktion



ECABBR-60A D5MEAS - Program:ELLEN.DQL D5MEAS - Program:ELLEN.DQL [ 41-0224 (I) - Bassanite, syn - CaSO4·0.5H2O - Y: 2.08 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic  
 Operations: Y Scale Add -20 | Y Scale Add 20 | Smooth 0.070 | Strip kAlpha2 0.514 | Import [001 37-1496 (\*) - Anhydrite, syn - CaSO4 - Y: 1.56 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Orthorhombic -  
 46-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 33.33 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - I/lc PDF 3.  
 09-0466 (\*) - Albite, ordered - NaAlSi3O8 - Y: 0.87 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - I/lc P  
 33-0664 (\*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 0.74 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Rhombohedral - I/lc  
 22-0827 (I) - Jarosite, syn - KFe3(SO4)2(OH)6 - Y: 0.87 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Rhomboh  
 16-0344 (\*) - Phlogopite-1M, syn - KMg3(Si3Al)O10F2 - Y: 0.43 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - M  
 21-1276 (\*) - Rutile, syn - TiO2 - Y: 0.81 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Tetragonal - I/lc PDF 3.4

Probe 60a

Abb. B.2.5.: Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 60

**Tab. B.1.:** Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung des im frischen Abbrand enthaltenen Hämatits (R-3c, error of fit: 0.880), Initialdaten: a = 5.037, c = 13.772

Hämatit (frischer Abbrand)	
a	5.0354 (2)
c	13.7482 (8)
Volumen	301.88 (2)

**Tab. B.2.:** Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung des Ferrikopiapits aus dem Filterkuchen (triklin P-1, Wellenlänge  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , Ausgangsdaten 29-0714 [ ])

hkl	Intensität	2 Theta calc.	2 Theta obs.	Gitterkonstanten	error of fit
0 1 0	1000.0	4.90	4.87	a = 7.3745 (10)	1.605
0 2 0	575.5	9.81	9.80	b = 18.3335 ( 23)	
1 1 0	27.2	14.15	14.14	c = 7.3309 (9)	
1 -2 0	56.8	14.48	14.47	$\alpha = 93.7440$ (108)	
0 3 0	133.2	14.73	14.73	$\beta = 102.1289$ (106)	
1 0 -1	67.8	15.51	15.49	$\gamma = 98.8532$ (105)	
1 -1 -1	282.1	16.00	15.99	V = 952.57 (.18)	
1 1 -1	138.5	16.54	16.53		
1 2 -1	86.1	18.85	18.84		
1 0 1	14.8	19.49	19.49		
0 3 1	95.8	20.25	20.26		
1 3 0	18.0	20.93	20.93		
1 -4 0	74.3	21.45	21.43		
1 3 -1	110.8	22.06	22.05		
1 -3 1	37.2	22.34	22.36		
1 2 1	19.8	23.37	23.36		
1 -4 -1	22.2	24.44	24.42		
0 1 -2	115.2	24.94	24.95		
2 -2 0	142.3	25.31	25.29		
1 4 -1	62.6	25.86	25.85		
2 -3 0	23.9	26.86	26.85		
1 -2 -2	19.9	27.33	27.33		
0 3 -2	19.3	27.75	27.77		
1 -5 -1	80.2	28.49	28.51		
0 5 1	63.1	28.84	28.81		
1 3 -2	23.3	29.21	29.21		
1 -1 2	46.8	30.06	30.06		
1 -6 0	22.2	30.22	30.24		
2 0 1	22.5	30.50	30.47		
2 3 -1	24.0	31.01	31.02		
1 1 2	15.8	31.61	31.62		



1-3 2	10.4	31.78	31.77		
2-5 0	13.3	32.17	32.16		
1-6 1	25.5	32.71	32.71		
2-4 1	21.4	33.27	33.25		
2 2 -2	17.2	33.43	33.44		
1-4 2	18.5	33.76	33.73		
2 3 1	14.5	36.48	36.49		
3-1 -1	14.0	36.83	36.84		
1-7 -1	16.8	37.46	37.46		
0 0 3	12.5	37.82	37.82		
0 2 -3	16.7	38.14	38.14		
3-3 0	16.9	38.36	38.37		
2-2 2	22.2	39.08	39.09		
1 7 0	13.2	39.18	39.19		
1 3 -3	7.1	39.45	39.44		
2-3 2	6.8	39.81	39.80		
0 8 0	16.8	39.99	40.01		
3-1 -2	16.2	40.55	40.54		
0 6 2	8.0	41.17	41.17		
2 5 -2	7.5	41.42	41.41		
1 0 3	5.3	42.69	42.72		
1 7 1	7.2	43.26	43.24		
2 3 -3	23.3	43.66	43.70		
3-6 -1	15.4	44.69	44.72		
2 3 2	9.3	44.97	44.95		
3-6 1	9.4	47.89	47.86		
3-2 -3	3.6	48.26	48.27		
0 9 -2	7.6	49.89	49.90		
2-4 3	6.7	51.50	51.52		
2-10 0	18.0	52.82	52.82		
2 8 -2	10.6	53.17	53.17		
2 3 -4	8.3	54.08	54.06		
2-9 -2	17.5	54.39	54.41		
3 7 0	5.1	57.15	57.15		
4 1 1	7.0	57.30	57.33		
1-5 -4	6.6	57.85	57.83		
4-6 1	4.7	59.03	59.02		
1 7 -4	3.0	60.27	60.26		
2-9 3	5.4	63.58	63.60		

**Tab. B.3.1.:** Chemische Zusammensetzung der in Kelheim verwendeten Pyrite (in Gew.% der Trockenmasse, aus [dechema])

Herkunft	S	Fe	Cu	Pb	As	Tl*
Waldsassen	38.4	37.0	0.55	0.08	0.12	17
Meggen	47.9	40.9	0.02	0.23	0.09	200
Jugoslawien	47.9	42.0	0.54	0.04	0.03	0.2
Norwegen	49.1	43.6	< 0.01	0.001	0.03	< 1.5
Rußland	48.2	43.7	0.3	0.07	0.11	6

\* in ppm

**Tab. B.3.2.:** Chemische Zusammensetzung des Flotationspyrits (Bor, Jugoslawien) aus RFA

O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
48.0	0.22	0.38	1.05	0.28	23.2	0.10	0.38	0.02	0.05	26.1	0.06	0.25	0.02	0.05

**Tab. B.3.3.:** Verwendung verschiedener Pyrite in Kelheim seit 1960 (vorher keine Information)

Jahr	Bor	Rußland	Rumänien	Meggen	Waldsassen
1960 - 1964	x				x
1965 - 1966	x			x	x
1967 - 1970	x	x	x	x	x
1971	x	x		x	x
1972 - 1980	x	x		x	
1981 - 1983	x	x			
1984 - 1989	x				

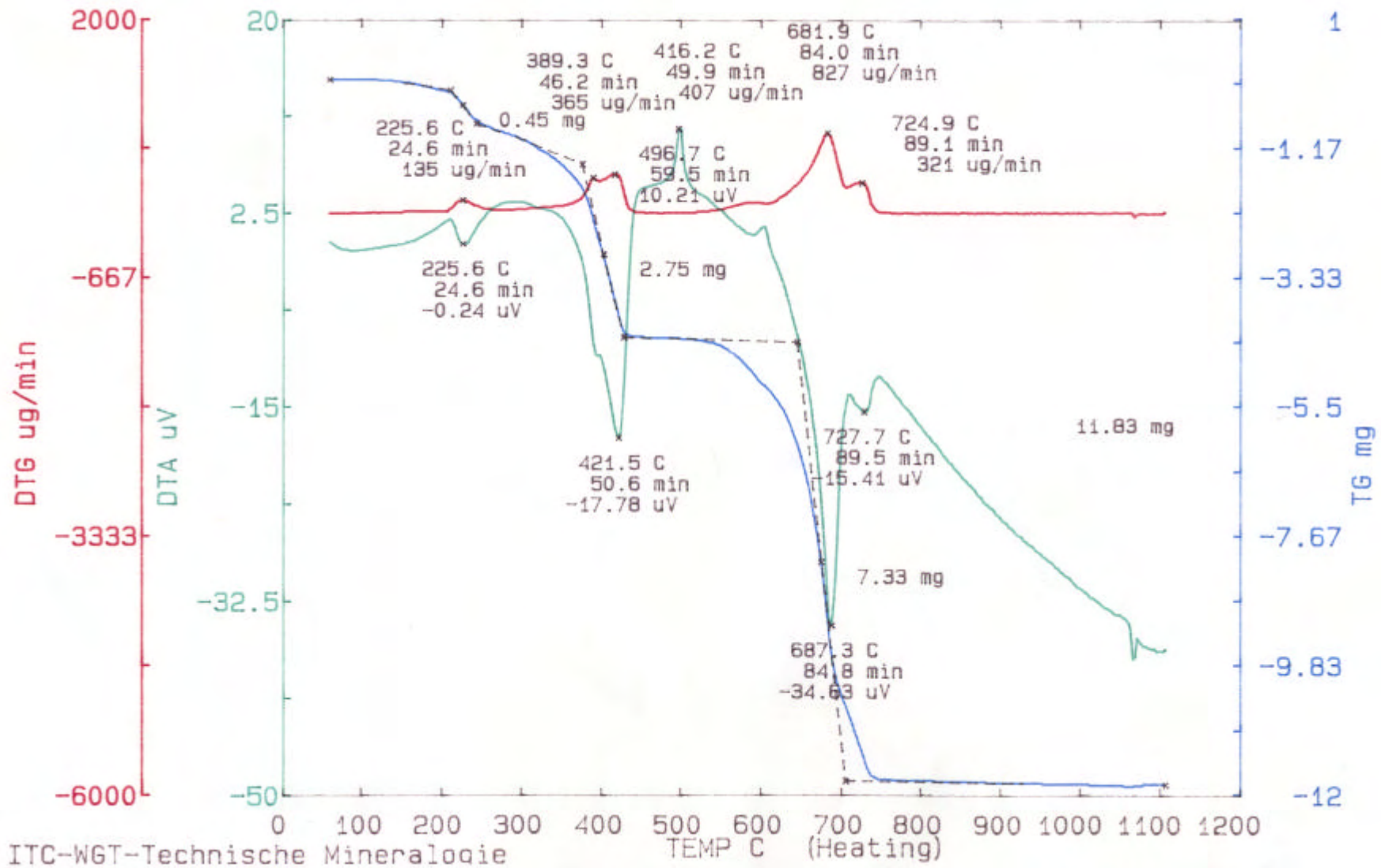
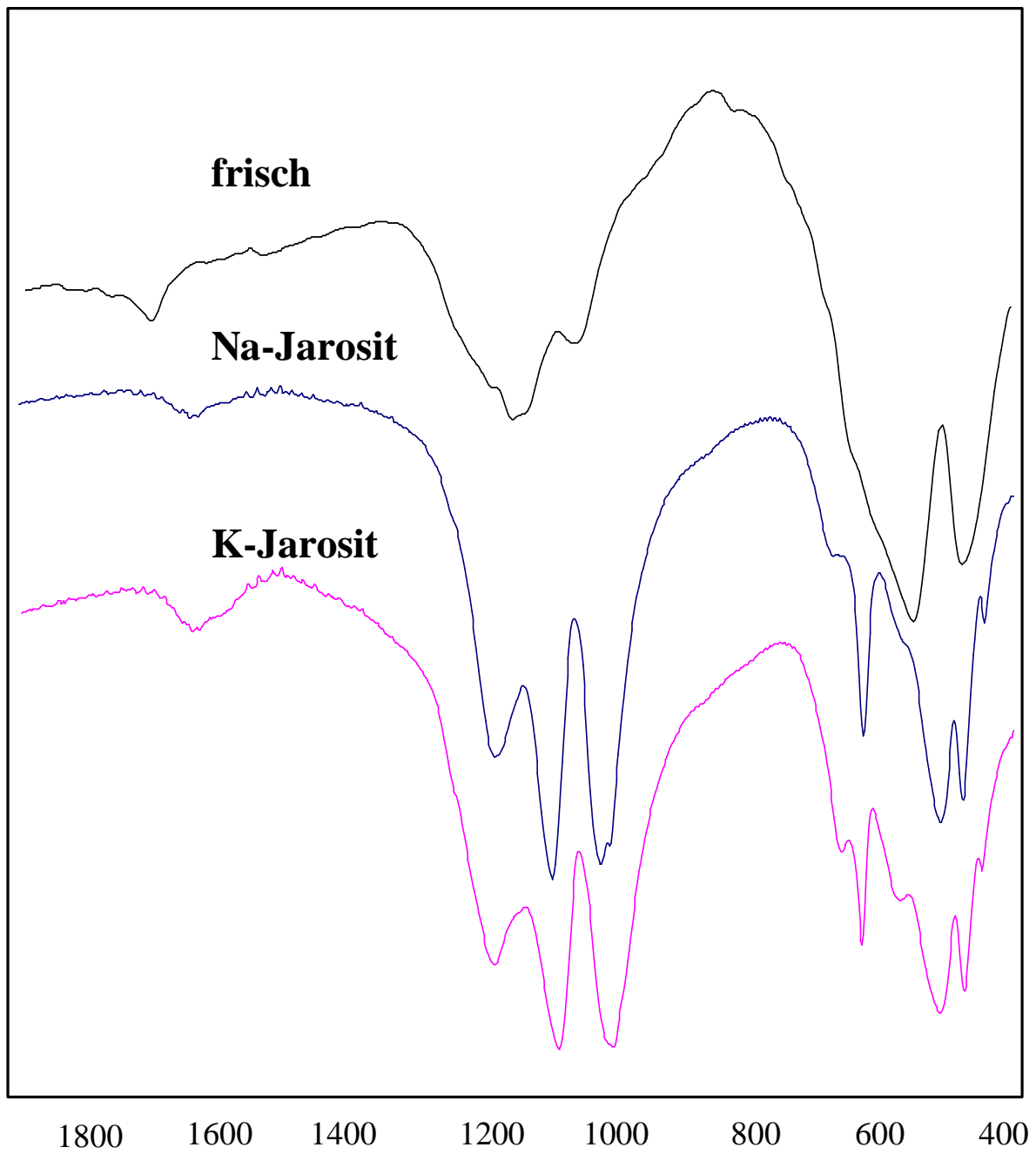


Abb. B.3.: DTA/TG Vergleichsmessung an synthetischem Jarosit [ ]

**Tab. A.4.:** Übersicht der Lage der IR-Banden und ihrer Zuordnung für frischen Abbrand und Elutionsrückstand

Abbrand frisch [cm <sup>-1</sup> ]	Elutionsrückstand frisch [cm <sup>-1</sup> ]	Schwingungsmoden
213	nicht gemessen	
328	nicht gemessen	
376	nicht gemessen	Quarz?
462 (Teil der breiten Bande bei ca. 470 cm <sup>-1</sup> )	462 (Teil der breiten Bande bei ca. 470 cm <sup>-1</sup> )	Quarz (E) 462 cm <sup>-1</sup>
ca. 470 (breite Bande)	ca. 470 (breite Bande)	Jt (O-H Librationen, ca. 447 cm <sup>-1</sup> )*, Quarz (E), 462 cm <sup>-1</sup> <b>Hämatit (E<sub>u</sub>) bei ca. 470 cm<sup>-1</sup>**</b> , Jt (Fe-O <sub>(OH)</sub> & Fe-O <sub>(2)</sub> Streckschw.), 475 cm <sup>-1</sup>
ca. 540 (breite Bande)	ca. 540 (breite Bande)	<b>Hämatit (E<sub>u</sub>) bei 540 cm<sup>-1</sup>**</b>
ca.600 (Schulter innerhalb einer breiten Bande)	--	Hämatit (Referenzspektrum), <b>Gips (A<sub>u</sub> + B<sub>u</sub>, n<sub>4</sub>(O-S-O Deformationsschw.)), 602 cm<sup>-1</sup>**</b>
ca. 629 sh	ca. 629 sh	Jt (O <sub>(2)</sub> -S-O <sub>(2)</sub> Deformationsschw.) 629 cm <sup>-1</sup> ,
ca. 665 sh	--	Gips (SO <sub>4</sub> v <sub>4</sub> ), 669/674 cm <sup>-1</sup> , ?Jt (O-S-O Deformationsschw.) 661 cm <sup>-1</sup> ?
697 sh	697 sh	Quarz (E) 697 cm <sup>-1</sup>
780 vw	780 vw	Quarz (A <sub>2</sub> ) 780 cm <sup>-1</sup>
798 vw	798 vw	Quarz (E) 798 cm <sup>-1</sup>
ca. 1020	ca. 1020	Gips (A <sub>u</sub> , v <sub>1</sub> ) 1000 cm <sup>-1</sup> , Jt (O-H Rotation) 1005 cm <sup>-1</sup> , Jt (antisymm. SO <sub>4</sub> Streckschw.) 1015 cm <sup>-1</sup>
1088	1088	Jt (antisymm. SO <sub>4</sub> Streckschw.) 1088 cm <sup>-1</sup> , Quarz (E) 1084 cm <sup>-1</sup>
1118	--	Gips (v <sub>3</sub> , B <sub>u</sub> )
1142	--	Gips (v <sub>3</sub> )
1172 vw	?1172 vw?	Quarz (E) 1172
ca. 1180	ca. 1180	Jt (S-O <sub>(1)</sub> Streckschw.) 1185
ca. 1625	ca. 1625 (vw)	H <sub>2</sub> O Deformationsschw., (Gips (δ <sub>H2O</sub> ) 1629; Jt)
ca. 1687	ca. 1687 (vw)	H <sub>2</sub> O Deformationsschw. (Gips (δ <sub>H2O</sub> ) 1690; Jt)
ca. 3386	ca. 3408 (sehr breit und weniger intensiv)	O-H Streckschw. (Jt 3387)
ca. 3415	ca. 3408 (sehr breit und weniger intensiv)	O-H Streckschw. (Gips 3408, v <sub>H2O</sub> **)
ca. 3511	--	O-H Streckschw. (Gips 3500, v <sub>H2O</sub> **)
ca. 3551	--	O-H Streckschw. (Gips 3555, v <sub>H2O</sub> **)

\* [110] \*\* [109] sh = Schulter vw = very weak

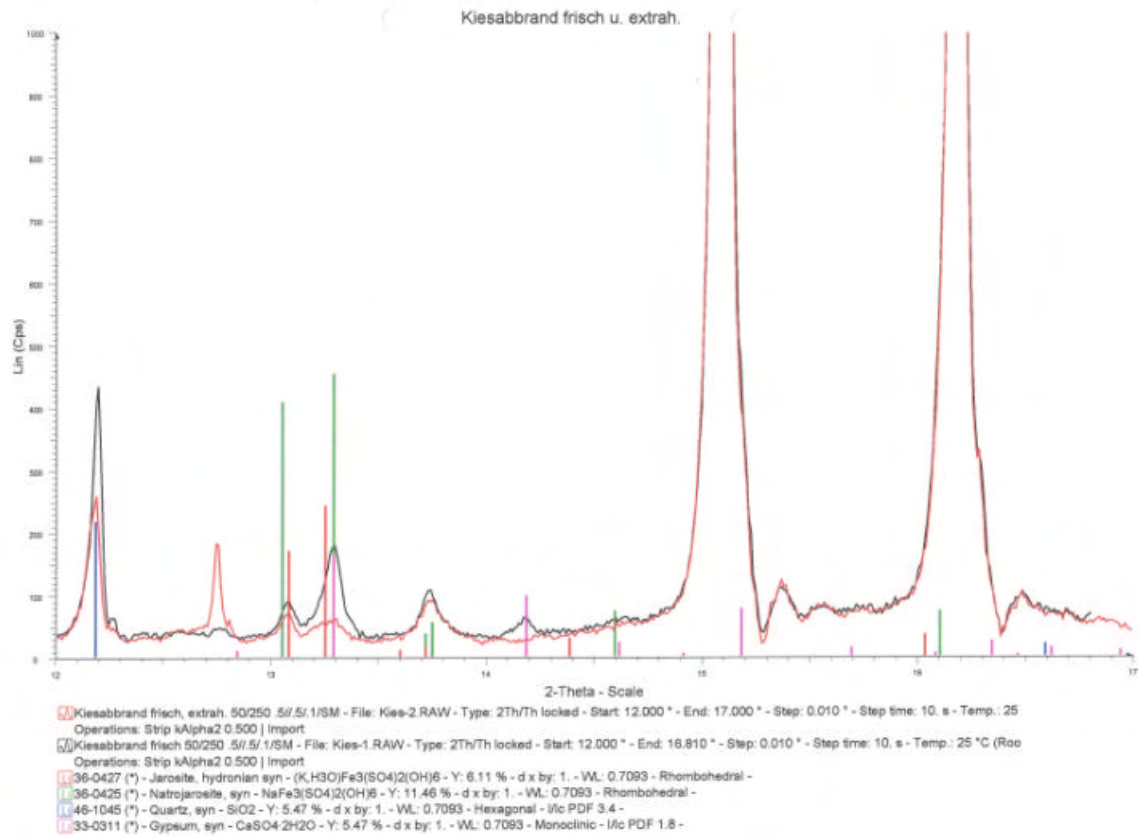


**Abb. B.4.:** IR-Spektrum von frischem Abbrand im Vergleich zu Jarosit und Natrojarosit

**Tab. B.5.:** Übersicht der Lage der IR-Banden und ihrer Zuordnung für 40a-Abbrand

Abbrand 40a [cm <sup>-1</sup> ]	Elutionsrückstand 40a [cm <sup>-1</sup> ]	Schwingungsmoden
sehr breite Bande bei ca. 450	sehr breite Bande bei ca. 450	?413 cm <sup>-1</sup> Gips** A <sub>g</sub> v <sub>2</sub> ?, ?415 Pyrit?, Jt (O-H Librationen, ca. 447 cm <sup>-1</sup> )*, <b>Quarz (E) 462** cm<sup>-1</sup>,</b> <b>Hämatit (E<sub>u</sub>) bei ca. 470 cm<sup>-1</sup>**,</b> Jt (Fe-O <sub>(OH)</sub> & Fe-O <sub>(2)</sub> Streckschw.*), 475 cm <sup>-1</sup>
sehr breite Bande bei ca. 550	sehr breite Bande bei ca. 550 (kleine Schulter der Gips-Schw. bei 602 cm <sup>-1</sup> ist nicht mehr da)	Jt (Fe-O <sub>(OH)</sub> & Fe-O <sub>(2)</sub> Streckschw.*), 511 cm <sup>-1</sup> , Quarz A <sub>2</sub> 512**, <b>Hämatit (E<sub>u</sub>) bei 540 cm<sup>-1</sup>**,</b> Jt O-H "bond rocking"*, 573, Hämatit (Referenzspektrum), Gips (A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> , v <sub>4</sub> (O-S-O Deformationsschw.)), 602 cm <sup>-1</sup> **, Jt (O <sub>(2)</sub> -S-O <sub>(2)</sub> Deformationsschw.*) 629 cm <sup>-1</sup>
ca. 661 sh	ca. 661	Jt (O-S-O Deformationsschw.*) 661 cm <sup>-1</sup>
ca. 670 sh	--	Gips (SO <sub>4</sub> v <sub>4</sub> ), 669/674 cm <sup>-1</sup> **
697 sh	697 sh	<b>Quarz (E) 697 cm<sup>-1</sup>**</b>
780 vw	780 vw	<b>Quarz (A<sub>2</sub>) 780 cm<sup>-1</sup>**</b>
798 vw	798 vw	<b>Quarz (E) 798 cm<sup>-1</sup>**</b>
ca. 1020	ca. 1020	Gips (A <sub>u</sub> , v <sub>1</sub> ) 1000 cm <sup>-1</sup> **, Jt (O-H Rotation) 1005 cm <sup>-1</sup> *, Jt (antisymmetrische SO <sub>4</sub> Streckschw.) 1015 cm <sup>-1</sup> *
1088	1088	Quarz (E) 1084 cm <sup>-1</sup> **, Jt (antisymmetrische SO <sub>4</sub> Streckschw.) 1088 cm <sup>-1</sup> *
1118	--	Gips (v <sub>3</sub> , B <sub>u</sub> ) ** 1118
1142	--	Gips (v <sub>3</sub> ) ** 1142
1150 vw		Quarz (A <sub>2</sub> **) 1150
1172 vw	1172	Quarz (E**) 1172
ca. 1180 sh. vw	ca. 1180 sh. vw	Jt (S-O <sub>(1)</sub> Streckschw.*) 1185
ca. 1625	ca. 1625 (breiter und schwächer, nur noch Jt)	H <sub>2</sub> O Deformationsschw. (Gips (δ <sub>H2O</sub> )* 1629; Jt)
ca. 1687	--	H <sub>2</sub> O Deformationsschw. ( <b>Gips (δ<sub>H2O</sub>)** 1690;</b> ?Jt?)
ca. 3400	ca. 3390 (sehr breit und weniger intensiv)	O-H Streckschw. (Jt 3387*), O-H Streckschw. (Gips 3408, v <sub>H2O</sub> **) )
ca. 3495 vw	--	O-H Streckschw. (Gips 3500, v <sub>H2O</sub> **) )
ca. 3550	--	O-H Streckschw. (Gips 3555, v <sub>H2O</sub> **) )

\* [110] \*\* [109] sh = Schulter vw = very weak



**Abb. B.5.:** XRD des frischen Abbrands und Vergleich zur Lage der Reflexe für Natro- und K-Jarosit

## Anhang C: Trennverfahren

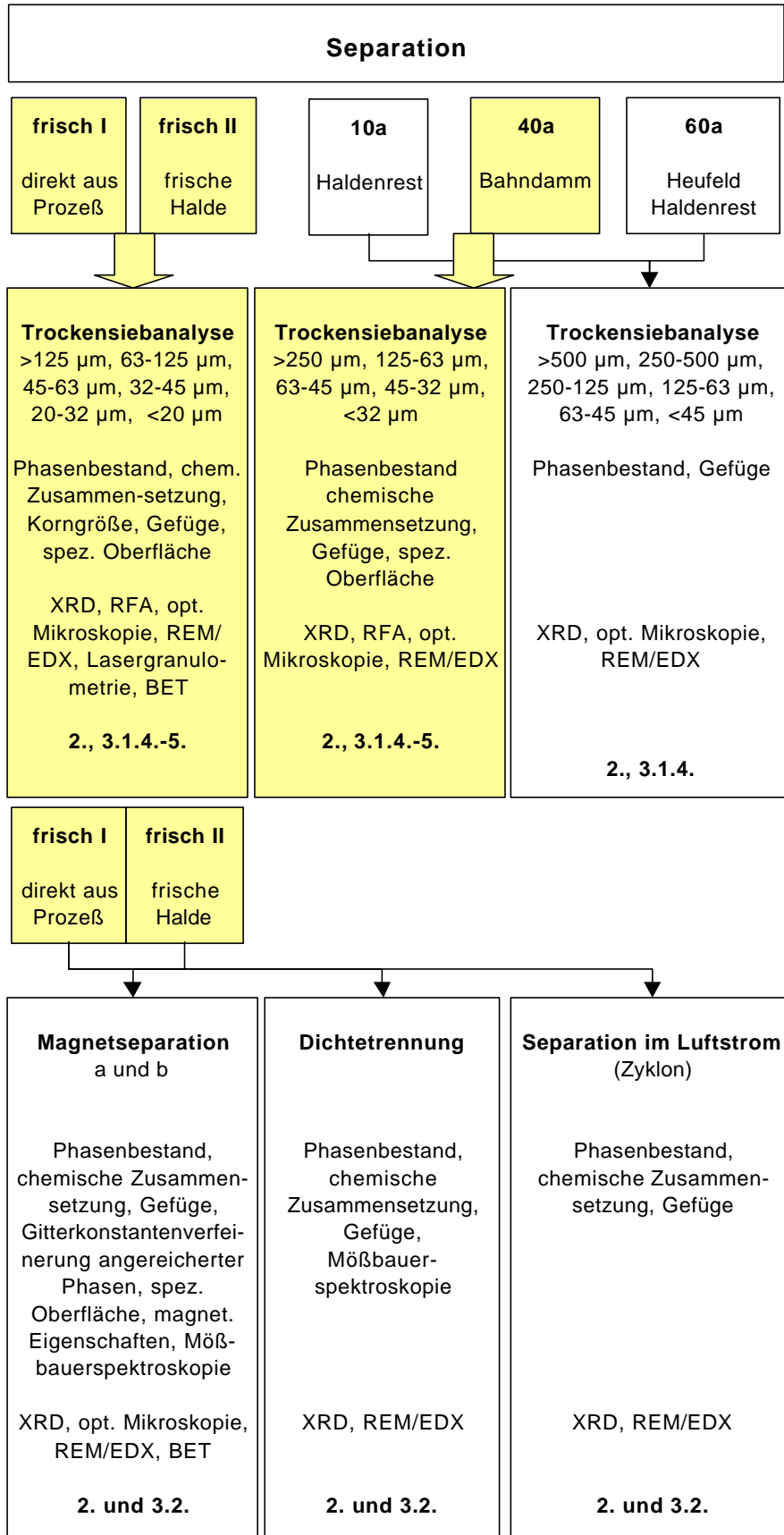


Abb. C.1.: Probenplan Separationsverfahren



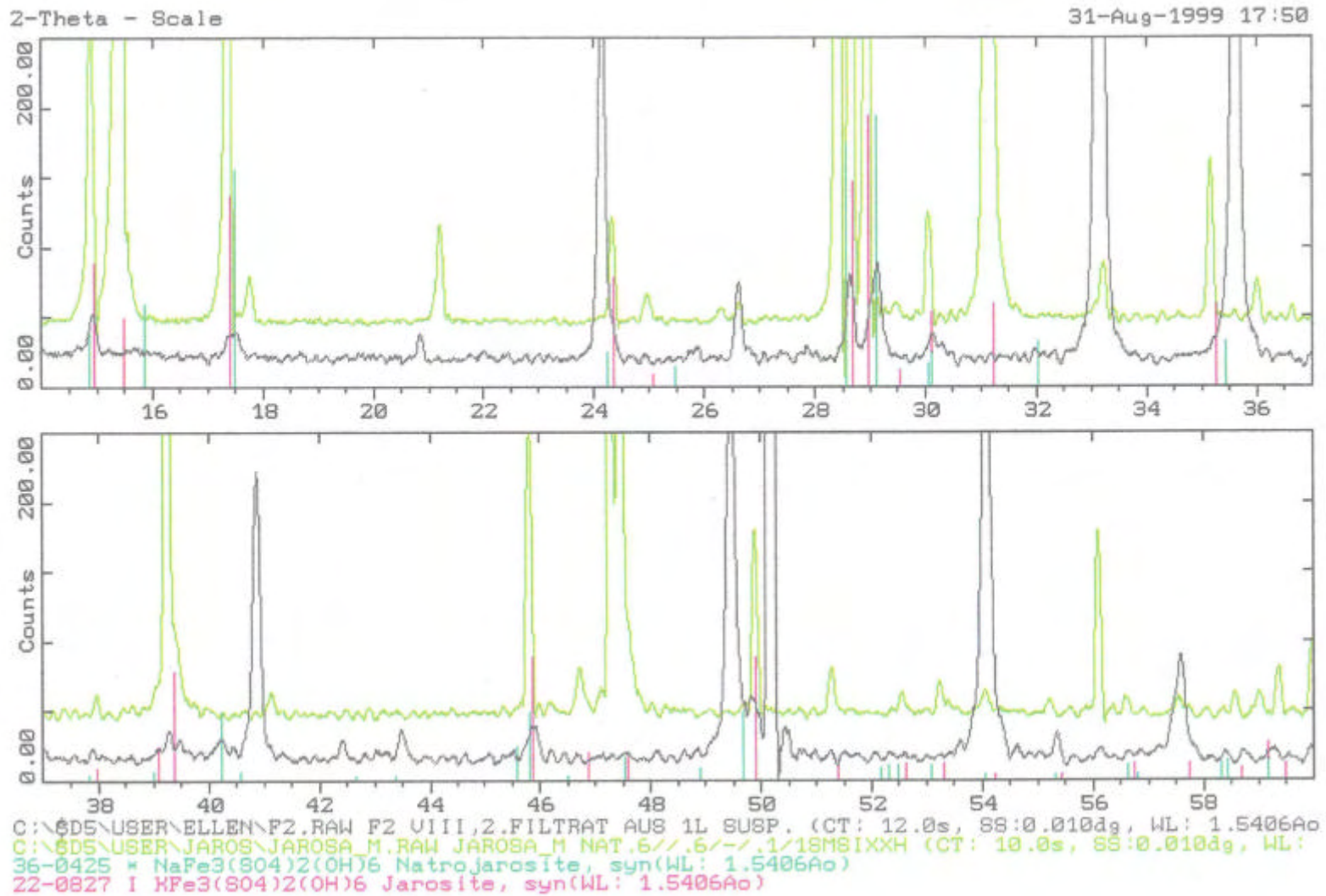


Abb. C.2.: Röntgenpulverdiffraktogramm der magnetisch abgetrennten, nicht magnetischen Fraktion nach 0.8 µm Filterung mit Anreicherung von Jarosit

**Tab. C.1.:** Gitterkonstantenverfeinerung des im frischen Abbrand enthaltenen Jarosits  
(trigonal, R-3m)

hkl	Intensität	2 Theta calc.	2 Theta obs.	Gitterkonstanten	error of fit
1 0 1	211.9	14.94	14.94	a = 7.3129 (12) c = 16.7609 (39) V = 776.26 (.22)	2.509
0 1 2	1000.0	17.54	17.54		
1 1 0	89.1	24.32	24.35		
0 2 1	970.7	28.67	28.67		
1 1 3	60.2	29.16	29.14		
2 0 2	101.1	30.14	30.15		
0 0 6	196.0	32.01	31.99		
2 0 5	24.3	39.10	39.11		
1 0 7	358.4	40.23	40.19		
0 3 3	375.6	45.92	45.90		
0 2 7	128.5	47.57	47.57		
0 0 9	69.0	48.86	48.85		
2 2 0	43.17	49.84	49.88		
2 0 8	55.6	52.32	52.36		
2 2 3	40.5	52.63	52.62		
3 1 2	27.0	53.24	53.27		
1 2 8	35.0	58.50	58.50		
0 4 2	64.4	59.35	59.31		
2 2 6	99.6	60.47	60.46		
0 2 10	248.0	62.66	62.88		
3 2 1	10.1	64.30	64.29		

## Anhang D: Elutionsverfahren

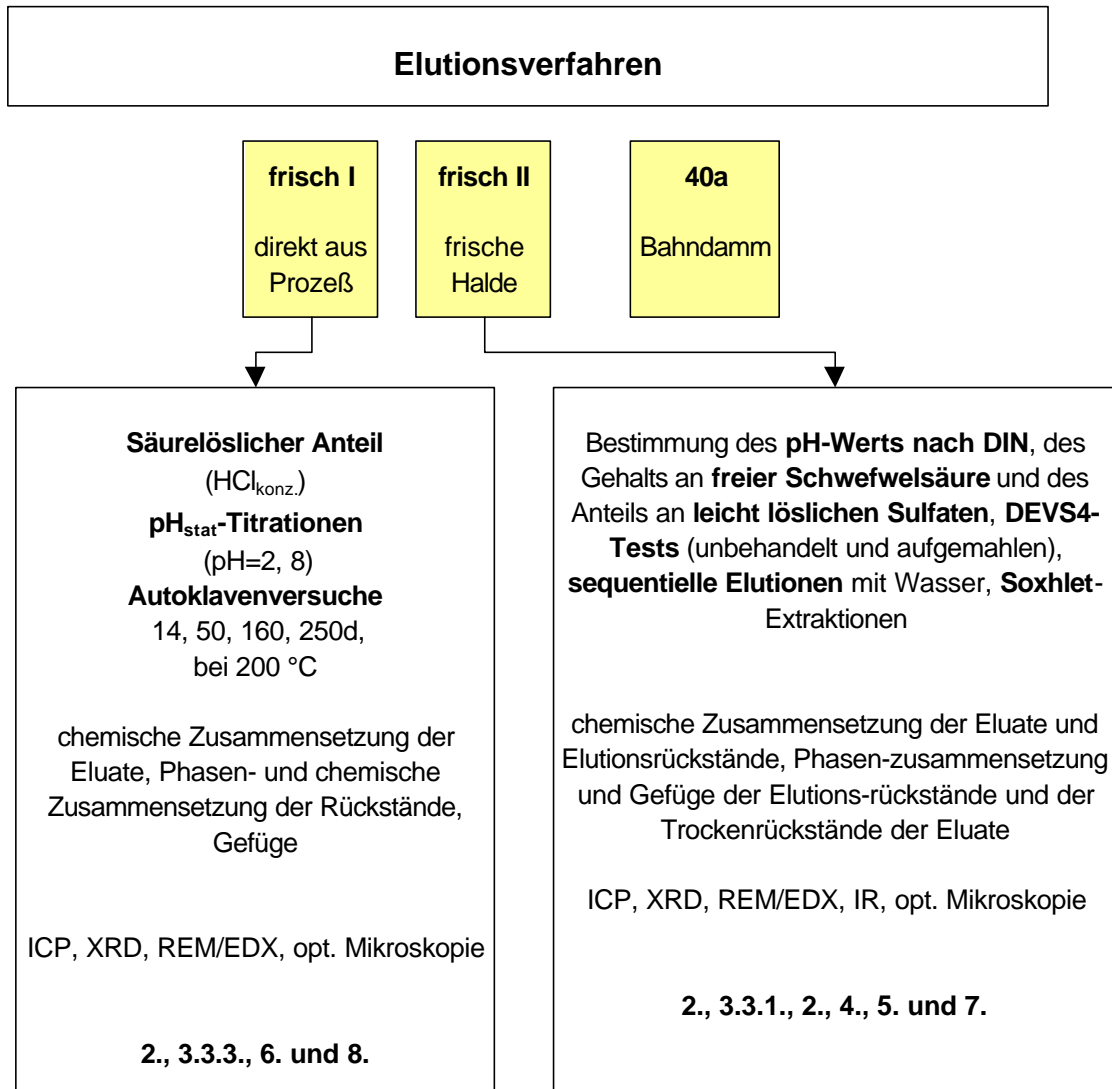


Abb.

**D.1.:** Probenplan Elutionsverfahren

**Tab. D.1.:** Konzentrationen der eluierten Elemente bezogen auf den Trockenrückstand der Eluate der Versuche zur Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten (Kap. 3.3.1.2.) (Tm frisch: 18.54 g/l, Tm 40a: 3.11 g/l)

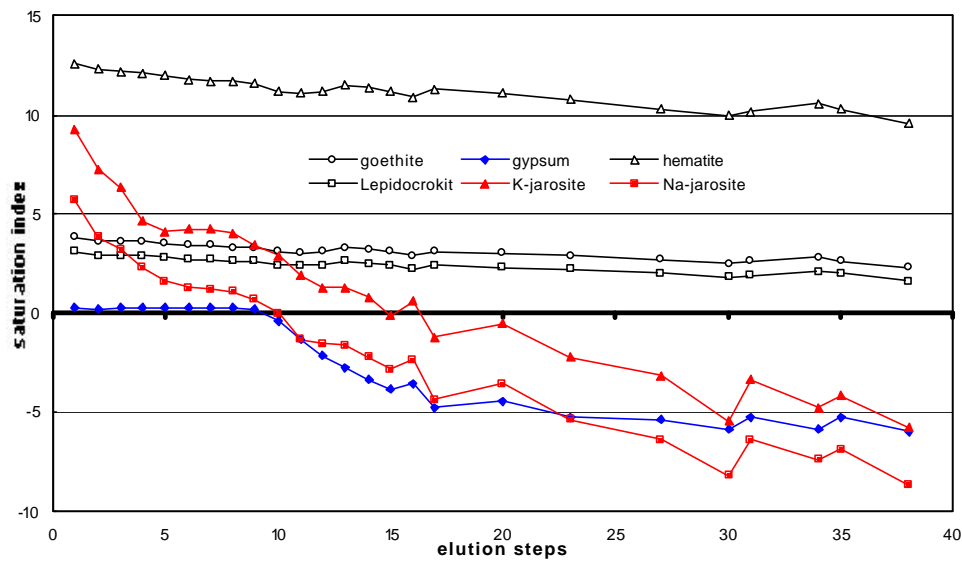
%	S	Zn	Co	Mn	Fe	Mg	Ca	Cu	Al
frisch	14.7	4.6	0.1	1.9	0.12	2.3	2.2	1.8	2.9
40a	15.6	1.0	0.004	0.1	0.004	0.75	15.1	0.2	0.45
Faktor	1	5	35	19	29	3	<b>7</b>	11	7

%	Na	K	Si	As	Pb	Cd	Ni
frisch	0.01	0.02	0.001	0.0006	0.0005	0.02	0.02
40a	0.07	0.03	0.07	0.002	0.002	0.003	0.002
Faktor	<b>7</b>	1.5	<b>70</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	7	10

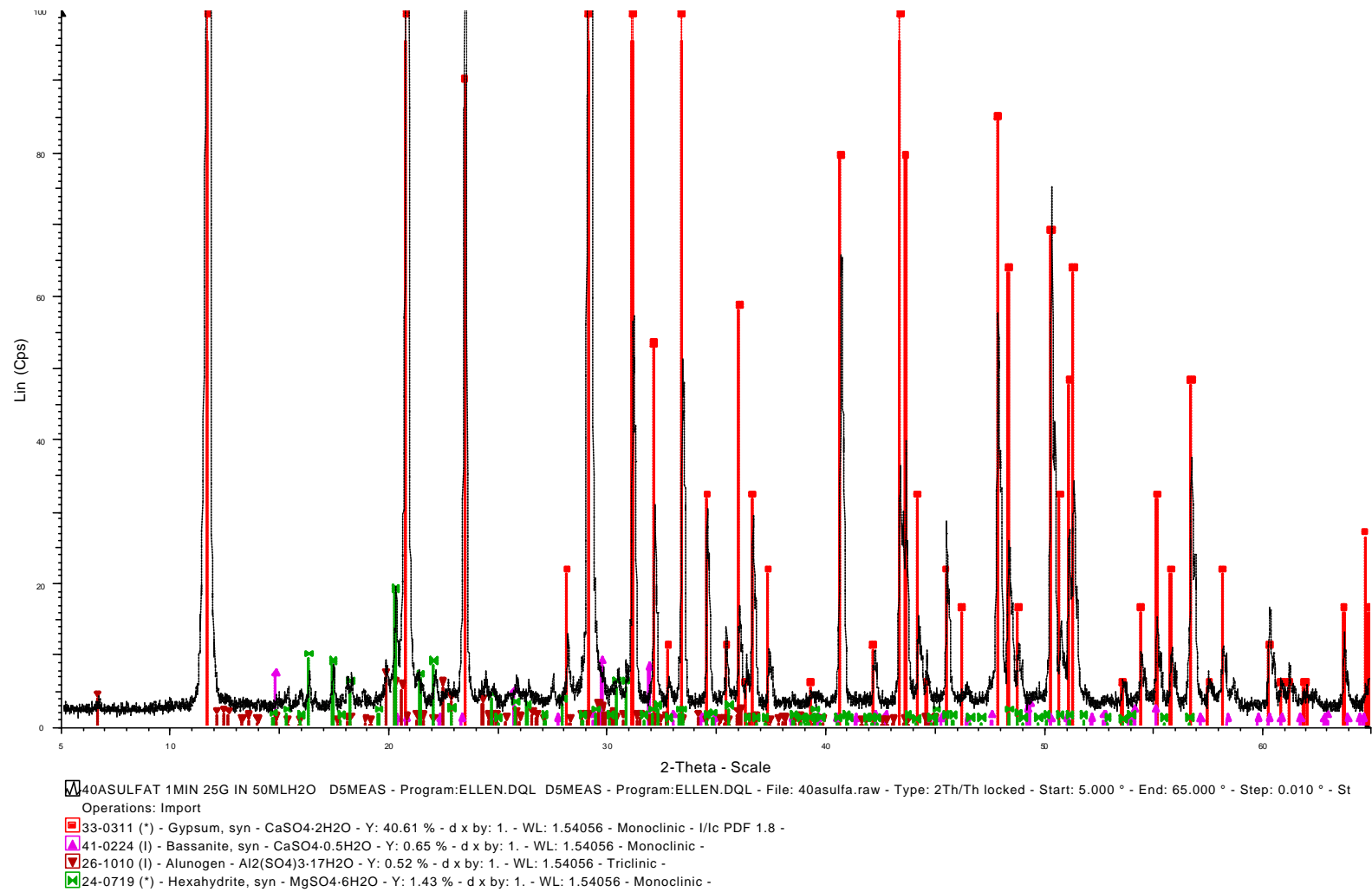
**Tab. D.2.:** Chemische Zusammensetzung des unlöslichen Rückstands des Versuchs zur Bestimmung des säurelöslichen Anteils (Differenz zu 100 % durch Sauerstoff)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
Gew. %	0.76	0.27	7.36	33.7	0.1 4	1.2	0.35	1.9	0.14	1.21	0.17	2.05	0.34	0.45

	Cr	Se	Pb	As	Cd	Sn	Tl	Hg	Co	Ni
Gew. %	0.07	0.02	0.04	< 0.002	< 0.001	< 0.005	< 0.001	< 0.002	< 0.001	< 0.02

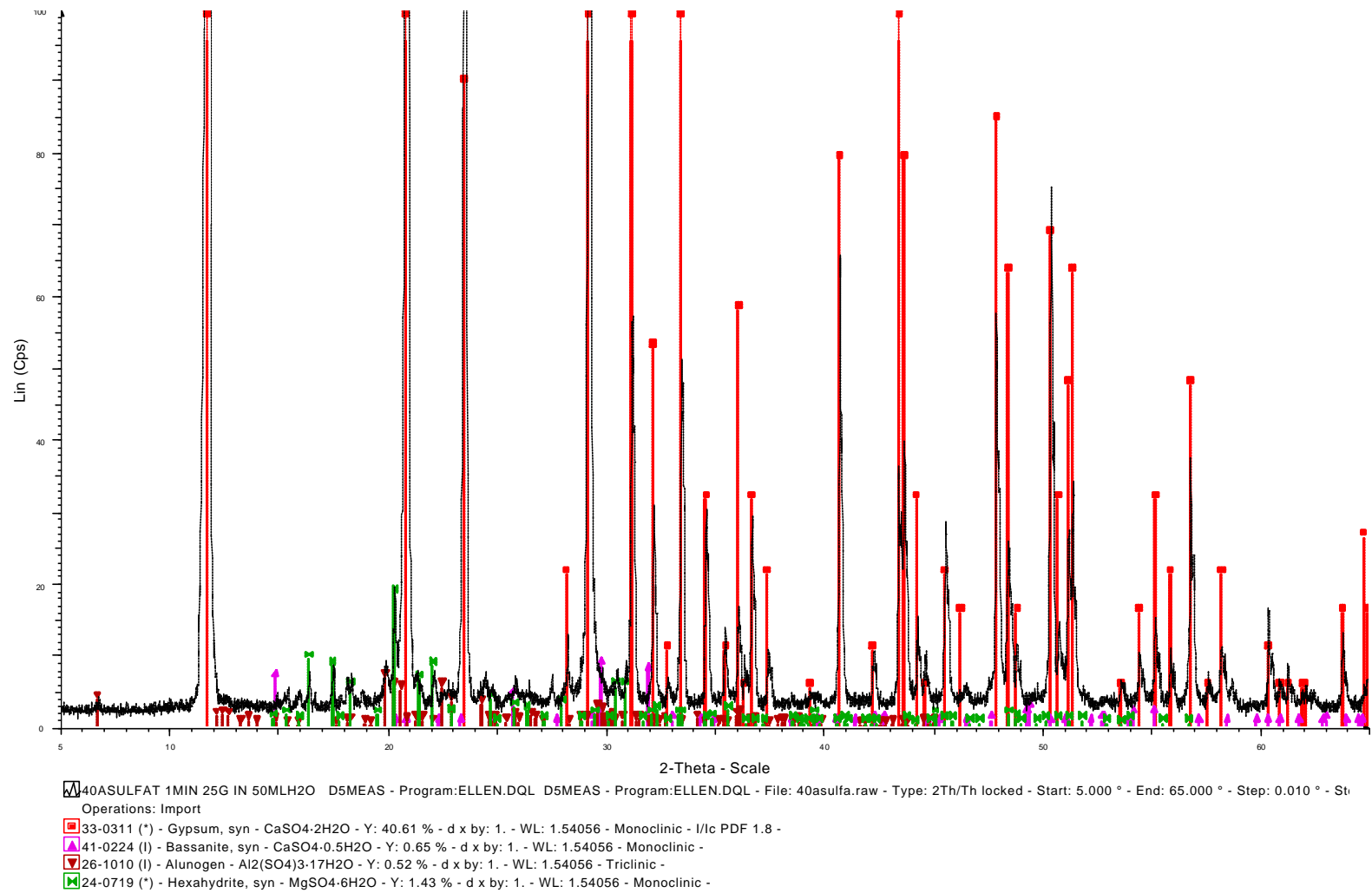


**Abb. D.4.:** Darstellung der Sättigungskonzentrationen im Verlauf der sequentiellen Elution von frischem Abbrand (Phreeq-C, Minteq)



Trockenrückstände Versuch: leicht lösliche Sulfate aus 40a

**Abb. D.2.:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des Eluats des Versuchs zur Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten für frischen Abbrand



Trockenrückstände Versuch: leicht lösliche Sulfate aus 40a

**Abb. D.3.:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des Eluats des Versuchs zur Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten für 40 Jahre abgelagerten Abbrand

**Tab. D.3.1.:** Chemische Zusammensetzung der Eluate der sequentiellen Elution A von frischem Abbrand mit deionisiertem Wasser (1-38 Elutionsschritte)

	S	Fe	Al	Zn	Si	Mn	Mg	Ca	Cu	Na	As	Se	K	Pb	Cr	Ni	Co	Cd
1	2224	18	588	472	0.70	322	288	451	573	0.65	0.22	0.06	0.18	0.08	0.23	6.3	38	0.33
2	802	3.8	118	94	0.59	80	59	540	117	0.39	0.08	0.08	0.06	0.02	< NWG	1.4	8.1	0.09
3	555	1.2	30	21	0.52	17.5	13	585	25	0.51	0.08	0.07	0.14	0.01		0.30	1.8	0.03
4	486	0.61	14	6.1	1.19	6.1	3.4	606	7.5	0.31	0.09	0.06	0.04	< NWG		0.10	0.42	0.02
5	478	0.66	6.6	1.8	0.72	1.7	0.9	635	2.4	0.29	0.08	0.05	0.06			0.05	0.12	< NWG
6	481	0.26	4.3	0.97	0.71	0.97	0.53	643	1.35	0.31	0.04	0.03	0.07			0.05	0.06	
7	484	0.23	3.5	0.83	1.17	1	0.36	642	0.94	0.36	0.07	0.05	0.08			0.02	0.03	
8	473	0.28	2.9	0.69	1.02	0.86	0.28	621	0.66	0.37	0.06	0.06	0.12			0.03	0.01	
9	468	0.15	1.9	0.284	0.39	0.37	0.13	629	0.36	n.b.	0.06	0.05	0.11			0.005	0.008	
10	148	0.10	0.78	0.159	0.28	0.21	0.07	195	0.20	0.41	0.05	0.03	0.11			0.005	0.005	
11	35.9	0.07	0.34	0.1	0.21	0.11	0.05	46	0.08	0.20	0.05	0.05	0.13			0.005	< NWG	
12	14.0	0.09	0.479	0.218	0.62	0.31	0.10	15	0.13	0.24	0.03	0.05	0.03			< NWG		
13	7.6	0.12	0.656	0.293	0.65	0.41	0.13	5.9	0.18	0.30	0.04	0.04	0.05					
14	4.0	0.10	0.454	0.127	0.27	0.14	0.05	2.0	0.10	0.31	0.04	0.05	0.13					
15	3.2	0.10	0.431	0.104	0.27	0.09	0.04	1.0	0.09	0.13	0.05	0.00	0.04					
16	5.2	0.10	0.784	0.393	1.82	1.49	0.21	1.3	0.20	0.30	0.04	0.04	0.06					
17	4.5	0.11	0.663	0.369	1.16	1.23	0.17	0.90	0.20	0.24	0.04	0.03	0.12					
18	2.8	0.09	0.382	0.131	0.39	0.36	0.06	0.41	0.09	0.13	0.04	0.04	0.05					
19	2.0	0.06	0.248	0.063	0.20	0.12	0.02	0.23	0.06	0.11	0.04	0.05	0.06					
20	2.3	0.06	0.297	0.117	0.68	0.34	0.06	0.37	0.08	0.23	0.03	0.04	0.11					
21	1.6	0.05	0.155	0.061	0.25	0.12	0.02	0.20	0.04	0.08	0.04	0.03	0.05					
22	1.4	0.04	0.098	0.052	0.20	0.07	0.02	0.19	0.03	0.10	0.04	0.05	0.06					
23	1.2	0.03	0.047	0.039	0.17	0.05	0.02	0.14	0.01	0.09	0.04	0.04	0.05					
24	1.0	0.02	0.019	0.023	0.16	0.03	0.01	0.15	0.01	0.17	0.04	-0.01	0.05					

25	1.5	0.03	0.047	0.062	0.65	0.21	0.04	0.22	0.03	0.18	0.05	0.04	0.06					
26	1.2	0.02	0.027	0.04	0.24	0.07	0.02	0.15	0.02	0.16	0.02	0.05	0.06					
27	0.97	0.02	0.015	0.029	0.16	0.03	0.01	0.12	0.01	0.15	0.01	0.03	0.06					
28	0.85	0.02	0.015	0.018	0.13	0.02	0.01	0.09	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02					
29	0.80	0.01	0.019	0.017	0.15	0.02	0.01	0.11	0.01	0.15	0.04	0.03	0.05					
30	0.71	0.01	0.01	0.019	0.13	0.01	0.01	0.11	0.01	0.14	0.01	0.05	0.06					
31	1.04	0.01	0.017	0.03	0.59	0.11	0.03	0.14	0.01	0.16	0.04	0.07	0.05					
32	0.86	0.01	0.011	0.014	0.23	0.03	0.01	0.07	0.01	0.18	0.04	0.04	0.08					
33	0.65	0.01	0.02	0.018	0.14	0.03	0.01	0.06	0.01	0.18	0.05	0.02	0.11					
34	0.68	0.01	0.011	0.012	0.15	0.02	0.01	0.05	0.01	0.05	0.03	0.02	0.05					
35	0.90	0.02	0.031	0.031	0.56	0.112	0.025	0.13	0.01	0.11	0.00	0.03	0.06					
36	0.70	0.012	0.011	0.02	0.20	0.036	0.009	0.17	0.01	0.12	0.04	0.02	0.06					
37	0.60	0.008	0.01	0.012	0.13	0.018	0.006	0.07	0.01	0.13	0.02	0.04	0.06					
38	0.58	0.006	0.01	0.010	0.16	0.016	0.006	0.06	0.003	0.11	0.02	0.04	0.08					
0	0.10	0.005	0.01	0.001	0.07	0.002	0.004	0.02	0.001	n.b.	0.02	0.02	<0.02					
0	0.13	0.005	0.01	0.002	0.11	0.001	0.002	0.02	0.001	n.b.	0.02	0.02	<0.02					

NWG = Nachweisgrenze; n.b. = nicht bestimmt, 0 = Blindmessung mit deionisiertem Wasser (Abkürzungen gelten für die folgenden Tabellen C.3.2.-3.)



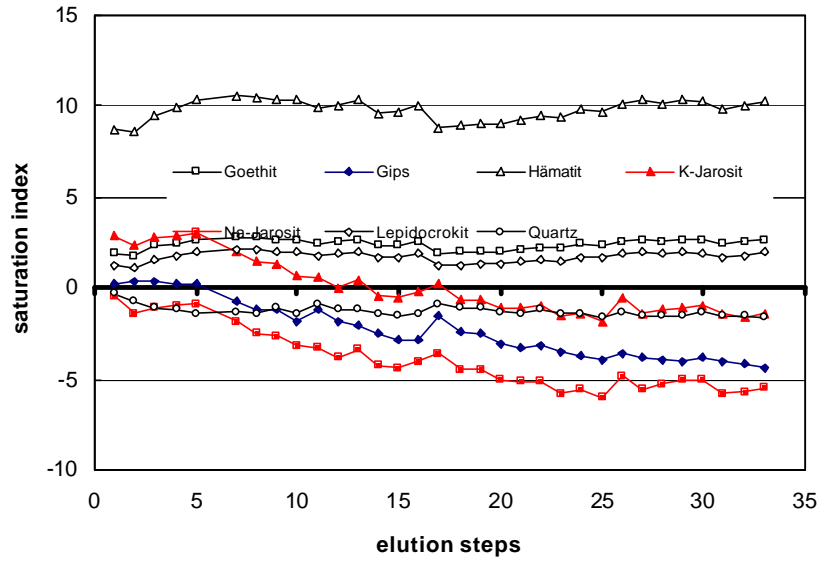
**Tab. D.3.2.:** Chemische Zusammensetzung der Eluate der sequentiellen Elution B von frischem Abbrand mit deionisiertem Wasser (1-38 Elutionsschritte)

	S	Fe	Al	Ca	Si	Mn	Zn	Cu	Mg	As	Ni	Co	Cr	Cd
1	2901	16	571	645	0.03	403	n.b.	582	378	0.248	8.3	63	0.233	0.305
2	1199	3.4	131	786	0.03	80	n.b.	126	85	0.084	1.94	13	0.043	0.074
3	780	1.01	36	861	0.03	18	31	29	19	0.067	0.44	2.8	0.016	0.022
4	667	0.51	16	923	0.09	n.b.	9.0	9.0	4.7	0.064	0.12	0.70	0.008	0.014
5	646	0.27	6.3	869	0.04	1.63	2.1	2.4	1.05	0.08	0.03	0.15	0.005	0.005
6	542	0.20	3.9	665	0.38	0.75	0.71	1.19	0.28	0.058	0.01	0.03	<NWG	<NWG
7	543	0.20	4.0	698	1.04	1.30	1.01	1.10	0.35	0.052	0.01	0.02		
8	518	0.13	2.4	662	0.41	0.43	0.35	0.51	0.13	0.07	0.00	0.01		
9	517	0.11	1.76	651	0.30	0.28	0.21	0.32	0.09	0.055	0.01	0.00		
10	165	0.08	0.74	217	0.24	0.18	0.14	0.19	0.08	0.028	0.01	0.00		
11	46	0.12	0.93	56	0.98	0.67	0.46	0.30	0.20	0.059	0.01	0.01		
12	13	0.10	0.48	13	0.35	0.20	0.18	0.13	0.07	0.037	<NWG	0.01		
13	5.9	0.11	0.44	4.6	0.22	0.10	0.11	0.10	0.04	<NWG		<NWG		
14	4.0	0.10	0.47	2.0	0.26	0.11	0.11	0.10	0.05					
15	8.1	0.21	1.36	2.5	0.87	1.20	0.81	0.41	0.39					
16	2.7	0.09	0.43	0.37	0.29	0.10	0.10	0.08	0.04					
17	4.1	0.13	0.71	0.85	0.68	0.29	0.24	0.17	0.11					
18	2.2	0.07	0.29	0.21	0.19	0.04	0.06	0.06	0.02					
19	2.6	0.07	0.37	0.37	0.68	0.14	0.12	0.09	0.06					
20	1.85	0.05	0.25	0.24	0.26	0.05	0.07	0.05	0.03					
21	1.42	0.04	0.11	0.16	0.16	0.03	0.05	0.03	0.02					
22	1.32	0.06	0.08	0.15	0.18	0.02	0.05	0.02	0.02					
23	1.24	0.02	0.02	0.13	0.15	0.01	0.03	0.01	0.01					
24	1.07	0.02	0.02	0.11	0.17	0.01	0.03	0.02	0.01					
25	1.51	0.03	0.05	0.26	0.68	0.10	0.08	0.04	0.05					
26	1.19	0.02	0.02	0.18	0.24	0.03	0.04	0.02	0.02					
27	1.15	0.02	0.02	0.16	0.02	0.01	0.03		0.02					
28	1.10	0.02	0.02	0.14	0.02	0.01	0.03		0.01					
29	0.95	0.01	0.01	0.16	0.01	0.01	0.02		0.01					
30	0.83	0.01	0.01	0.15	0.01	0.01	0.02		0.01					
31	1.37	0.01	0.02	0.22	0.06	0.04	0.04		0.03					
32	1.01	0.01	0.03	0.21	0.02	0.02	0.04		0.02					
33	0.85	0.02	0.01	0.39	0.01	0.01	0.02		0.02					
34	1.00	0.01	0.01	0.17	0.02	0.01	0.02		0.02					
35	1.14	0.02	0.02	0.20	0.06	0.05	0.05		0.04					
36	0.88	0.01	0.02	0.16	0.02	0.02	0.03		0.03					
37	0.76	0.01	0.01	0.09	0.01	0.01	0.02		0.01					
38	0.73	0.02	0.01	0.08	0.02	0.01	0.02		0.01					
0	0.09	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00		0.01					

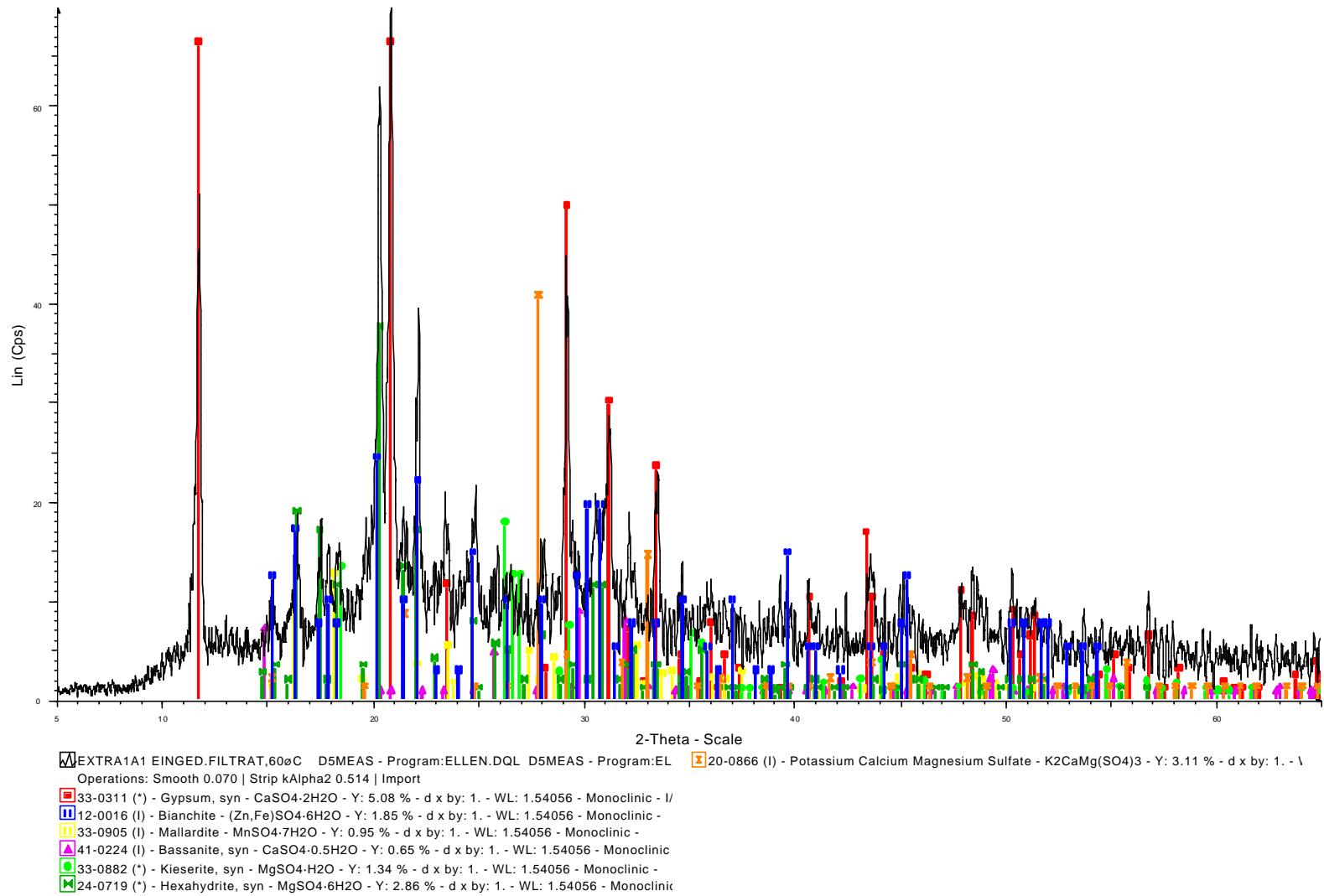
**Tab. D.3.3.:** Chemische Zusammensetzung der Eluate der sequentiellen Elutionen von 40a-Abbrand mit deionisiertem Wasser (1-33 Elutionsschritte)

	S	Fe	Al	Si	Mn	Zn	Cu	Mg	Ca	Na	K	Pb	Cd	Cr	As	Ni	Co
1	577	0.19	19	3.7	3.1	15.7	7.3	24	634	1.50	1.05	0.26	0.134	0.004	0.021	0.062	0.107
2	562	0.09	6.8	1.31	0.72	4.0	2.6	5.2	670	0.49	0.99	0.26	0.070	0.004	0.007	0.021	0.033
3	539	0.06	3.1	0.71	0.22	1.28	1.27	1.36	653	0.31	0.88	0.23	0.056	0.004	0.024	0.007	0.017
4	537	0.05	1.53	0.49	0.09	0.54	0.71	0.42	556	0.25	0.73	0.19	0.045	0.004	0.023	0.003	0.009
5	466	0.05	0.77	0.28	0.04	0.27	0.41	0.16	501	0.22	0.62	0.16	0.044	0.002	0.000	0.003	0.004
6	253	0.04	0.49	0.90	0.05	0.28	0.42	0.13	267	0.29	0.85	0.16	0.039	0.001	0.026	0.003	0.006
7	95	0.03	0.14	0.38	0.02	0.16	0.27	0.06	97	0.25	0.66	0.11	0.019	0.006	0.053	0.003	0.005
8	55	0.03	0.08	0.32	0.02	0.12	0.24	0.04	53	0.24	0.78	0.09	0.013	0.000	0.010	0.003	0.007
9	54	0.02	0.09	0.72	0.02	0.18	0.30	0.06	52	0.30	1.01	0.09	0.013	0.002	0.006	0.003	0.007
10	23	0.02	0.04	0.31	0.01	0.09	0.19	0.03	21	0.33	0.84	0.08	0.007	0.001	0.039	0.005	0.005
11	51	0.01	0.08	0.97	0.02	0.17	0.37	0.06	48	n.b.	n.b.	n.b.	0.012	0.006	0.030	0.005	0.005
12	22	0.01	0.03	0.56	0.01	0.11	0.27	0.03	20	n.b.	n.b.	n.b.	0.005	0.004	0.009	0.002	0.006
13	19	0.02	0.04	0.55	0.01	0.13	0.32	0.04	16	n.b.	n.b.	n.b.	0.005	0.002	0.014	0.004	0.005
14	10	0.02	0.02	0.28	0.01	0.08	0.21	0.02	7.6	n.b.	n.b.	n.b.	0.004	0.001	0.016	0.006	0.006
15	7.7	0.02	0.02	0.24	0.01	0.07	0.19	0.02	5.3	n.b.	n.b.	n.b.	0.001	0.002	0.009	0.003	0.004
16	7.0	0.02	0.02	0.28	0.01	0.11	0.28	0.03	5.7	n.b.	n.b.	n.b.	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
17	32	0.02	0.18	1.18	0.05	0.51	0.55	0.16	35	n.b.	n.b.	n.b.					
18	12	0.02	0.06	0.74	0.02	0.19	0.64	0.06	10	n.b.	n.b.	n.b.					
19	9.4	0.02	0.04	0.68	0.02	0.17	0.63	0.06	7.2	n.b.	n.b.	n.b.					
20	6.1	0.01	0.03	0.37	0.01	0.11	0.40	0.04	3.5	n.b.	n.b.	n.b.					
21	4.9	0.02	0.01	0.31	0.01	0.08	0.29	0.03	2.3	0.13	0.62	0.09					
22	5.6	0.01	0.03	0.49	0.01	0.16	0.52	0.04	3.0	0.16	0.95	0.20					
23	4.3	0.01	0.02	0.29	0.01	0.09	0.33	0.03	1.67	0.11	0.67	0.15					
24	3.7	0.02	0.02	0.28	0.01	0.08	0.30	0.03	1.25	0.10	0.57	0.16					
25	3.2	0.01	n.b.	0.20	0.01	0.06	0.22	0.02	0.88	0.10	0.51	0.10					
26	4.3	0.02	0.02	0.41	0.01	0.12	0.35	0.03	1.30	0.20	1.74	0.13					
27	3.4	0.01	0.02	0.25	0.01	0.09	0.28	0.03	0.92	0.12	0.67	0.14					
28	3.3	0.02	0.02	0.26	0.01	0.08	0.26	0.03	0.79	0.14	0.61	0.13					
29	3.0	0.02	0.03	0.23	0.01	0.07	0.22	0.03	0.66	0.21	0.61	0.12					
30	3.8	0.02	0.02	0.40	0.01	0.13	0.44	0.04	0.97	0.24	1.01	0.27					
31	3.2	0.01	0.01	0.26	0.009	0.09	0.29	0.03	0.62	0.14	1.11	0.17					
32	2.9	0.01	0.02	0.25	0.007	0.08	0.28	0.03	0.50	0.12	0.56	0.19					
33	2.6	0.02	0.02	0.19	0.006	0.06	0.17	0.02	0.37	0.12	0.51	0.09					
C1	577	0.24	13.5	2.0	2.8	13.8	5.6	20	477				0.133	0.003	0.027	0.067	0.102
C2	576	0.12	6.9	2.4	0.77	4.4	2.7	5.9	591				0.078	0.003	0.002	0.023	0.038
E1	658	0.31	12.9	1.48	3.1	15.8	6.3	24	505				0.152	0.006	0.038	0.073	0.105
E2	528	0.09	4.2	1.77	0.56	3.2	1.73	3.8	366				0.058	0.006	0.028	0.019	0.028

C und D= Wiederholungsmessungen

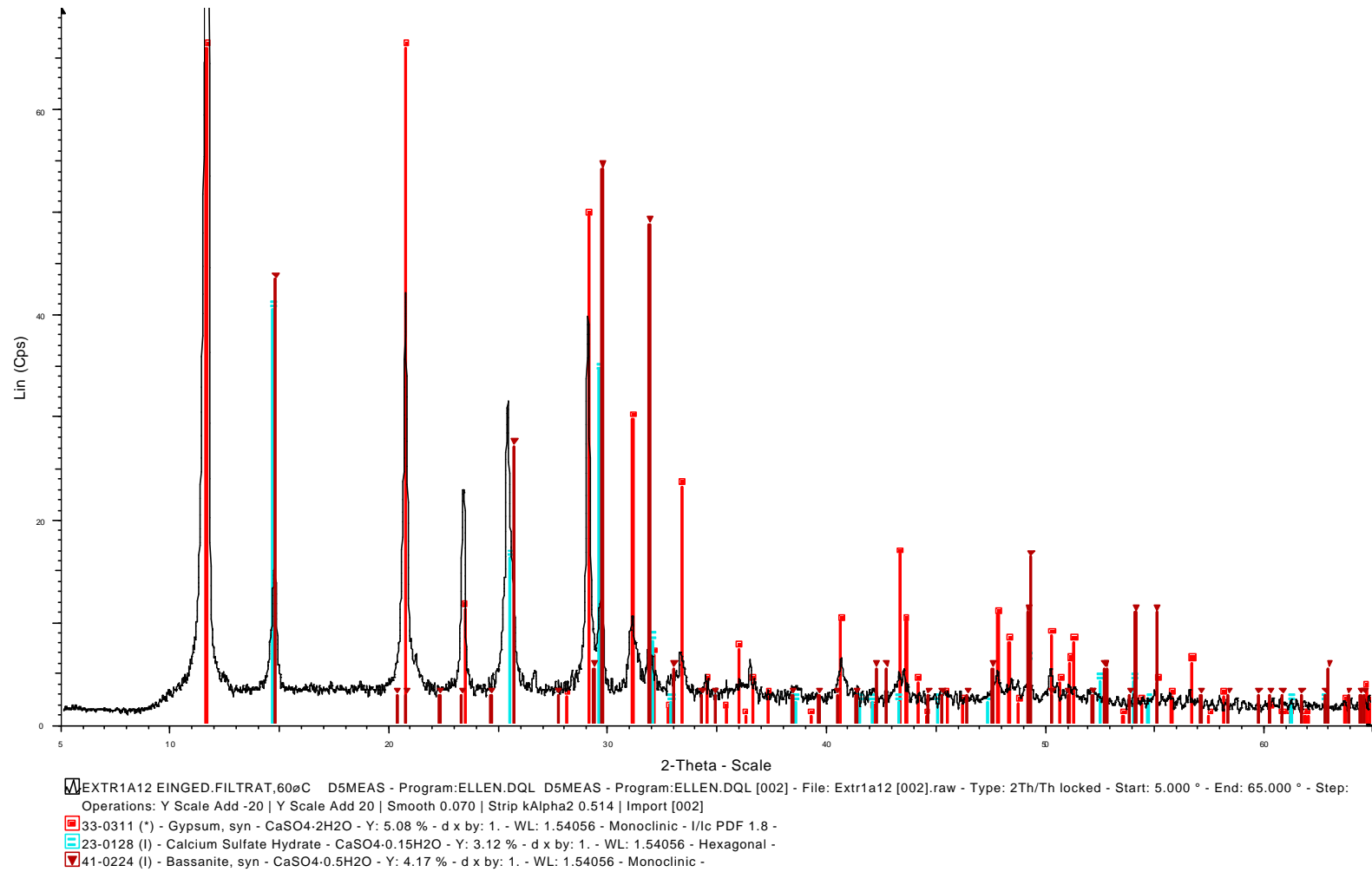


**Abb. D.5.:** Darstellung der Sättigungskonzentrationen im Verlauf der sequentiellen Elution von 40a-Abbrand (Phreeq-C, Minteq)



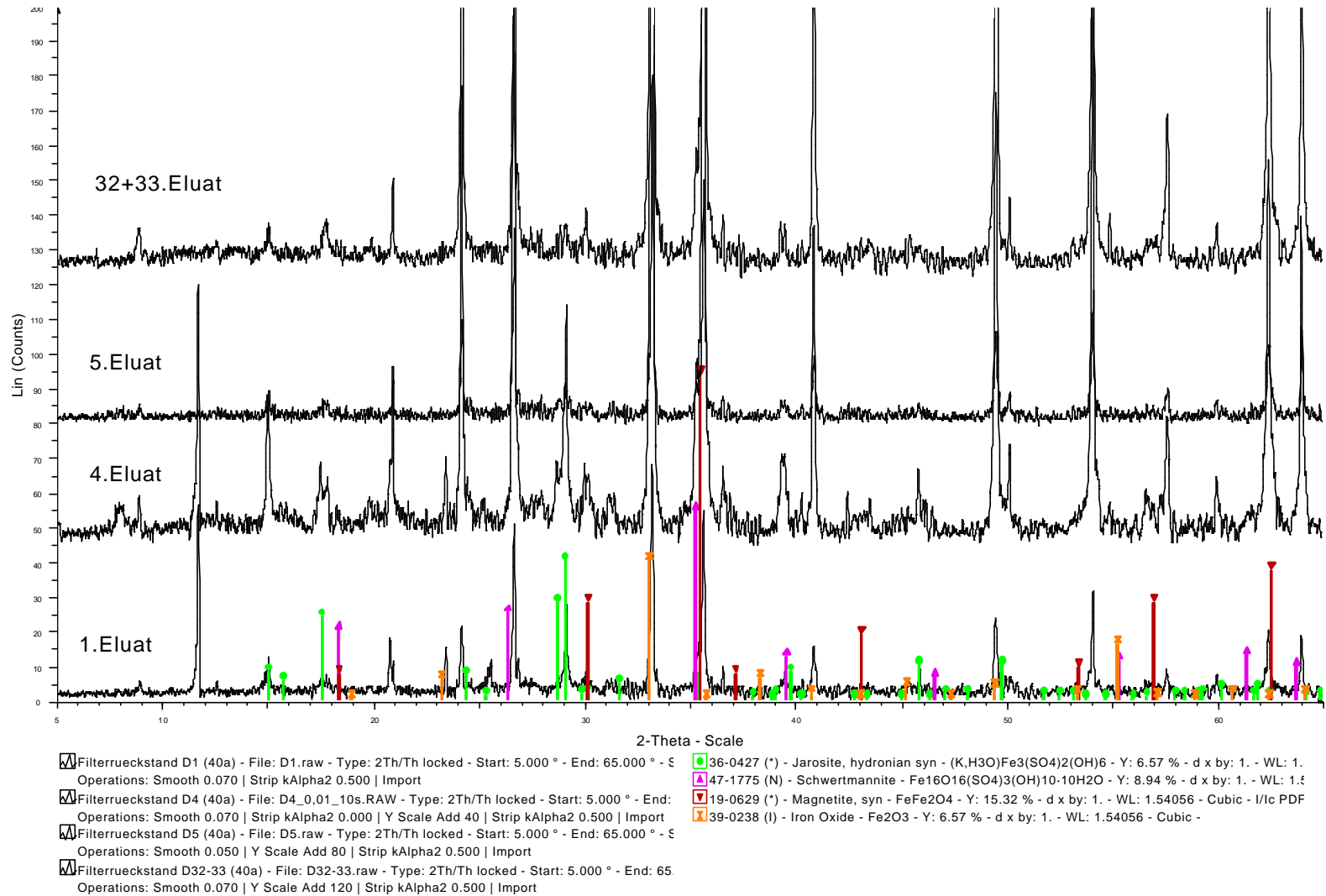
Trockenrückstand 1. Eluat der seq. Elution von frischem Abbrand

**Abb. D.6.1.:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des 1. Eluats der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser



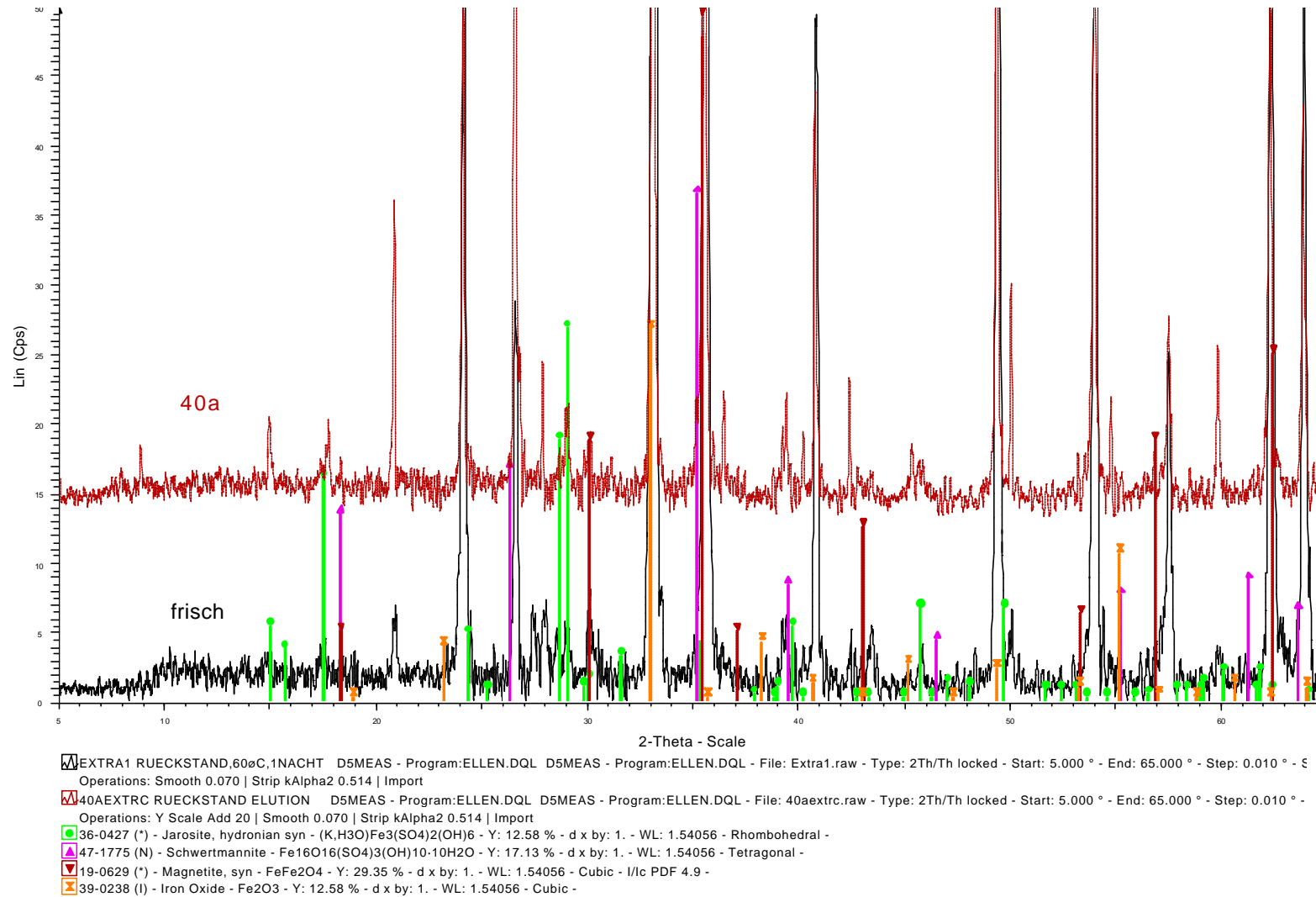
Trockenrückstand 12. Eluat der seq. Elution von frischem Abbrand

Abb. D.6.2.: Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des 12. Schritts der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser



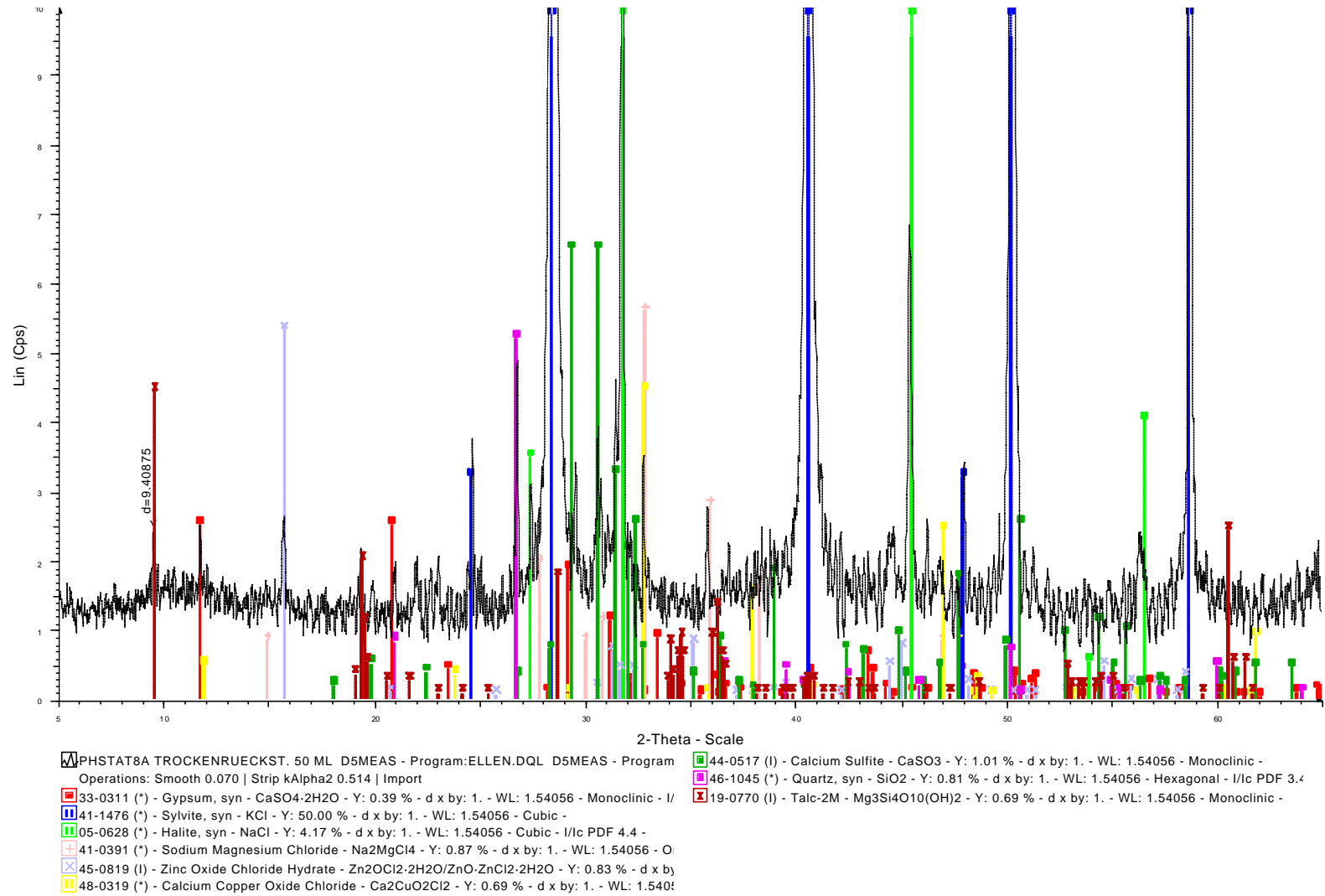
seq. Elution von 40a: Filtrerrückstände

**Abb. D.7.:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Filtrerrückstände und des Elutionsrückstands der sequentiellen Elution des 40a-Abbrands mit deionisiertem Wasser und entsprechender Elutionsrückstand: frischer Abbrand



seq. Elution: Elutionsrückstände der Proben frisch und 40a

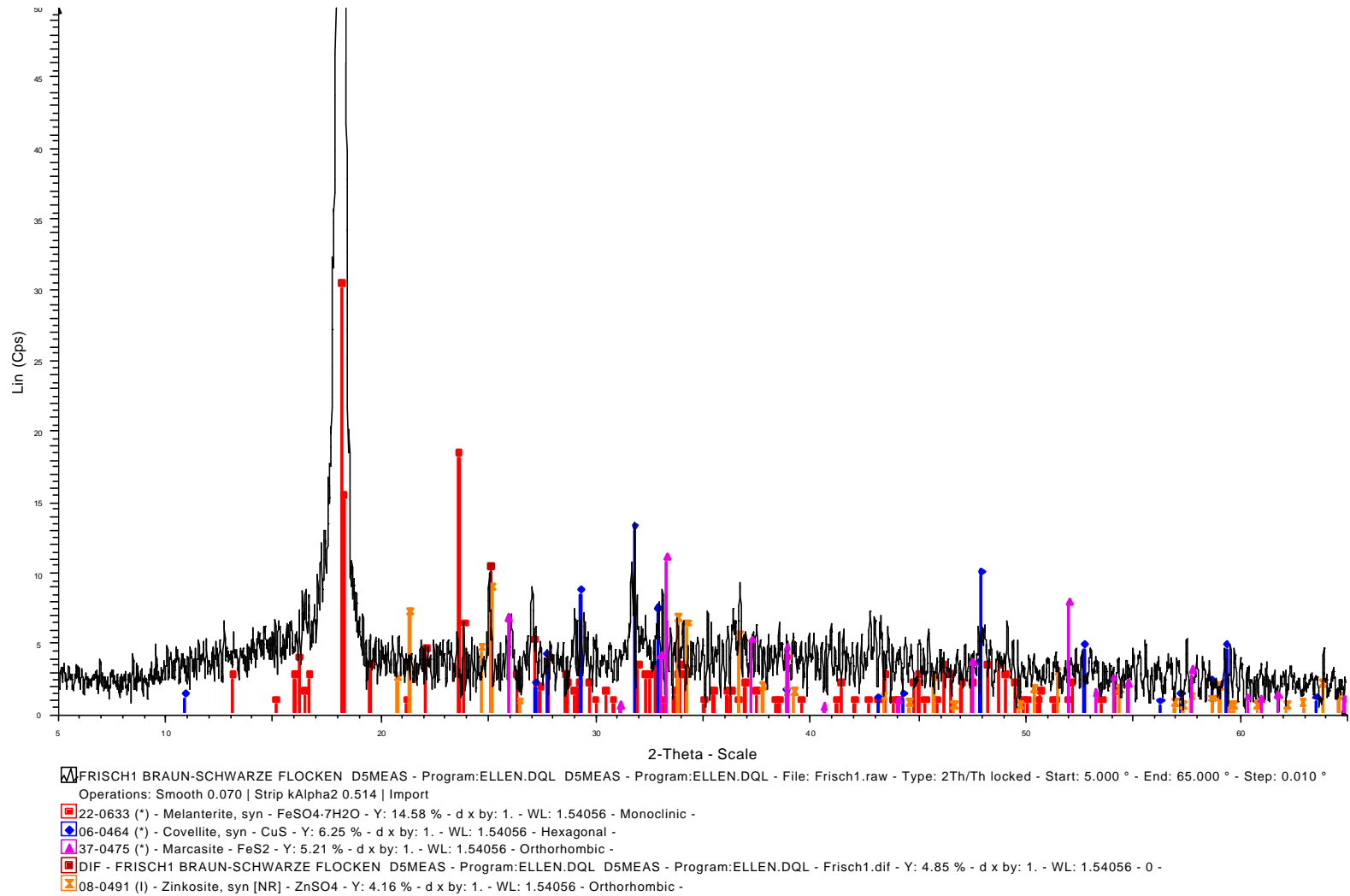
**Abb. D.8.:** Röntgenpulverdiffraktogramme des 1. Elutionsrückstands der sequentiellen Elution des 40a-Abbrands mit deionisiertem Wasser und entsprechender Elutionsrückstand: frischer Abbrand



Trockenrückstand pHStat=8

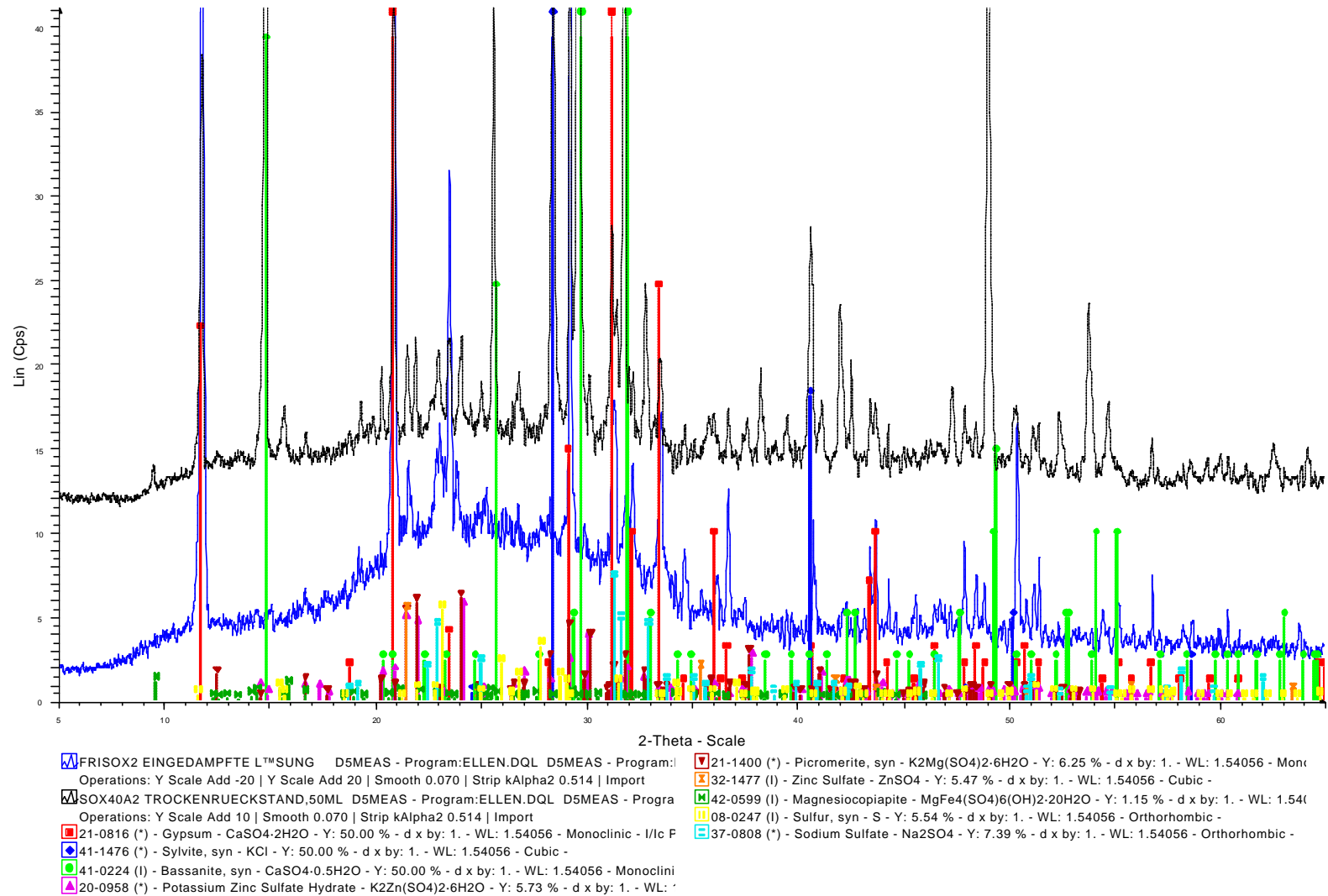
Abb. D.9.: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der pHStat-Titration des frischen Abbrands bei pH 8





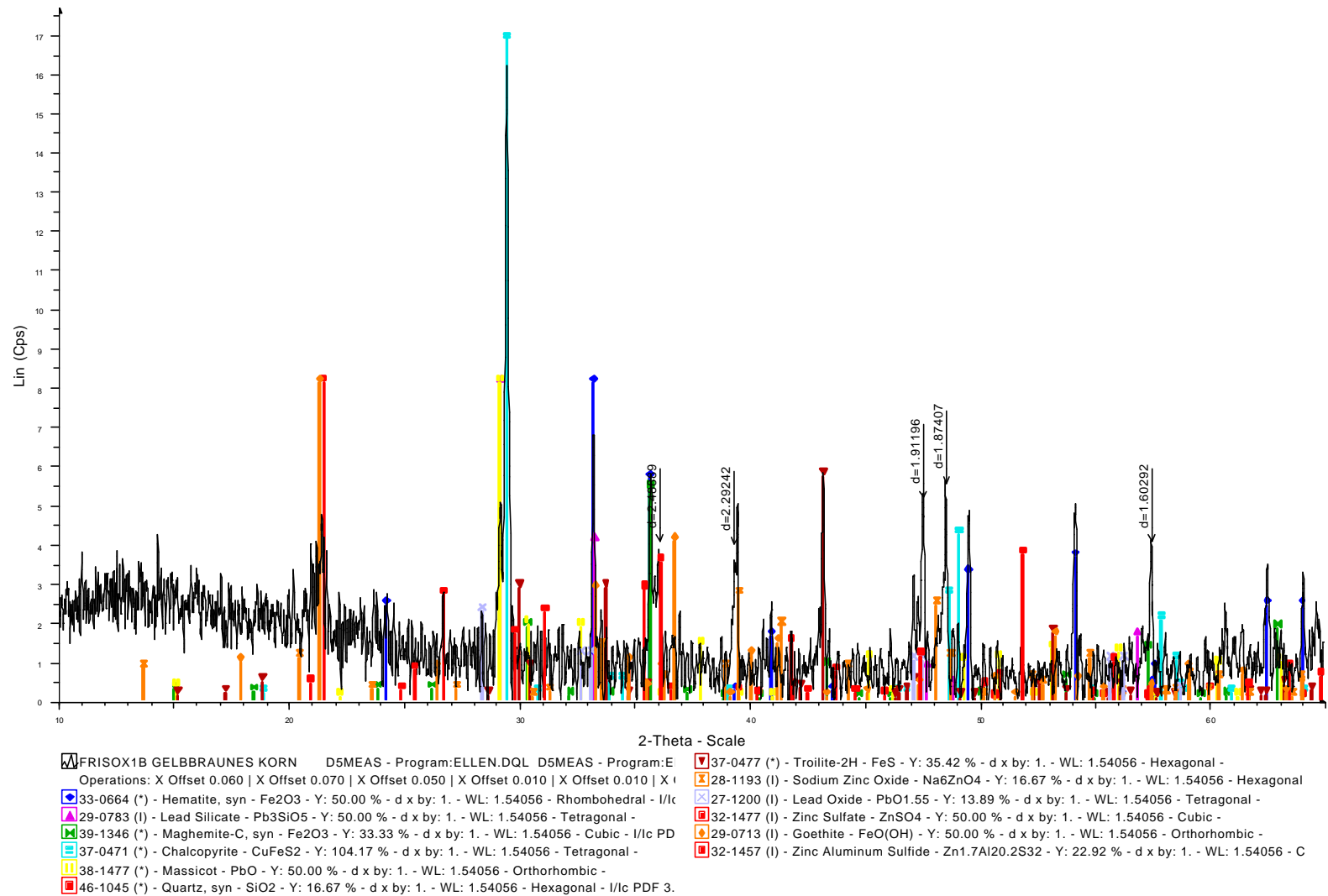
schwarz-brauner Niederschlag Soxhlet

**Abb. D.10.:** Röntgenpulverdiffraktogramm des dunklen Niederschlags im Eluat der Soxhletextraktion des frischen Abbrands



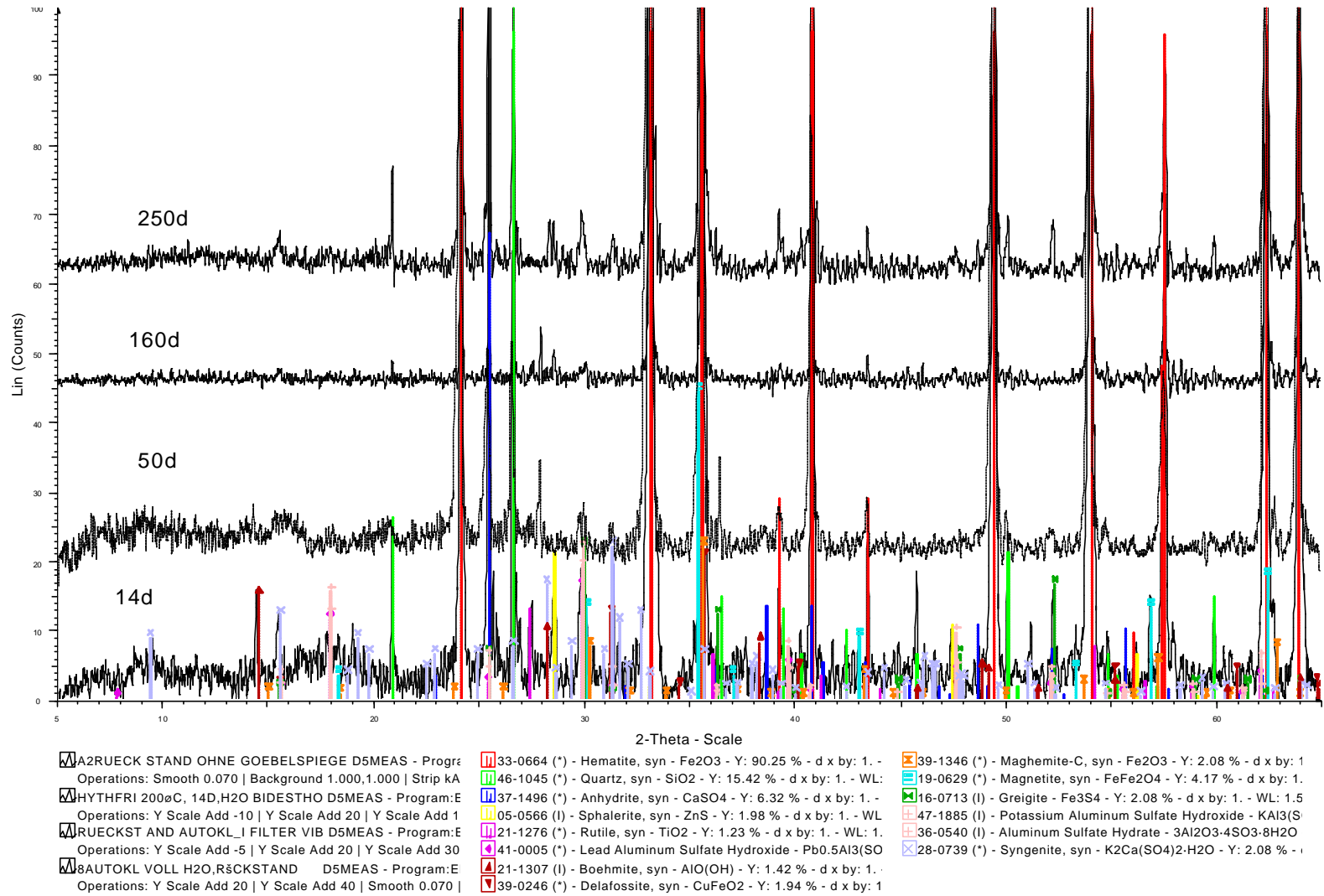
Trockenrückstände Soxhletextraktion frisch und 40a

Abb. D.11.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Trockenrückstände der Soxhletextraktionen des frischen und des 40a-Abbrands (ohne Untergrundkorrektur)



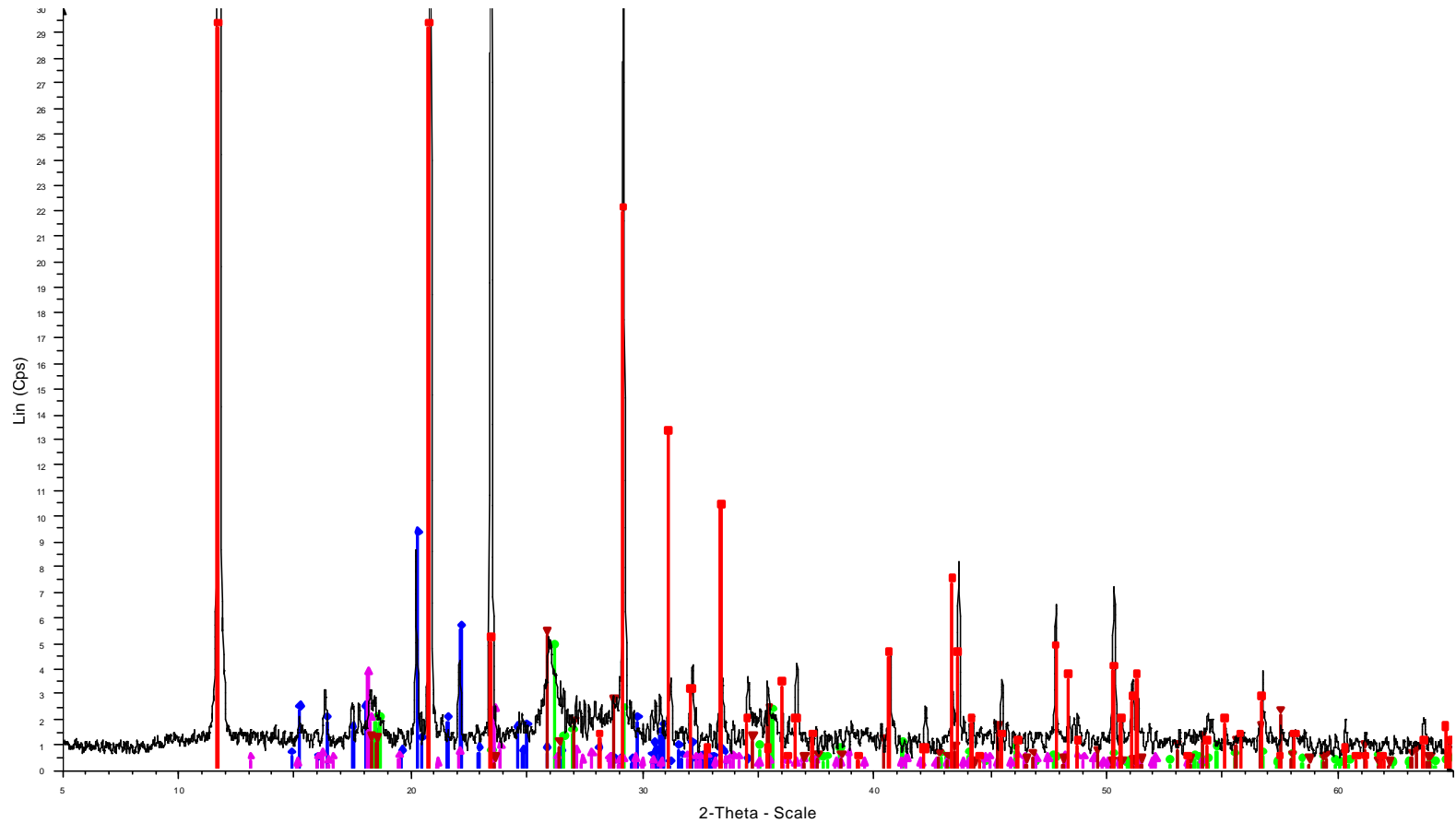
Belag auf gelbem Quarzkorn, Soxhlet-40a Rückstand

Abb. D.12.: Röntgenpulverdiffraktogramm des Oberflächenbelags eines Quarzkorns aus dem Elutionsrückstand der Soxhletextraktion des 40a-Abbrands



Rückstände der Autoklavenversuche bei 200°C

Abb. D.13.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Rückstände der Autoklavenversuche an frischem Abbrand

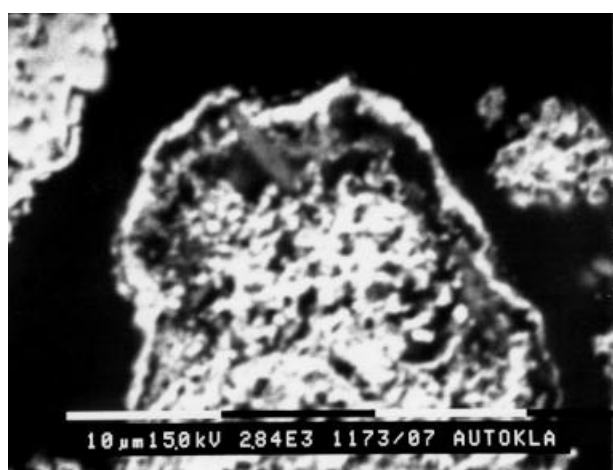


A2LSGIII OHNE GOEBELSPIEGEL D5MEAS - Program:ELLEN.DQL D5MEAS - Program:ELLEN.DQL - File: A2lsgiii.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Stei  
 Operations: Smooth 0.070 | Strip kAlpha2 0.514 | Import  
 33-0311 (\*) - Gypsum, syn -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - Y: 9.72 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - I/Ic PDF 1.8 -  
 32-1478 (\*) - Zinc Sulfate Hydrate -  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Y: 3.04 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic -  
 33-1476 (\*) - Gunningite, syn -  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - Y: 1.56 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic -  
 22-0633 (\*) - Melanterite, syn -  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - Y: 1.21 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic -  
 45-1365 (\*) - Szomolnokite, syn -  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - Y: 1.74 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - I/Ic PDF 2. -

Trockenrückstand der Reaktionslösung des 50tägigen Autoklavenversuchs  
**Abb. D.14.:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Trockenrückstands des 50d-Autoklavenversuchs

**Tab. D.4.:** Chemische Zusammensetzung der Reaktionslösungen der Autoklavenversuche an frischem Abbrand

Versuchsdauer	14d	pH 2.50	50d	pH 1.84	160d	pH 2.03	250d	pH 2.41
Konzentration in Lösung	mg/l	mol/l *10 <sup>-3</sup>	mg/l	mol/l *10 <sup>-3</sup>	mg/l	mol/l *10 <sup>-3</sup>	mg/l	mol/l *10 <sup>-3</sup>
S	1315	40.55	2538	77.98	3126	96.69	2501	78.01
Si	472.3	16.73	423	14.95	389.5	13.89	124.8	4.44
Na	192.0	8.265	283.8	12.18	393.6	16.96	286.5	12.46
Ca	115.3	2.869	98.3	2.495	228.6	5.739	239.9	5.99
Fe	956.0	17.12	907.2	16.12	1116	19.70	1214	21.74
Mg	28.77	1.193	507.4	20.57	674.9	27.57	214.2	8.81
Zn	41.5	0.642	474.1	7.189	639.8	9.789	394.4	6.03
Mn	3.4	0.055	382.4	6.917	511.8	9.301	229.6	4.18
K	49.9	1.276	147.6	3.836	211.1	5.371	329.4	8.425
Cu	30.6	0.472	0.35	0.006	1.646	0.031	1.01	0.016
As	10.78	0.147	34.68	0.467	36.94	0.494	9.10	0.122
Co	4.75	0.085	20.22	0.339	23.31	0.390	20.1	0.341
Al	3.93	0.148	1.38	0.037	17.62	0.667	32.81	1.216
Pb	n.n.	-	0.492	0.002	0.637	0.003	0.886	0.004
P	n.n.	-	0.311	0.013	1.043	0.032	2.42	0.078
Ni	39.02	0.068	4.918	0.102	4.715	0.085	3.51	0.060
Tl	5.95	0.029	n.b.	n.b.	-	-	-	-
Hg	2.7	0.015	n.b.	n.b.	-	-	-	-
Cr	n.n.	-	n.n.	-	0.023	0.001	0.132	0.003
Ti	0.03	0.004	n.n.	0.001	0.068	0.006	n.b.	-
Cd	0.16	0.001	0.234	0.002	0.319	0.003	0.462	0.004



EDX-Analyse

(hellgrauer Randbereich):

2.01 Mol. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

45.85 Mol. % SiO<sub>2</sub>

19.58 Mol. % SO<sub>2</sub>

0.58 Mol. % CaO

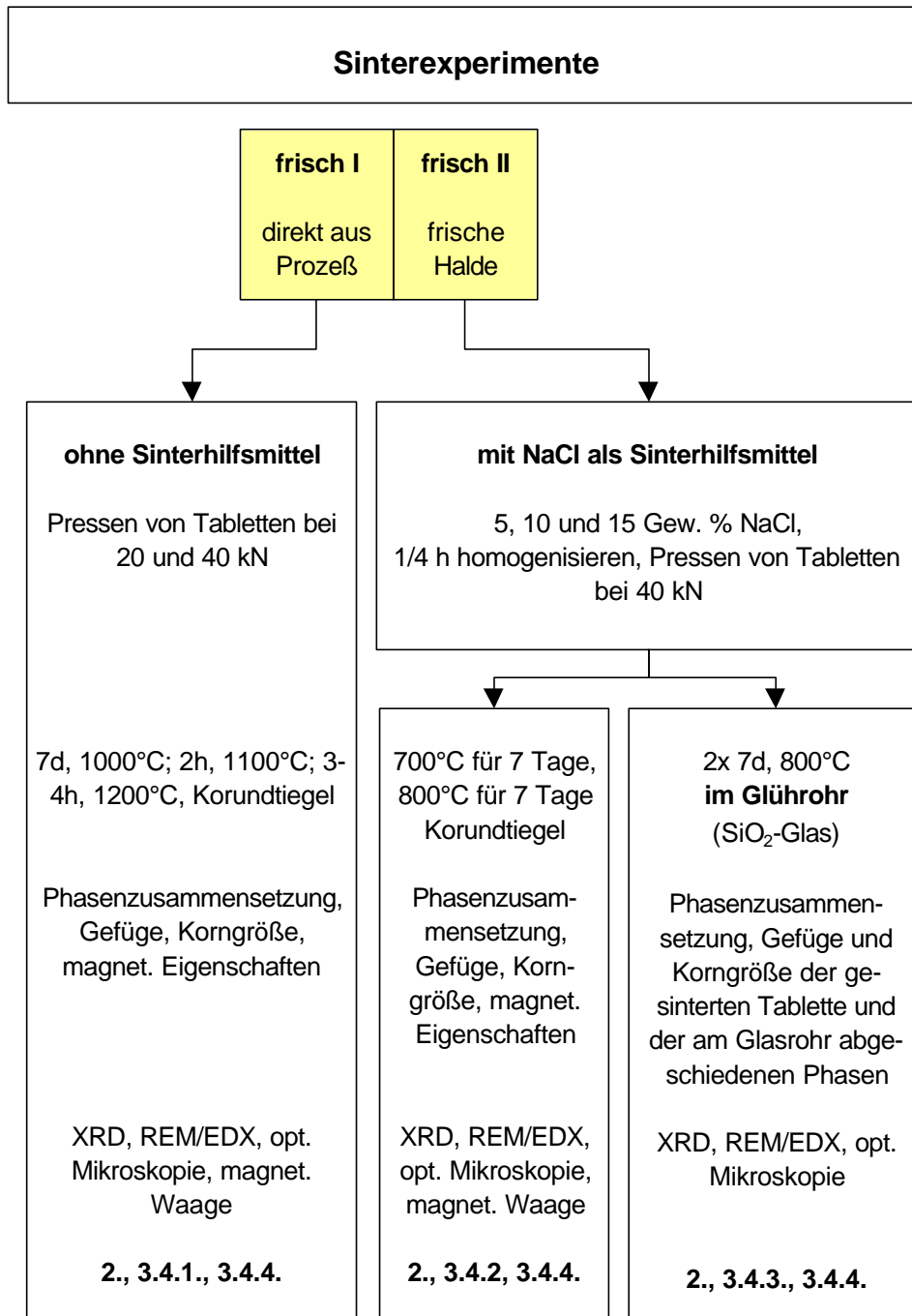
0.66 Mol. % TiO<sub>2</sub>

19.53 Mol. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

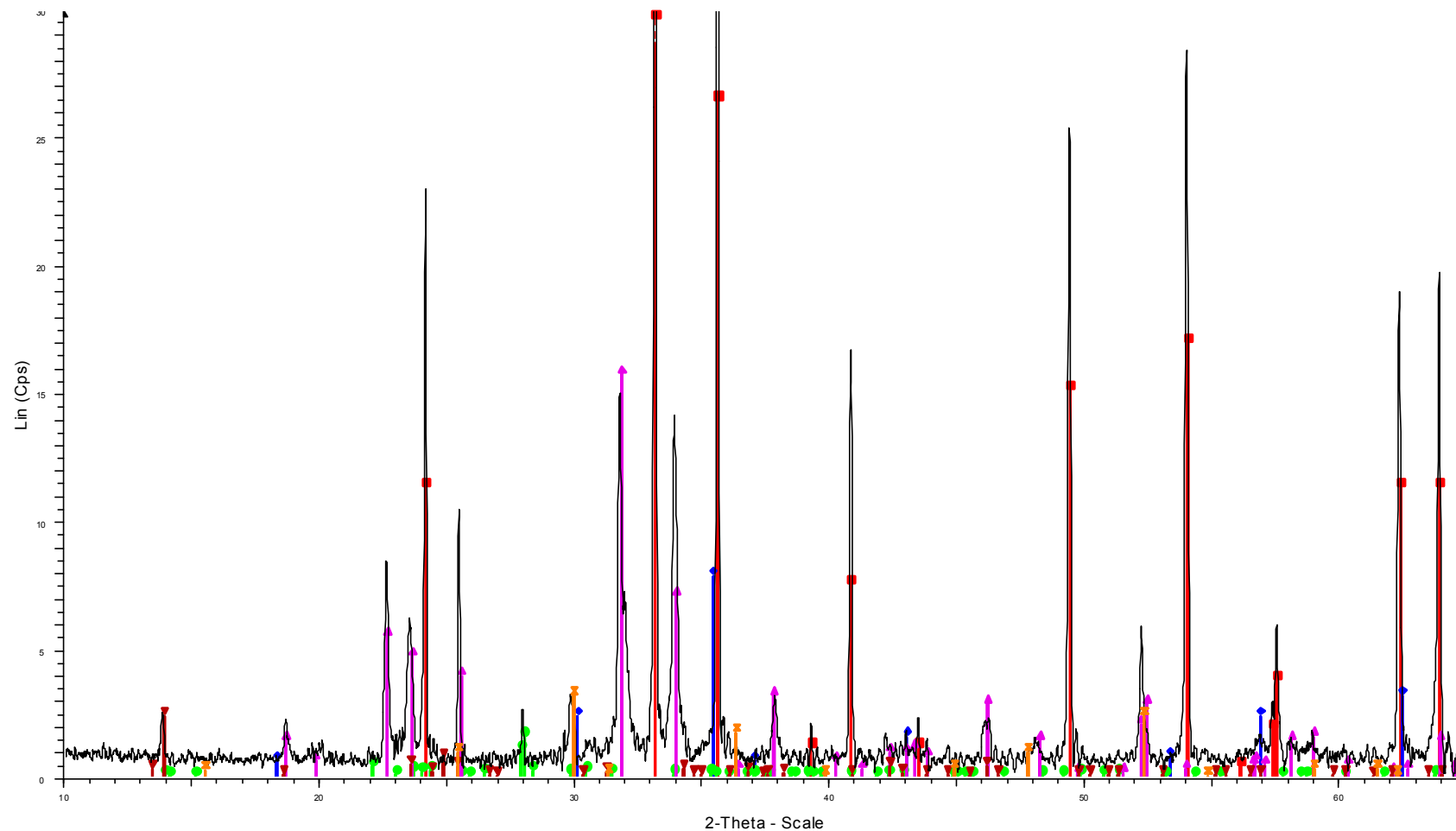
11.77 Mol. % CuO

**Abb. D.15.:** REM-Aufnahme der Randzone eines Hämatitpartikels (aus dem Rückstand des 14d Autoklavenversuchs) und zugehörige EDX-Analyse

## Anhang E: Sinterexperimente



**Abb. E.1.:** Probenplan Sinterexperimente



800°C AKTUELL GANZE TABLETTE D5MEAS - Program:ELLEN.DQL D5MEAS - Program:ELLEN.DQL - File: 800°C.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Ste

Operations: X Offset -0.190 | X Offset -0.180 | X Offset -0.150 | X Offset -0.100 | X Offset -0.100 | X Offset -0.100 | Smooth 0.070 | Stri

- 33-0664 (\*) - Hematite, syn - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Rhombohedral - I/lc PDF 2.4 -
- 19-0629 (\*) - Magnetite, syn - FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Y: 10.42 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Cubic - I/lc PDF 4.9 -
- 41-1480 (I) - Albite, calcian, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.08 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - I/lc PDF 1.1 -
- 24-1132 (\*) - Sodium Sulfate - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Orthorhombic - I/lc PDF 1.8 -
- 27-0012 (I) - Aluminum Chloride Hydroxide Hydrate - AlCl(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/AlCl<sub>3</sub>·2Al(OH)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O - Y: 3.12 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic -
- 16-0713 (I) - Greigite - Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> - Y: 4.17 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Cubic -

frisch+15Gew.% NaCl, 1 Woche bei 800°C gesintert

**Abb. E.2.:** Röntgenpulverdiffraktogramm der 1 Woche bei 800 °C gesinterten Abbrandtablette (frischer Abbrand mit 15 Gew. % NaCl)



# Verzeichnis der Abkürzungen

Frisch I	Frischer Kiesabbrand direkt aus der Produktion der Südchemie AG Kelheim (1993)
Frisch II	Kiesabbrand aus von einer frischen Halde in Kelheim
10a	Material von einem Haldenfuß aus ca. 1 m Tiefe, Industriegebiet Kelheim
40a	Material von einem Bahndamm mit schräger Böschung und Bewuchs, aus 1 m Tiefe, Gelände der Südchemie AG Kelheim
60a	Material von einem Haldenfuß aus ca. 1 m Tiefe, ehemaliger Sitz der Südchemie AG in Heufeld
Fk	Filterkuchen aus der Elektrofilteranlage des Werks der Südchemie AG in Kelheim
AMD	Acid Mine Drainage
pH <sub>stat</sub> -Titration	Titration bei durch permanente Säuren-/Basenzugabe konstant gehaltenem pH-Wert
ANC/BNC	Säuren-/ Basenneutralisationskapazität
Lysimetertest	Langzeitsäulenversuche zum Elutionsverhalten der verschiedenen Abbrandproben durchgeführt vom Institut für Hydrologie der GSF München
DEVS4-Test	Standardelutionstest, 24 Stunden Schütteltest (DIN 38 414 Teil 4)
PW	Natriumpolywolframat (Schwefelflüssigkeit zur Dichtentrennung)
US	Ultraschallenergieeintrag
KG	Korngröße
TVO	Deutsche Trinkwasserverordnung
SI	Sättigungsindex
(XX-XXXX)	Pulverdiffraktometrie Karte der JCPDS-Datenbank (X = Zahl von 0-9)

## Analytische Methoden:

REM/TEM	Rasterelektronenmikroskop/Transmissionselektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
DTA/TG	Differential Thermoanalyse/Thermogravimetrie
DTG	Ableitung der TG
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit Induktiv gekoppeltem Plasma zur Anregung
IR	Infrarot-Schwingungsspektroskopie
BET	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller
Lg	Lasergranulometrie
NWG	Nachweisgrenze der jeweiligen Methode
n.n.	nicht nachweisbar mit der jeweiligen Methode

# Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

- Tab. 1.4.1.:** Inventare von frischem Abbrand und von 40 Jahre abgelagertem Abbrand (40a)
- Tab. 1.5.1.:** Vergleich von Oxidationsraten von Eisen(II) und Pyrit
- Tab. 1.7.1.:** Verschiedene Elutionsverfahren zur Beurteilung von Reststoffen
- Tab. 2.1.1.:** Übersicht des Probenmaterials
- Tab. 2.2.1.:** Standardmischungen für eine quantitative Abschätzung der Phasengehalte in den Abbrandproben
- Tab. 2.3.1.:** Theoretische Dichten der verschiedenen, im Abbrand gefundenen Phasen
- Tab. 2.5.1.:** Zusammensetzungen der Preßlinge
- Tab. 3.1.1.:** Physikalische und hydraulische Kenngrößen der Abbrandproben aus Kelheim
- Tab. 3.1.2.1.:** Phasenzusammensetzung des Probenmaterials mit Einteilung in primäre bis tertiäre Phasen
- Tab. 3.1.2.2.:** Chemische Zusammensetzung des Oberflächenbelags der Filterkuchenstücke aus standardlosen EDX-Messungen und Literaturwerte für Ferricopiapit
- Tab. 3.1.3.1.:** Chemische Zusammensetzung der Abbrandproben und des Flotationspyrits aus RFA-Messungen mit Standardabweichung aus 3-4 Vergleichsmessungen
- Tab. 3.1.3.2.:** Gehalte einiger Elemente in Kiesabbränden aus Kelheim und Literaturwerte
- Tab. 3.1.3.3.:** Chemische Zusammensetzung von Abbrand, Abraummateriale des Braunkohletagebaus (versch. Sande), eines Basalts<sup>3</sup> und Grenzwerte der Holland- und Kloke-Liste [66]
- Tab. 3.1.4.1.1.:** An- und Abreicherungen bestimmter Elemente in den Trockensiebfraktionen des frischen Abbrands im Vergleich zur ungesiebten Probe
- Tab. 3.1.5.1.:** Chemische Zusammensetzung der in Abb. 3.1.5.3. dargestellten Aluminiumsilikate aus standardlosen EDX-Messungen am REM
- Tab. 3.1.5.2.:** Chemische Zusammensetzungen von Schwermetalle enthaltenden Partikeln aus standardlosen EDX-Analysen
- Tab. 3.1.5.3.:** Chemische Zusammensetzung der transparenten Matrix in Abb. 3.1.5.6. aus standardlosen EDX-Messungen am TEM
- Tab. 3.1.5.4.:** Chemische Zusammensetzung verschiedener Phasen in der Probe 40a aus standardlosen EDX-Analysen
- Tab. 3.1.5.5.:** Chemische Zusammensetzung der verschieden stark oxidierten Pyrit- bzw. Fe-Sulfatkörner und der hellen Phase in Abb. 3.1.5.11. aus standardlosen EDX-Analysen
- Tab. 3.1.6.1.:** DTA/TG Analyseergebnisse der Proben frisch, 40a und der jeweiligen Elutionsrückstände (sequentielle Elution mit Wasser)
- Tab. 3.1.7.1.:** Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ) und Koerzitivfeldstärken ( $H_c$ ) für Hämatit<sup>1</sup>, natürlichen Magnetit, synthetischen Magnetit und frischen Abbrand
- Tab. 3.1.8.1.:** Parameter der Mößbauermessungen an verschiedenen Abbrandproben für Hämatit
- Tab. 3.1.8.2.:** Parameter der Mößbauermessungen für Magnetit an magnetisch angereicherten Proben des frischen Abbrands
- Tab. 3.1.8.3.:** Hyperfine Parameter der zusätzlichen Signale im Mößbauerspektrum des frischen Abbrands im Vergleich zu Literaturdaten von Pyrit und Jarosit
- Tab. 3.1.9.1.:** Liste der untersuchten Abbrandproben
- Tab.: 3.1.9.2.:** Lage der IR-Banden von Hämatit als Funktion der Herstellungstemperaturen im

Vergleich zu frischem Abbrand

- Tab. 3.2.1.1.:** Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung für Natrojarosit,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (Raumgruppe R-3m) aus dem Filtrat der Magnettrennung
- Tab. 3.3.1.1.:** Bestimmung des pH-Werts in aufgeschlämmten Proben des frischen und 40-jährigen Abbrands nach DIN 38 414
- Tab. 3.3.1.1.1.:** Bestimmung des Schwefelsäuregehalts in Abbrandproben aus pH-Wert-Messungen, Bilanzierungen der Eluate und über die Dampfdruckkurve von  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Tab. 3.3.2.1.:** Chemische Zusammensetzung der Elutionslösungen der Proben frisch und 40a im Versuch nach Jambor und Boyle
- Tab. 3.3.3.1.:** Chemische Zusammensetzung einzelner, in HCl-konz. unlöslicher Partikel aus frischem Abbrand
- Tab. 3.3.4.1.:** Ergebnisse des DEV S4-Tests für frischen und 40a Abbrand in [mg/l]
- Tab. 3.3.5.1.1.:** Sequentielle Elution des frischen Abbrands, Bilanzierung der Lösungsinventare, Restgehalt an Schwefel und Schwefelsäuregehalt in Gew. % der Einwaage
- Tab. 3.35.1.2.:** Feststoffzusammensetzung vor und nach der Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser und aus den Eluatkonzentrationen berechnete Mobilisierung
- Tab. 3.3.5.2.1.:** Mittelwerte der Eluatkonzentrationen verschiedener Schadstoffe nach dem 1., 4. und 20. Schritt für frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbrand
- Tab. 3.3.5.2.2.:** Sequentielle Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands, Bilanzierung der Lösungsinventare und Restgehalt an Schwefel bzw. an Schwefelsäure in der Einwaage
- Tab. 3.3.5.2.3.:** Feststoffzusammensetzung vor und nach der Elution der Probe 40a mit deionisiertem Wasser und daraus berechnete Mobilisierung im Vergleich zu der, aus der Analyse der Eluate berechneten Mobilisierung
- Tab. 3.3.5.2.4.:** Spezifische Oberfläche (BET-Messung) der verschiedenen Filtrerrückstände aus den Elutionsversuchen im Vergleich zum 40 Jahre abgelagerten Abbrandmaterial
- Tab. 3.3.5.2.5.:** Standardlose EDX-Analysen der Oberfläche eines Aluminiumsilikats mit Hämatit und Jarositbelag in [Mol. %]
- Tab. 3.3.5.3.1.:** Eluatkonzentrationen des 1., 5., 10. und 15. Elutionsschritts und der Nach-Elution mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 3) an frischem Abbrand
- Tab. 3.3.5.3.2.:** Nach-Elutionen des frischen Abbrands: Analyseergebnisse der Eluate
- Tab. 3.3.6.1.:** Inventare der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationslösung (pH = 2) im Vergleich zum jeweiligen Gehalt im frischen Abbrand (in % von  $c_{0, \text{frisch II}}$ )
- Tab. 3.3.6.2.:** Inventare der  $\text{pH}_{\text{stat}} = 8$ -Titrationslösung im Vergleich zum jeweiligen Gehalt im frischen Abbrand (in % von  $c_{0, \text{frisch II}}$ )
- Tab. 3.3.7.1.:** Löslichkeiten verschiedener Metallsulfate bei niedrigen und hohen Temperaturen
- Tab. 3.3.7.2.:** Inventare der Eluate des frischen und 40-jährigen Abbrands nach 6 Wochen Soxhletextraktion bezogen auf die Einwaage in [mg/kg]
- Tab. 3.3.7.3.:** Sättigungsindizes (SI) der in den Soxhlet-Extraktionslösungen der Proben frisch und 40a übersättigten Phasen
- Tab. 3.3.7.4.:** Chemische Zusammensetzung des Oberflächenbelags eines Quarzkorns nach der Soxhletextraktion einer Probe 40a an den Stellen 1-5 aus standardlosen EDX-Messungen
- Tab. 3.3.8.1.:** Bilanzierung der chemischen Zusammensetzung der Reaktionslösungen der Autoklavenversuche bezüglich des S-Gehalts

- Tab.3.3.8.2.:** *Chemische Zusammensetzungen der nadel- und plättchenförmigen Phase auf der Oberfläche des Rückstands des Autoklavenversuchs: frisch, 160d, 200°C*
- Tab. 3.3.8.3.:** *Chemische Zusammensetzung des gelben Niederschlags (Matrix) und der kugelförmigen Phase im Rückstand nach 160 Tagen (ohne Flüssigkeitsrest) aus standardlosen EDX-Messungen*
- Tab. 3.3.9.1.:** *Vergleich der Summe der Lösungsinventare der sequentiellen Elution und des DEVS4-Tests von frischem und 40 Jahre altem Abbrand (in [g/100g])*
- Tab. 3.4.1.1.:** *Gewichtsverlust der beiden Sinterexperimente bei 1100 und 1200 °C*
- Tab. 4.4.1.2.:** *Halbwertsbreiten des Hämatit Hauptreflexes (104) in verschiedenen Abbrandproben*
- 
- Abb.1.5.1.:** Schematisches Fließbild der Pyritröstung
- Abb. 1.6.1.:** Geographische Lage des Industriegebiets Kelheim
- Abb. 2.1.1.:** Lage Deponien im Industriegebiet Kelheim
- Abb. 2.3.1.:** Zyklon für eine Trennung nach der Dichte im Luftstrom
- Abb. 2.4.1.:** Schematische Darstellung einer Soxhletapparatur
- Abb. 2.5.1.:** Versuchsaufbau zur Sinterung im Glasrohr im vertikalen Rohrofen
- Abb. 3.1.2.1.:** SE-FE-REM-Aufnahme einer Magnetitkugel aus einer Probe des frischen Abbrands
- Abb. 3.1.2.2.:** BSE-FE-REM-Aufnahme der Ferricopiapitplättchen mit Se-haltigen Partikelagglomeraten (heller) auf der Oberfläche des Filterkuchens
- Abb. 3.1.3.1.:** Hauptbestandteile der verschiedenen Abbrandproben frisch, 40a, 10a und 60a aus RFA-Messungen
- Abb. 3.1.4.1.:** Sieblinien der Abbrandproben frisch, 40a, 10a und 60a aus Trockensiebanalysen und Vergleich mit einer Sedimentationsanalyse des frischen Abbrands
- Abb. 3.1.4.2.:** Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit verschiedenen Methoden
- Abb. 3.1.5.1.:** Übersichtsaufnahme des Gefüges von frischem Abbrand
- Abb. 3.1.5.2.:** Zwei verschiedene Formen von Gips im frischen Abbrand, links: primärer Gips, rechts während der Lagerung neu gebildeter Gips
- Abb. 3.1.5.3.:** Gefüge der Hämatitpartikel im frischen Abbrand, **links:** REM-Aufnahmen eines Partikels mit schwammartiger Struktur im Anschliff, **rechts:** Übersicht der Oberfläche eines Hämatitpartikels im Streupräparats, die helleren Partikel bestehen aus Gips, Quarz und Aluminiumsilikaten
- Abb. 3.1.5.4.:** **links:** REM-Aufnahmen einer Magnetitkugel mit dendritischen Wachstumsformen auf der Oberfläche im Streupräparat und im Anschliff (frischer Abbrand)
- Abb. 3.1.5.5.:** REM-Aufnahmen verschiedener Aluminiumsilikate aus Proben des frischen Abbrands
- Abb. 3.1.7.1.:** Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldstärken für frischen Abbrand und synthetischen Hämatit bei 10 kG
- Abb. 3.1.7.2.:** Magnetisierung von frischem Kiesabbrand (frisch) und synthetischem Hämatit als Funktion des Magnetfelds bei 5 K
- Abb. 3.1.7.3.:** Magnetisierungskurven (M) als Funktion der Magnetfeldstärke ( $B_0$ ) bei Raumtemperatur für Magnetit, Maghemit, Hämatit, Goethit und Ferrihydrit
- Abb. 3.1.7.4.:** Hysteresemessungen bei Raumtemperatur an frischem Abbrand und an einer eine Woche bei 800°C getemperten Probe des frischen Abbrands
- Abb. 3.1.8.1.:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von Hämatit

- Abb. 3.1.8.2.:** Raumtemperatur-Mößbauerspektrum des magnetischen Anteils der schweren Fraktion aus der Dichtentrennung mit Schwereflüssigkeit
- Abb. 3.1.8.3.:** Mößbauerspektrum einer Probe des frischen Abbrands bei Raumtemperatur mit Hämatitsextekt und zusätzlichen Signalen ( $\delta = 0.40$  mm/s,  $\Delta E_Q = 1.16$ mm/s))
- Abb. 3.1.9.1.:** IR-Spektren der verschiedenen Proben des frischen Abbrands im Vergleich zu Referenzspektren
- Abb. 3.1.9.2.:** IR-Spektren des frischen Abbrands (frisch und Elutionsrückstand) im Vergleich zu Proben des 40 Jahre abgelagerten Abbrands
- Abb. 3.2.1.1.:** FE-REM-Aufnahmen des "unmagnetischen" Filtrerrückstands nach der Magnettrennung in der Küvette, Streupräparate verschiedener Versuche: li: Rückstand aus 3  $\mu$ m Filter, re: Fraktion < 3  $\mu$ m aus 0.8  $\mu$ m Filter
- Abb. 3.2.1.2.:** Vergleich der berechneten Gitterkonstanten mit Literaturwerten verschiedener Jarosite mit unterschiedlichen Zusammensetzungen
- Abb. 3.2.2.1.:** Typisches Gefüge des frischen Abbrandmaterials aus der 1. Kammer des Zyklons in einem Anschliff im REM (BSE)
- Abb. 3.3.5.1.1.:** Entwicklung der Leitfähigkeit, des pH-Werts bzw. der  $[H^+]$ -Konzentration und der Konzentration der Hauptlösungskomponenten während der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser
- Abb. 3.3.5.1.2.:** Verlauf der Si-Konzentration in den Eluaten der sequentiellen Elution von frischem Abbrand mit deionisiertem Wasser und Verlauf der pH-Wert Entwicklung
- Abb. 3.3.6.1.3.:** REM-Aufnahmen des Trockenrückstands der 1. Elution von frischem Abbrand mit deionisiertem Wasser, links: Gipsnadeln in Matrix aus verschiedenen Sulfaten, rechts: Gipskristalle in Matrix die sich unter dem Elektronenstahl verändert („Lochstruktur“)
- Abb. 3.3.5.2.1.:** An-/Abreicherung bestimmter Elemente im 40 Jahre abgelagerten Abbrand im Vergleich zu frischem Abbrand
- Abb. 3.3.5.2.2.:** Verlauf der Summenkurve der Lösungsinventare (ohne Ca und S) und der pH-Wertentwicklung während der sequentiellen Elution mit deionisiertem Wasser an frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand
- Abb. 3.3.5.2.3.:** Entwicklung der Leitfähigkeit, des pH-Werts bzw. der  $[H^+]$ -Konzentration und der Konzentrationen der Hauptlösungskomponenten während der Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands mit deionisiertem Wasser
- Abb. 3.3.5.2.3.:** Si-Konzentration und pH-Wert Verlauf in den Eluaten der sequentiellen Elution der Probe 40a mit deionisiertem Wasser
- Abb. 3.3.5.2.4.:** An- und Abreicherungen verschiedener Elemente in den Filtraten 1, 8 und 15 der sequentiellen Elution der Probe 40a mit deionisiertem Wasser
- Abb. 3.3.5.3.1.:** Adsorptionskanten für Pb und Cu an verschiedenen Eisenoxid- /Hydroxydoberflächen bei Konzentrationen von Pb und Cu von 0.5 und 5.0 mg/kg (Sorbentkonz.: 0.001 mol/kg Fe)
- Abb. 3.3.5.3.1.:** Auswahl einiger Elementkonzentrationen in den Eluaten der Nachelutionen des Elutionsrückstands des frischen Abbrands in Anteilen an der Summe der gelösten Elemente in [%]
- Abb. 3.3.6.1.:** Anfangsstadien der verschiedenen  $pH_{stat}$ -Titrationen mit Schwefelsäure, Auftragung der Säurezugabe als Funktion der Zeit, links: Versuche mit "Statierwert" pH = 2 und 4; rechts: Versuch mit "Statierwert" pH = 1.5

- Abb. 3.3.6.2.:** Entwicklung des pH-Werts und Verlauf der Zugabe der NaOH-Lösung bei der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titration von frischem Abbrand mit 0.01 N NaOH bei  $\text{pH} = 8$
- Abb. 3.3.7.1.:** pH-Wert Entwicklung während der Soxhletextraktion von frischem Abbrand und für 40 Jahre abgelagerten Abbrand
- Abb. 3.3.7.1.b:** pH-Wert Entwicklung während der Soxhletextraktion von frischem Abbrand (links) und für 40 Jahre abgelagerten Abbrand (rechts) in logarithmischer Darstellung
- Abb. 3.3.7.2.:** Gelöste Inventare der Elutionsversuche bei Raumtemperatur und in Soxhletextraktionen bei ca. 100 °C mit frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand
- Abb. 3.3.7.3.:** FE-REM-Aufnahme des Oberflächenbelags eines Quarzkorns nach sechswöchiger Soxhlet-Extraktion von 40 Jahre abgelagertem Abbrand
- Abb. 3.3.8.1.:** Konzentrationen der Elemente Mn, Mg, Zn, Ni, Co, S, Na und As in den Autoklavenlösungen als Funktion der Temperzeit, links: Tabelle der jeweiligen An- bzw. Abreicherungs-faktoren zwischen den Konzentrationen in der Lösung nach 14, 50, 160 und 250 Tagen
- Abb. 3.3.8.2.:** links: pH-Werte und Konzentrationen der Elemente Fe, K, Pb, P und Cr in den Autoklavenlösungen als Funktion der Zeit, rechts: idem für die Elemente Si, Cu, Ca und Al mit Zahlenangaben der jeweiligen Konzentrationen in [mg/l]
- Abb. 3.3.8.3.:** Sättigungsindizes der in den Autoklavenlösungen am höchsten übersättigten Phasen (zusätzlich amorphes  $\text{SiO}_2$ )
- Abb. 3.3.8.4.:** BSE-REM-Aufnahme des Partikels mit links genannter chemischer Zusammensetzung im Rückstand des frischen Abbrands nach 14 Tagen hydrothermaler Behandlung bei 200°C in Teflonautoklaven
- Abb. 3.3.8.5.:** BSE-REM-Aufnahmen von Aluminiumsilikaten im Rückstand des, für 14 Tage bei 200 °C im Autoklaven behandelten, frischen Abbrands
- Abb. 3.3.8.6.:** XRD-Spektrum des gelben Niederschlags auf der Oberfläche des Rückstands des 160 Tage bei 200°C im Autoklaven behandelten, frischen Abbrands (Flüssigkeit verdampft)
- Abb. 3.3.8.7.:** Lichtmikroskopische Aufnahme (links) und BSE-FE-REM-Aufnahme der metallisch glänzenden Nadeln in gelbem Niederschlag, rot: Hämatit
- Abb. 3.3.8.8.:** BSE-FE-REM-Aufnahmen des gelben Niederschlags (Autoklavenversuch: frisch, 160d, 200°C)
- Abb. 3.4.1.1.:** REM-Aufnahme der Tablette des frischen Abbrands im Anschliff nach einer Woche bei 1000 °C, typisches Gefüge der schwammartigen Hämatitpartikel, dunkelgraues Korn: Kalifeldspat mit je 1.2-1.3 Mol. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CuO und ZnO
- Abb. 3.4.1.2.:** rechts: FE-REM-Aufnahme der typischen Oberfläche der Partikel in frischem Abbrand
- Abb. 3.4.1.3.:** FE-REM-Aufnahmen eines Streupräparats der Probe: frischer Abbrand, 1 Woche, 1000°C; miteinander verbackene Hämatitpartikel mit abgerundeten Kanten
- Abb. 3.4.1.4.:** Stereomikroskopische Aufnahmen der Tablette vor und nach der Sinterung für 2 h bei 1100 °C, rechts: Vergrößerung eines Oberflächenbereichs, links oben: bernsteinfarbenes Quarzkorn, mitte unten: rote Bruchfläche
- Abb. 3.4.1.5.:** links: Stereomikroskopische Aufnahme der Tabletten vor und nach der Sinterung für 3-4 h bei 1200 °C, mitte: Vergrößerung einer Oberflächenpore mit roter Sprengelung, rechts: Vergleich 1200°C-große Poren und 1100°C-feinporigere Struktur (Oberseiten

der Tabletten)

- Abb. 3.4.1.4.:** FE-REM-BS-Aufnahme eines Streupräparats der bei 1200 °C gesinterten Probe; rechts: chemische Zusammensetzung der hellgrauen und dunkelgrauen Phasen (EDX)
- Abb. 3.4.2.2.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Tablette des frischen Abbrands nach der Sinterung bei 700 °C (7 d), links: NaCl-Korn mit Porenhof, rechts: aufgebrochene Tablette mit großen Poren im Innern
- Abb. 3.4.2.3.:** FE-REM-Aufnahmen von bei 40kN gepreßten Tabletten des frischen Abbrands mit 15 Gew. % NaCl vor und nach der Sinterung von einer Woche bei 700 °C
- Abb. 3.4.2.4.:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Tablette des frischen Abbrands mit 15 Gew. % NaCl nach der Sinterung bei 800 °C (7 d)
- Abb. 3.4.3.1.:** Schematische Darstellung des Glasrohrs mit verschiedenen Abscheidungen nach einem Sinterexperiment bei 800 °C, 7 Tage, frischer Abbrand mit 10 Gew. % NaCl
- Abb. 3.4.3.2.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bereiche 1 und 2 nach der Sinterung des frischen Abbrands mit 10 Gew. % NaCl bei 800 °C (7 d)
- Abb. 3.4.3.3.:** Röntgenpulverdiffraktogramm der roten Kristalle, entstanden bei der Behandlung einer mit 10 Gew.% NaCl versetzten Tablette des frischen Abbrands bei 800 °C (1 Woche)