

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

50

Herausgegeben von Prof. Dr. A. Heller

Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergematerialien und einer Hochofenschlacke

von R. Oetting

**aus dem Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
des Bundesgesundheitsamtes**

D 8



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1980

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

50

Herausgegeben von Prof. Dr. A. Heller

Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergematerialien und einer Hochofenschlacke

von R. Oetting

aus dem Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
des Bundesgesundheitsamtes

D 8



ISBN 3-437-30326-0

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1980

Kurzfassung

Die vorliegende Veröffentlichung stellt einen Beitrag zur Beurteilung der chemischen Auswirkungen von Nebenprodukten des Bergbaues (Bergmaterialien) und der eisenschaffenden Industrie (Hochofenschlacke) auf das Grundwasser bei der Verwendung im Straßenbau dar.

Zur Klärung des zeitlichen Verlaufs der Auswaschung wurden an mit verschiedenen Bergmaterialien des Nordrhein-Westfälischen Steinkohlengebietes und einer Hochofenschlacke befüllten Labor-Großlysimetern hydrologische Messungen und, über nicht ganz zwei Jahre chemische Analysen des Sickerwassers durchgeführt.

Es konnte eine Grundwasserbelastung nachgewiesen werden, die kurzfristig, besonders in den Sickerwässern der Bergmaterialien, durch die leichtlöslichen Elemente Na^+ und Cl^- , längerfristig durch Ca^{2+} , Mg^{2+} und SO_4^{2-} verursacht wird.

Die Verunreinigung muß in Abhängigkeit von dem Anteil der von Straßendämmen eingenommenen Flächen an der Gesamteinzugsfläche als räumlich und zeitlich begrenzt angesehen werden.

Eine ausführliche Gesteinsanalytik, die Bestimmung der Bindungsformen der Schwermetalle im Gestein und Auslaugversuche mit stark oxidierenden, komplexierenden und weiteren, unter natürlichen und anthropogen beeinflußten Verhältnissen, im Boden vorkommenden Lösungsmitteln wurden zur Klärung des Lösungsverhaltens der Schwermetalle bei unterschiedlichen Bedingungen herangezogen.

Das Auftreten nur geringer Schwermetallkonzentrationen in den Sickerwässern der Labor-Großlysimeter, die in der Regel unterhalb der Grenzkonzentrationen für Trinkwasser liegen, stimmt mit den Ergebnissen der Bestimmung der Bindungsformen - Festlegung in schwerlöslichen Verbindungen, Sorption an das Gesteinsmaterial - überein.

Leaching Behaviour of Various Types of
Waste Rocks and A Blast-Furnace Slag :
Hydrogeochemical Studies in the Laboratory

Abstract

This publication is meant as a contribution to the evaluation of chemical effects on groundwater by by-products of the mining (waste rocks) and the iron and steel producing industry (blast-furnace slag) used in road construction.

To determine the dynamics of leaching, large-size laboratory lysimeters had been filled with different waste rocks from coal-mining in Northrhine-Westphalia and with a blast-furnace slag. Hydrogeochemical measurements and chemical analysis of the seepage water had been carried out over a period of almost 2 years.

A potential for groundwater pollution could be demonstrated caused especially in the seepage water of the waste rocks by readily soluble elements like Na^+ and Cl^- on a short-term basis and for both materials by Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} on a longer-term basis.

The pollution has to be regarded as limited in time and extent depending upon the percentage of area taken by road embankments as related to the total drainage area.

A detailed rock analysis, the determination of the chemical associations of heavy metals in the rocks and leaching tests with strongly oxidizing, complexing and other solvents found in natural as well as in soils under anthropogenic influence were used to determine the solubility behaviour of heavy metals under various conditions.

The occurrence of only small concentrations of heavy metals in the seepage water from the lysimeters which as a rule were below the limiting values of drinking water standards, was in close agreement with the results of the determination of the chemical associations - fixing in slightly soluble compounds, sorption to the rock material -.

Vorwort

Die vorliegende Ausarbeitung basiert auf einem Untersuchungsauftrag des Ministeriums für Wirtschaft, Mittelstand und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen⁽⁺⁾, der von Prof. Dr. G. MATTHESS und einer Arbeitsgruppe des Geologisch-Paläontologischen Institutes der Universität Kiel und Mitarbeitern des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen in Krefeld bearbeitet wurde.

Für diese Veröffentlichung wurden die Untersuchungen z.T. beträchtlich erweitert, überarbeitet und vertieft.

Mein Dank gilt besonders Prof. Dr. G. MATTHESS und den Mitgliedern beider Arbeitsgruppen und des Betreuungsausschusses, die den Fortgang der Arbeiten mit fachlichem Rat und sachlicher Kritik unterstützten.

Bei der wasserchemischen Analytik waren mir J. SALAMON und C. BLENDER in Kiel behilflich. E.A. MÜLLER, Dr. H. WERNER und Dr. H. PIETZNER führten die Analysen in Krefeld durch.

Herrn Dr. habil. H.D. SCHULZ und Herrn Dr. A. PEKDEGER, Geologisch-Paläontologisches Institut Kiel, danke ich für ihre hilfreiche Einführung in die Probleme der Datenverarbeitung und der statistischen Auswertung.

Die Tritiumversuche wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Phys. W. RAUERT, Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Neuherberg b. München (Direktor: Prof. Dr. H. MOSER), ausgeführt. Herr cand. phys. H. Rast führte die Messungen durch.

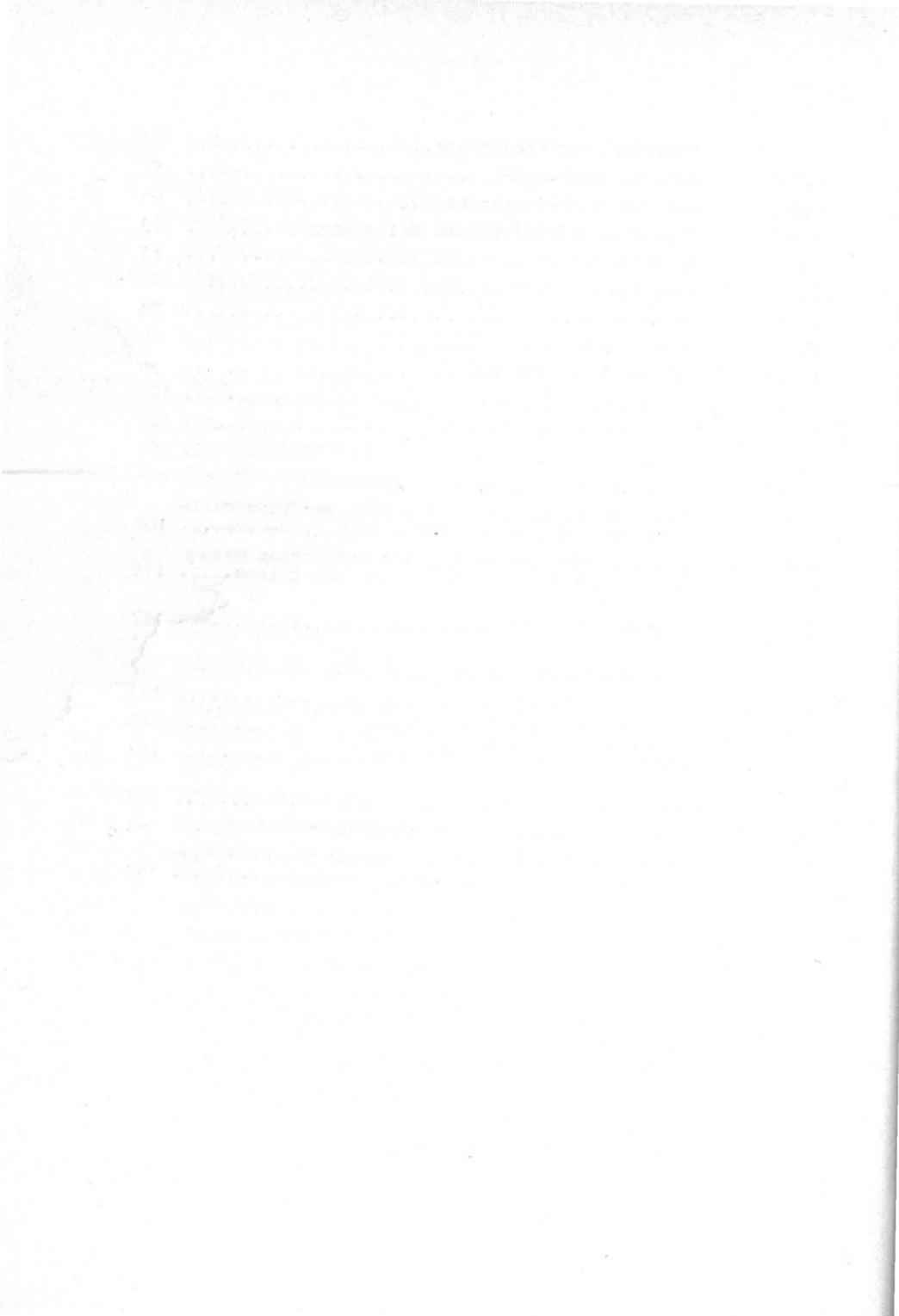
Ihnen allen und vielen ungenannten Angehörigen des Geologisch-Paläontologischen Institutes Kiel, die zum Gelingen dieser Untersuchung beigetragen haben, gilt mein herzlicher Dank.

(+) MATTHESS, G., OETTING, R. & SCHULZ, M. (1979) unter Mitarbeit von WERNER, H., PIETZNER, H. & SUCHAN, K.H.: Einfluß von Berge- und Schlackenmaterialien im Straßenbau auf das Grundwasser. - Gutachten: 208 S.; Kiel.

Inhalt

1.	Einleitung.....	1
1.1	Aufgabe und Ziel der Untersuchung.....	1
1.2	Bisheriger Kenntnisstand.....	3
1.2.1	Umwelteinflüsse von Bergematerialien und Hochofenschlacken.....	3
1.2.1.1	Bergematerialien.....	3
1.2.1.2	Hochofenschlacke (HOS).....	5
1.3	Bisherige Verwendung von Bergematerialien und Hochofenschlacken im Straßenbau.....	6
2.	Untersuchungsobjekte.....	8
2.1	Bergematerialien.....	8
2.1.1	Frischberge.....	9
2.1.1.1	Vorrichtungs- und Querschlagberge.....	9
2.1.1.2	Waschberge.....	10
2.1.2	Haldenberge.....	11
2.1.3	Geologische Zuordnung und geochemische Beschaffenheit der untersuchten Bergematerialien	12
2.2	Hochofenschlacke.....	15
3.	Untersuchungsmethoden.....	21
3.1	Chemisch-physikalische Untersuchungsmethoden..	21
3.2	Laborversuche.....	28
3.2.1	Gesteinsanalytik.....	28
3.2.2	Labor-Großlysimeter.....	29
3.2.2.1	Aufbau.....	29
3.2.2.2	Wasserhaushalt.....	34
3.2.3	Auslaugversuche.....	40
3.2.3.1	Versuchsdurchführung.....	40
3.2.3.2	Herkunft des Materials.....	43
3.2.4	Selektive Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Bindungsformen.....	44
4.	Geochemische Auswertung und Diskussion der Laborversuche.....	45
4.1	Geochemisches Verhalten von etwaigen von den Untersuchungsobjekten ausgehenden Stoffen in den wasserungesättigten Deckschichten und im Grundwasser.....	45

4.2	Untersuchungsergebnisse.....	57
4.2.1	Kationenaustausch.....	57
4.2.2	Eh- und pH-Bedingungen.....	61
4.2.3	Spezifische elektrische Leitfähigkeit.....	63
4.2.4	Alkalien.....	63
4.2.5	Erdalkalien.....	71
4.2.6	Schwermetalle.....	74
4.2.7	Hydrogenkarbonat.....	95
4.2.8	Schwefelverbindungen.....	96
4.2.9	Chlorid.....	100
4.2.10	Stickstoffverbindungen.....	102
4.2.11	Phosphat.....	104
4.2.12	Kieselsäure.....	105
4.2.13	Zusammenfassung und Diskussion der physikalischen und chemischen Ergebnisse.....	106
4.2.14	Statistische Auswertung und Diskussion der physikalischen und chemischen Ergebnisse.....	112
5.	Zusammenfassung.....	127
6.	Schriftenverzeichnis.....	133
6.1	Veröffentlichungen.....	133
6.2	Vorschriften und Richtlinien.....	140
6.3	Unveröffentlichte Unterlagen.....	142
7.	Anhang.....	143
7.1	Ergebnistabellen zu den Auslaugversuchen.....	143
7.2	Ergebnistabellen zur Bestimmung der Bindungsformen.....	154



1. Einleitung

1.1 Aufgabe und Ziel der Untersuchung

Die vorliegende Untersuchung soll die chemischen Auswirkungen auf das Grundwasser bei der Verwendung der Nebenprodukte des Bergbaues (Bergematerialien) und der eisenschaffenden Industrie (Hochofenschlacke) im Straßenbau klären. Die Straßenbauverwaltungen sehen sich vielfach veranlaßt, insbesondere für Dammschüttungen, anstelle der Schüttmaterialien Sand und Kies geeignete Alternativbaustoffe zu verwenden, weil die Gewinnung von Sand und Kies wegen der damit verbundenen, oft schwerwiegenden Eingriffe in die Landschaft mehr und mehr Schwierigkeiten bereitet. Zudem ermittelte die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe für die Verwendung von Sand und Kies im Straßenbau eine verbleibende Verfügbarkeitsdauer von ca. 30-40 Jahren (NAKKEL 1976).

Demgegenüber sehen sich Industrie und Bergbau als Folge des wirtschaftlichen Aufstiegs seit den 50er Jahren dieses Jahrhunderts mit dem Problem konfrontiert, Standorte zur Ablagerung ihrer Nebenprodukte zu finden. Es zeigte sich jedoch auf Grund schädlicher Einflüsse gegenüber der Umwelt, daß diese Stoffe schadlos beseitigt werden müssen, besser aber kontrolliert einer sinnvollen umweltfreundlichen Wiederverwendung zugeführt werden sollten, wofür sich einige Möglichkeiten anbieten (Tab. 1).

Aus verschiedenen Untersuchungen (u.a. SIEBERT & WERNER 1969 und ALTHAUS 1969, unveröffentlicht) ist bekannt, daß Bergematerialien und Hochofenschlacke wassergefährdende Bestandteile in Gewässer abgeben können. Damit ist die Verwendungsmöglichkeit dieser Stoffe im Hinblick auf den allgemeinen Gewässerschutz, insbesondere aber in Wassergewinnungsgebieten, zu prüfen. Nach § 34 Abs. 2 des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) in der Fassung vom 27.7.1957 dürfen Stoffe nur so gelagert oder abgelagert werden, daß eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers oder eine sonstige nachteilige Änderung nicht zu besorgen ist. § 26 Abs. 2 WHG schützt in entsprechender Weise auch die oberirdischen Gewässer.

Tabelle 1: Verwertungsmöglichkeiten von Bergbau- und Hüttennebenprodukten (FLOSS & TOUSSAINT 1976).

Material	Hochofen-schlacke	Hütten-sand	Stahlwerks-schlacke	Berge-materialien
Mechanische Untergrund-verbesserung	+	+	+	+
Straßendämme	+	+	+	+
Tragschicht	+	+	(+)	-
Deckschicht	(+)	-	(+)	-
Wegebefestigung	+	+	+	+

Zeichenerklärung: + = geeignet, (+) = bedingt geeignet,
- = nicht geeignet.

Im einzelnen ergeben sich demnach für die Untersuchungen folgende wichtige Fragen:

1. Welche auswaschbaren Bestandteile sind in den genannten Schüttmaterialien enthalten?
2. In welchem Zeitintervall und unter welchen Bedingungen erfolgt eine Auswaschung dieser Bestandteile und in welchen Mengen? Worin besteht gegebenenfalls die Gefährdung des Grundwassers bzw. des für Trinkwassergewinnung genutzten oberirdischen Wassers?
3. Welchen physikalischen und chemischen Veränderungen unterliegen die gelösten Bestandteile und welche Auswirkungen hat dies auf die Beschaffenheit der Gewässer bei einer Untergrundpassage?

1.2 Bisheriger Kenntnisstand

1.2.1 Umwelteinflüsse von Bergematerialien und Hochofenschlacken

1.2.1.1 Bergematerialien
.....

Je nach Bewuchs und Schüttungsbedingungen können Anhäufungen aus Bergematerialien die Grundwasserbeschaffenheit beeinflussen. Als wichtigste Störgröße wurde von SEMMLER (1958) das Sulfat-Ion herausgestellt, wobei die Intensität der Sulfatfreisetzung von der Korngröße und der Verteilung des in den Bergematerialien enthaltenen Pyrits abhängt, da diese Größen die Oxidation des Pyrits (1) beeinflussen. Die entstehende freie Schwefelsäure setzt in den Sickerwässern die pH-Werte bis auf ca. 2,5 herab.



In einer Untersuchung der Sulfat- und Chloridauswaschung aus Bergematerialien fanden SIEBERT & WERNER (1969), daß der Chloridgehalt in den Bergematerialien durch die Beschaffenheit der Grubenwässer (MICHEL et al. 1974) und der Waschwässer wesentlich bestimmt wird. Bei der Auswaschung steigt der Chloridgehalt in den Sickerwässern oder den betroffenen Grundwässern zeitlich begrenzt stark an und nimmt danach rasch ab.

Die Sulfatgehalte in den Sickerwässern sind, wie bereits SEMMLER (1958) hervorhebt, von der Belüftung und somit der Oxidationsmöglichkeit des Pyrits, der Korngrößenverteilung, insbesondere des Pyrits, der Wasserdurchlässigkeit und -sättigung der Bergematerialien und dem Bewuchs abhängig. Nach SIEBERT & WERNER (1969) tritt bei der Bergeverkippung in Baggerlöchern, also unterhalb des Grundwasserspiegels, nur eine geringfügige Erhöhung des Sulfatgehaltes auf, da auch der Sauerstoffgehalt des Grundwassers gering ist. In Hochhalden können dagegen z.T. hohe Sulfatgehalte auftreten,

da der Luftsauerstoff ständig zur Oxidation des im Pyrit gebundenen Schwefels zur Verfügung steht. Bei einem Laborversuch fanden diese Autoren nach 18 Versuchstagen den Sulfatgehalt von Auslaugwässern in einer belüfteten Probe ca. 8-9 mal höher vor als in einer unbelüfteten Probe. Die Autoren schlagen daher zur Verminderung der Sulfat- "Produktion" vor, Niederschlagswässer oberflächlich abzuleiten oder den Belüftungsgrad der Berge durch Abdecken mit bindigem Material oder durch Begrünen herabzusetzen. Ferner sollten die Bergematerialien auf undurchlässigem Untergrund eingesetzt und die auftretenden Sickerwässer in einen Vorfluter geleitet werden. Die Wasserdurchlässigkeit der Berge sollte durch Verdichten herabgesetzt werden.

Mit der Verdichtung von Bergematerialien beschäftigten sich ANNEN & STALMANN (1968) bei der Prüfung von Nutzungsmöglichkeiten im Deich- und Dammbau. Hierbei erwiesen sich Laborversuche zur Feststellung von Durchlässigkeitsbewerten an Bergematerialien als nicht zufriedenstellend. Bei Großversuchen konnte nachgewiesen werden, daß die Wasserdurchlässigkeit von Dammschüttungen durch Verdichtung und Selbstverdichtung um den Faktor 20 gesenkt werden kann. Voraussetzung ist allerdings, daß die Bergematerialien lagenweise eingebracht und verdichtet werden, so daß Trockendichte und Scherfestigkeit erhöht werden können. Hierzu ist beim Einbau ein optimaler Wassergehalt von 6-7% erforderlich, damit die Hohlräume durch einen Schmiereffekt verstopft, jedoch nicht als Porenwasserpuffer wirken können. Diese Autoren weisen darauf hin, daß bei Betonbauwerken mit Schäden durch Sulfatangriff zu rechnen ist.

SCHÖNE-WARNEFELD (1973) macht darauf aufmerksam, daß bei der Oxidation von Pyrit zu Eisensulfaten ca. 8 MJ/kg frei werden, die bei schneller Oxidation zu Temperaturerhöhungen in aufgehaldeten Bergematerialien führen können.

RICK (1973, 1974) nimmt an, daß bis zu 50% der im Ruhrgebiet anfallenden Waschberge im Straßenbau eingesetzt werden könnten, falls die Dammschüttungen durch geeignete Maßnahmen (hohe Verdichtung, Abdecken der Böschungen durch inertes Material) flankiert werden.

Aus hygienischer Sicht verweist ALTHAUS (1968) auf mögliche Gewässerschäden durch Sickerwässer aus Dammschüttungen mit derartigen Baustoffen, woraus er die Notwendigkeit vorheriger Untersuchungen und die Durchführung schadenabwendender Baumaßnahmen ableitet.

LIBICKI (1977) untersuchte mit einer Versuchshalde (470.000 m³) die Beeinflussung des Grundwassers durch Bergematerialien des polnischen Steinkohlenreviers (Oberschlesien) an definiert angelegten Deponien und wies deutliche Erhöhungen der Konzentrationen von Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻, CN⁻, NH₄⁺, Cd²⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, B³⁺ und Mo²⁺ im Grundwasserunterstrom der Deponien nach.

1.2.1.2 Hochofenschlacke (HOS)

Nach ALTHAUS (1968) rief Sickerwasser aus auch mit Hochofenschlacke geschütteten Straßendämmen bei ungünstigen Einbauverhältnissen, die die Einsickerung von Niederschlagswasser in die Dämme ermöglichen, unerwünschte Einwirkungen auf die Umgebung hervor. An zwei Dämmen wurden in den Sickerwässern am Dammfuß pH-Werte von 9,5 bzw. 11,7, ein KMnO₄-Verbrauch von 37.300 mg/l bzw. 1.870 mg/l und Sulfatgehalte von 38.700 mg/l bzw 5.050 mg/l beobachtet. An einer dritten Stelle veränderte der Ablauf eines Brückenbauwerkes und eines Straßendamms die Beschaffenheit eines Bachwassers: der pH-Wert stieg von 7,0 auf 9,55, der KMnO₄-Verbrauch von 13,6 auf 2.520 mg/l und der Sulfatgehalt von 149 auf 1.800 mg/l. Nach ALTHAUS (1969, unveröffentlicht) sind die Ursachen dieser Veränderung weitgehend in der Hochofenschlacke zu suchen, die nach Angaben der für den jeweiligen Bauabschnitt zuständigen Behörden oder örtlichen Bauleitungen als Dammschüttmaterial verwendet wurde.

Die technischen Anforderungen, die Gewässerschäden minimieren, können in der Regel erfüllt werden (FLOSS & TOUSSAINT 1976). Unterliegt die Hochofenschlacke jedoch der Auswaschung im Schwankungsbereich der Grundwasseroberfläche oder in stauender Nässe, bei zu langem Offenliegen oder bei bakterieller Sulfid-Oxidation, so treten Konzentrationserhöhungen an SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Mn^{2+} , K^+ und Na^+ auf (SCHWARZ 1977). Die erhöhten Werte an NH_4^+ , Fe^{2+} und Mn^{2+} können als indirekte Hinweise auf Reduktionsvorgänge im verunreinigten Oberflächenwasser gewertet werden, die durch ausgewaschene Hochofenschlacke ausgelöst werden.

1.3 Bisherige Verwendung von Bergematerialien und Hochofenschlacken im Straßenbau

Bergematerialien werden entweder im Damm- und Deichbau, bei der Verfüllung untertägiger Hohlräume oder der Hinterfüllung von Widerlagern verwendet (LEININGER & SCHIEDER 1975). Von den jährlich anfallenden rund 63 Mill. t Berge wurden 1973 im Damm- und Deichbau rund 14 Mill. t verwendet. Der überwiegende Teil der verbleibenden Berge wird der Aufhaldung zugeführt. Der anteilig im Gestein am stärksten vertretene Tonstein hat die Eigenschaft, bei Wasseraufnahme zu zerfallen, was bei der Deichschüttung eine allmähliche Selbstverdichtung bewirkt (ANNEN & STALMANN 1968). Zur Erreichung der optimalen Standfestigkeit einer Schüttung ist besonders auf ein ausgeglichenes Verhältnis der Körnungen zu achten. Eine Selbstentzündung der Berge mit einem Gesamtkohlenanteil <15 % ist bei Verdichtung des Schüttgutes durch Transportfahrzeuge und Reduzierung des Luftzutritts durch hinreichende Abdeckung nicht zu befürchten.

Hochofenschlacke fällt mit jährlich 12 Mill. t an (1976). Davon werden ca. 7 bis 9 Mill. t im Straßenbau verwendet, vor allem in der ersten Tragschicht (Frostschutzzschicht), sowie untergeordnet auch in der zweiten Tragschicht.

Hinsichtlich des Grundwasserschutzes und der technischen Verwendbarkeit von Bergematerialien und Hochofenschlacken liegen Vorschriften und zahlreiche Gutachten vor, von denen die für diese Untersuchung entscheidenden in Abschnitt 6.2 und 6.3 zusammengestellt sind (s.a. SCHULZ 1979).

Im Merkblatt für bautechnische Maßnahmen an Straßen in Wasser- gewinnungsgebieten (Ausgabe 1971) der Forschungsgesellschaft für das Straßenwesen e.V. ist der Einbau von Schüttmaterialien, die auswaschbare oder auslaugbare wassergefährdende Bestandteile enthalten, wie Material aus Halden, bzw. Schlacken der chemischen Industrie und der Hüttenindustrie, in der Wasserschutzzone III A und III B sowohl im Oberbau wie auch im Unterbau nicht zulässig.

2. Untersuchungsobjekte

Bei der Verwendung von Alternativbaustoffen im Straßenbau werden Bergematerialien für Dammschüttungen und die Hochofenschlacke für Frostschutzschichten verwendet. Daher werden zunächst die Eigenschaften dieser Alternativbaustoffe vorgestellt.

2.1 Bergematerialien

Als "Berge" werden im Steinkohlenbergbau die Nebengesteine von Kohleflözen bezeichnet. Die Berge enthalten in feinen Schichten oder in feiner Verteilung meist noch einen geringen (5-10 %) Anteil an kohriger Substanz. Die im Nordrhein-Westfälischen Steinkohlengebiet anfallenden Berge bestehen aus folgenden Gesteinsarten (KUKUK & HAHNE 1962, ergänzt) (Tab. 2):

Tabelle 2: Petrographische Zusammensetzung der Berge

Gesteinsart	Korngröße (in mm)	Hauptbestand- teile	Nebenbestand- teile
Schieferton	< 0,02	Montmorillonit Illit, Kaolinit	Pyrit, Quarz, Mar- kasit, Baryt
Brand- schiefer	< 0,02	Kohle, Montmoril- lonit, Illit, Kaolinit	Baryt, Pyrit, Mar- kasit, Quarz
Sandschie- ferton	0,02-0,2	Quarz, Montmoril- lonit, Illit, Kaolinit	Pyrit, Baryt, Kohle, Feldspat, Glimmer
Sandstein	0,2-2,0	Quarz	Montmorillonit, Baryt, Feldspat, Pyrit, Kohle, Glimmer
Konglomerat	> 2,0	Quarz, Lydit, Toneisensteine, Kohle	Feldspat, Baryt, Dolomit
Quarzit	-	Quarz	
Eisenstein	-	Siderit, Kohle, Illit, Kaolinit, Montmorillonit	
Kaolinitton- stein	-	Montmorillonit, Illit, Kaolinit, Quarz	Leverrierit

Als Kluftbeläge treten Minerale wie Sphalerit, Galenit, Quarz, Baryt, Chalcopyrit, Markasit, Pyrit, Siderit, Ankerit und Apatit auf. Im Zusammenhang mit den in Klüften und Spalten zirkulierenden Solwässern sind als sekundäre Bildungen Gips, Schwefel, Halit, Goethit, Lepidokrokit und zahlreiche weitere Schwermetallverbindungen mit Chloriden, Karbonaten und Sulfaten zu nennen.

Als Brandschiefer werden Tonschiefer bezeichnet, die von feinen Kohlenlagen durchsetzt sind. Der Kohlenanteil erreicht in diesen Gesteinen bis zu 20 Vol.-%.

Die durch den Überlagerungsdruck des Deckgebirges und die tektonische Beanspruchung bewirkte Einregelung der Mineralkörner verursacht besonders bei den Ton- und Schluffsteinen eine geringe Gesteinsfestigkeit. Auf Grund ihrer mineralogischen Zusammensetzung neigen sie zum Quellen. Die Berge sind daher mit Ausnahme der Sandsteine, Sandschiefer und durchgebrannten Berge (Rote Halde) stark verwitterungsempfindlich.

Die Verwitterung ist im oberflächennahen Bereich der Halden gut zu beobachten. Sie tritt jedoch bei Bedeckung der Halden mit Fremdmaterial stark zurück.

Nach der Lagerdauer vor Verwendung wird zwischen Frisch- und Haldenbergen unterschieden.

2.1.1 Frischberge

Nach der Herkunft der Berge und der Art ihrer Aufbereitung lassen sich Frischberge zwei Gruppen zuteilen:

2.1.1.1 Vorrichtungs- und Querschlagberge

Die Vorrichtungs- und Querschlagberge fallen beim Auffahren von Stollenstrecken und Querschlägen sowie beim Abteufen von Schächten an. Sie sind überwiegend grobkörnig und schlecht sortiert. Je nach den durchfahrenen Schichten kann ihre petrographische Zusammensetzung sehr wechselhaft sein. Sandsteine und Sandschiefer sind anteilig meist stärker vertreten als in den aus flöznahen Schichten anfallenden Waschbergen. Die Vorrichtungsberge sind unverwittert und bergfeucht (Wassergehalt ca. 3,5 Gew.-%). Sie machen 10 % der Gesamtmenge der Bergematerialien aus.

2.1.1.2 Waschberge

Die Waschberge stammen aus den unmittelbaren Liegend- und Hangendschichten der Kohleflöze. Sie stellen mit ca. 90 % den überwiegenden Anteil der Berge. Sie werden erst bei der Aufbereitung von der Kohle getrennt und weisen daher einen höheren Grad an Gleichförmigkeit auf als die Querschlagberge. Die angewendeten Aufbereitungsverfahren (Schwere- oder Bergetrübeverfahren, Setzmaschinenverfahren, Schwemmverfahren) bewirken eine Sortierung in:

- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1. Flotationsberge | < 0,75 mm |
| 2. Feinberge | < 10,00 mm |
| 3. Grobberge | 10-80 mm, bzw 10-120 mm. |

Petrographisch setzen sich die Waschberge folgendermaßen zusammen (SCHÖNE-WARNEFELD 1973):

Schieferton	50 - 70 Vol.-%
Sandschiefer und Sandsteine	20 - 40 Vol.-%
Brandschiefer und Kohle	5 - 15 Vol.-% .

Dem entspricht ein Mineralbestand von:

Glimmer- und Tonmineralen (vorwiegend Muskovit und Illit)	50 - 75 Vol.-%
Quarz	15 - 30 Vol.-%
Karbonaten	2 - 10 Vol.-%
Pyrit und Markasit	ca. 1 Vol.-%
kohliger Substanz	5 - 10 Vol.-%.

Der Wassergehalt der Grobberge liegt im Durchschnitt bei 5 - 8 Gew.-%, max. bei 15 Gew.-%. Er kann jedoch bei den Brandschiefern auf 20 Gew.-% ansteigen.

2.1.2 Haldenberge

Die Haldenberge bestehen aus unterschiedlichen Anteilen von Vorrichtungs- und Waschbergen. Dieses Material hat sich unter der Einwirkung der Atmosphärilien physikalisch und mineralogisch-chemisch umgewandelt. Kommt es bei ausreichender Sauerstoffzufuhr und behinderter Wärmeabgabe zur Selbstentzündung einer Halde, so entstehen sog. gebrannte Berge (Rote Halde), die erfahrungsgemäß sehr verwitterungsbeständig sind.

Am Beispiel der von 1900 - 1920 aufgeschütteten Bergehalde Recklinghausen II, Zeche Ewald, deren Inneres durch einen Lehrstollen begehbar ist, zeigt sich, daß Bergehalde sich anscheinend abweichend von anderen Abfallhalden entwickeln.

(MATTHESS, G., OETTING, R. & SCHULZ, M. 1979, unveröffentlicht).

Während derartige aus anorganischen und organischen Stoffen aufgebaute Halden einer typischen Alterung (WOLTERS 1965) unterliegen, wodurch Verdichtung und anaerobe Umwandlungen zu einer Konservierung und Festlegung des Materials führen und eine oxidative Verwitterung auf die oberste Schicht beschränkt bleibt, werden anscheinend Bergehalde insgesamt oxidativ verwittert, wobei eine Selbstdichtung und Versteinung eintritt. Allen genannten Haldentypen ist anscheinend der Selbstdichtungseffekt gemeinsam.

Eine chemische Untersuchung einer Sickerwasserprobe aus dem Lehrstollen vom 14.10.1975 durch das Ruhrkohlen-AG-Zentral-laboratorium (Analytiker: Dr. Plankert) ergab folgende Werte (Tab. 3):

Chlorid war nur in Spuren, Eisen überhaupt nicht nachweisbar.

Tabelle 3: Chemische Analyse einer Wasserprobe aus dem Lehrstollen der Bergehalde Recklinghausen II, Zeche Ewald (in mg/l)

pH	Abdampfrückstand	SO_4^{2-}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
4,6	2.720	1.881	5,5	581	64	30

2.1.3 Geologische Zuordnung und geochemische Beschaffenheit der untersuchten Bergematerialien

Das Frischbergematerial, das mit den verschiedenen Untersuchungstechniken betrachtet wurde, stammt aus folgenden Zechen und Schichten des Oberkarbon (s. Tab. 4).

Tabelle 4: Herkunft der untersuchten Frischbergematerialien

Zeche	Geologische Zuordnung
Osterfeld (Oberhausen)	Horster, Essener und Bochumer Schichten
Erin (Castrop-Rauxel)	Wittener und Bochumer Schichten
Niederberg (Neukirchen-Vluyn)	Wittener Schichten
Auguste-Victoria (Marl)	Horster Schichten
Friedrich-Heinrich (Kamp-Lintfort)	Bochumer und Essener Schichten
Lohberg (Dinslaken)	Dorstener Schichten
Nordstern (Gelsenkirchen-Horst)	Dorstener Schichten
Rheinland (Pattberg) (RepeLEN)	Essener Schichten
Prosper II (Bottrop)	Essener und Horster Schichten
Walsum (Walsum)	Dorstener Schichten
Westerholt (Gelsenkirchen-Westerholt)	Bochumer, Essener, Horster und Dorstener Schichten

Die bearbeiteten Bergematerialien bestehen nach dem Vorhergesagten vorwiegend (50 - 70 Vol.-%) aus Tonsteinen. Diese sind dichte, hell- bis dunkelgraue Gesteine von geringer Härte und Festigkeit, die zum Zerfall und zum Aufquellen neigen. Auf Grund der mit dem geologischen Alter zunehmenden diagenetischen Verfestigung sind diese Erscheinungen bei den älteren Tonsteinen weniger ausgeprägt als bei den jüngeren. Meistens erscheinen die Tonsteine gebändert oder streifig, da tonige und sandige Lagen miteinander wechseln. Weiterhin enthalten die Bergematerialien größere Anteile von "Sandschiefern" und Sandsteinen. Dabei stellen die Sandschiefer ein Übergangsgestein zwischen Tonsteinen und Sandsteinen dar (ULLMANN 1978).

Tabelle 5 gibt die chemischen Analysen der hier untersuchten Bergematerialien wieder (Analytiker: PIETZNER, WERNER, OETTING). Bei der Auswertung der chemischen Analyse des Bergematerials und ihrer Eluate ist die Beschaffenheit der in der Regel mineralisierten Grundwässer vor Ort und der Waschwässer zu berücksichtigen. Tabelle 6 gibt daher Analysen derartiger Mineralwässer und Waschwässer wieder. Als Waschwässer werden häufig Grubenwässer mit z.T. hohen Konzentrationen an gelösten Stoffen verwendet (MEERMAN 1955).

Der Vergleich der Analysen der hier untersuchten Bergematerialien (Tab. 5) mit den vorliegenden geochemischen Durchschnittsanalysen für Tone und Tonsteine (Tab. 7) zeigt weithin gute Übereinstimmung, die noch deutlicher würde, wenn die veröffentlichten Durchschnittswerte mit ihren Streubreiten angegeben wären. Die gegenüber den Durchschnittswerten (Tab. 7) erhöhten Gehalte an Pb und Zn sind einmal auf die gegenüber Montmorillonit erhöhten Schwermetallgehalte der hier vorherrschenden Illite und auf die Bindung von Schwermetallen in der kohligen Substanz (bis zu 178.000 mg Org. C/kg) zurückzuführen. Zum anderen sind in den karbonischen Schichten des nordrhein-westfälischen Kohlereviers Vererzungen bekannt, wie z.B. die Blei-Zink-Erzgänge der Zechen Christian Levin und Prosper (BUSCHENDORF et al. 1957) und Auguste-Victoria (HESEMANN & PILGER 1949, 1951).

Tabelle 5: Chemische Gesteinsanalysen der Bergematerialien und der Hochofenschlacke (HOS) (in mg/kg)

	Osterfeld	Erin	Niederberg	Auguste-Victoria	Friedr.-Heinrich	Lohberg	Nordstern	Pattberg	Prosper II	Walsum	Westerholt	HOS
SiO ₂	466.000	512.000	503.400	521.800	522.400	548.800	493.000	421.500	535.600	410.300	459.000	358.900
TiO ₂	8.040	8.810	8.660	8.880	8.590	8.350	8.330	7.250	9.140	7.550	n.b.	15.900
Al ₂ O ₃	196.500	228.400	200.400	199.600	191.000	191.200	210.900	199.600	214.100	196.900	262.000	115.400
Fe ₂ O ₃	89.900	42.800	65.200	49.000	60.070	43.500	67.100	59.200	46.400	30.300	41.500	17.900
MnO	1.410	510	1.010	670	940	1.050	930	760	690	350	465	6.090
MgO	19.700	14.700	14.400	12.800	17.100	17.200	19.000	17.800	15.700	13.000	4.230	63.500
CaO	8.700	1.620	4.960	3.270	9.270	2.220	5.720	11.900	2.240	5.520	2.940	402.300
SrO	120	170	130	190	140	150	200	140	140	130	n.b.	280
BaO	640	780	870	640	540	520	600	550	570	430	n.b.	810
Na ₂ O	3.810	3.330	4.790	1.760	3.150	1.760	1.600	1.760	2.150	2.450	2.630	3.000
K ₂ O	34.700	43.000	37.200	32.900	35.600	32.200	34.500	36.200	35.700	33.800	21.700	7.390
P ₂ O ₅	1.160	770	1.770	1.340	1.620	1.230	1.680	1.600	1.120	1.400	n.b.	n.n.
SO ₄	4.070	2.090	2.650	3.570	8.470	3.500	5.980	9.980	4.580	10.970	10.280	8.770
Cl	270	380	590	570	219	148	290	148	148	183	113	n.n.
Ca	0,3	0,1	0,5	0,2	0,4	0,4	0,4	1	0,5	0,3	1,1	0,09
Co	16	11	18	14	8	15	18	16	13	13	19	5
Cr	76	80	79	65	120	140	205	100	95	95	105	30
Cu	33	51	36	42	60	58	72	66	66	80	69	n.n.
Ni	73	73	77	78	45	124	33	47	61	94	40	9
Pb	42	48	50	55	65	170	30	125	80	160	135	15
Zn	82	29	208	89	107	125	115	140	100	125	225	n.n.
N _{ges.}	2.032	2.411	2.285	2.060	2.101	2.231	1.907	3.410	2.339	4.367	2.833	302
C _{ges.}	71.600	38.900	56.200	34.400	53.400	66.800	23.700	182.200	73.000	158.900	46.800	2.300
C _{org.}	69.100	38.300	55.300	34.000	51.000	65.200	22.900	178.200	72.600	156.600	46.500	1.700
CO ₂	9.200	2.200	3.300	1.500	8.800	5.900	2.900	14.600	1.500	8.400	1.100	2.200
Glühverlust	168.500	141.950	157.100	146.450	149.500	121.000	159.000	236.900	138.200	300.700	188.000	1.500

Tabelle 6: Chemische Analysen von Mineralwässern und Waschwässern (nach MICHEL & RÜLLER 1964, MICHEL et al. 1974, HESEMANN und PILGER 1951) (in mg/l)

n.n. - nicht nachweisbar, n.b. - nicht bestimmt

	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Teufe (m)
Mineralwässer:							
Osterfeld	6,2	79.520	n.n.	n.b.	41.200	6.075	-810
Osterfeld	6,5	76.680	n.n.	n.b.	40.000	5.646	-627
Osterfeld	6,6	82.360	n.n.	n.b.	45.500	4.570	-722
Osterfeld	n.b.	82.969	n.n.	n.b.	43.073	6.012	-757
Osterfeld	n.b.	81.980	Sp.	n.b.	42.640	4.820	-934
Pattberg	n.b.	78.615	n.n.	n.b.	47.719	1.313	-650
Pattberg	n.b.	67.440	3.248	n.b.	43.000	1.404	-650
Lohberg	n.b.	81.032	Sp.	n.b.	48.225	1.635	-941
Lohberg	n.b.	39.400	709	n.b.	39.624	3.334	-773
Auguste-	n.b.	111.630	Sp.	n.b.	59.907	7.840	-975
Victoria	n.b.	65.880	n.n.	n.b.	29.758	7.786	-857
"	n.b.	7.350	156	n.b.	n.b.	285	1. Mergelsohle
"	6,0	55.500	n.b.	n.b.	n.b.	3.970	-800
"	5,0	57.500	n.b.	n.b.	n.b.	3.850	-800

Waschwässer:

Niederberg	7,7-8,1	831- 2.700	198-322	30-90
Friedrich- Heinrich	7,8-8,3	1.750- 2.070	215-238	n.b.
Erin	6,9-7,6	114-42.900	280	0,6- 7
Pattberg	6,7-7,1	53- 3.400	128-888	0,4-40

2.2 Hochofenschlacke

Die zu den Eisenhüttenschlacken gehörende Hochofenschlacke entsteht beim Roheisenschmelzprozess gleichzeitig mit dem erschmolzenen Roheisen als nichtmetallisches Nebenprodukt.

Bei den heutigen Verhüttungstechniken fallen pro Tonne Stahlroheisen ca. 320 kg Schlacke, bei Thomasroheisen ca. 380 kg an (MAAS & SCHWOLOW 1974).

Eisenhüttenschlacken können chemisch in drei Gruppen eingeteilt werden, die sich in ihren Hauptbestandteilen unterscheiden:

Tabelle 7: Mittlere Zusammensetzung von Tongesteinen, Magmatiten, Sandsteinen und Karbonaten (nach TUREKIAN & WEDEPOHL 1961, WEDEPOHL 1967, TUREKIAN & WEDEPOHL 1971 aus RÜSLER & LANGE 1976, MATHESS 1974) und von Meerwasser (TUREKIAN 1969) im Vergleich zu den untersuchten Bergematerialien (in mg/kg).

Bergematerial (11 Proben)	Durchschnitt Tone, Tonsteine (277 Proben)	Magmatite	Sandsteine	Karbonate	Meerwasser		
SiO ₂	410.300 - 548.800	589.000	653.250	787.152	51.336	Si	2,9
TiO ₂	7.250 - 9.140	8.000	7.000	2.502	667	Ti	-
Al ₂ O ₃	191.000 - 262.000	167.000	148.000	47.238	7.936	Al	0,001
Fe ₂ O ₃	30.300 - 89.900	28.000	50.622	14.014	5.434	Fe	0,0034
FeO		37.000					
MnO	350 - 1.410	1.000	891	392	1.420	Mn	0,0004
MgO	4.230 - 19.700	26.000	23.046	11.606	77.926	Mg	1.290
CaO	1.620 - 11.900	22.000	40.151	54.700	422.918	Ca	411
Na ₂ O	1.600 - 4.790	16.000	33.026	4.448	539	Na	10.800
K ₂ O	21.700 - 43.000	36.000	33.970	12.889	3.252	K	392
P ₂ O ₅	770 - 1.770	2.000	1.856	390	916	P	0,088
SO ₄	2.090 - 10.970	5.542	929	719	3.595	S	904
Cl	113 - 590	170	320	10	150	Cl	19.400
N	1.907 - 4.367	600	20	-	-	N	16,17
Cd	0,1 - 1,1	0,3	0,1	0,02	0,035	Cd	0,00011
Zn	29 - 225	95	60	16	20	Zn	0,005
Cr	65 - 205	90	70	35	11	Cr	0,0002
Cu	33 - 80	45	30	30	4	Cu	0,0009
Co	8 - 19	19	12	0,3	0,1	Co	0,00039
Ni	33 - 124	68	44	2	20	Ni	0,0066
Pb	30 - 170	20	15	7	9	Pb	0,00003

1. Kalksilikatschlacken, FeO-arm: Hochofenschlacken
2. Kalksilikatschlacken
3. Kalkphosphatschlacken FeO-reich: Stahlwerksschlacken

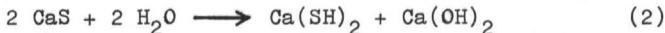
Das hier verwendete Untersuchungsmaterial ist eine Hochofenschlacke der August-Thyssen-Hütte aus Duisburg-Beekerwerth, die in die Gruppe der FeO-armen Kalksilikatschlacken gehört, wie aus dem im folgenden erläuterten Basengrad und einem Vergleich der Analysenwerte der bearbeiteten Hochofenschlacke mit einer Durchschnittsanalyse von KRASS & VINKLOE (1975) zu schließen ist (Tab. 5 und 8).

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung von Hochofenschlacke (in mg/kg)

	Durchschnittliche Streuwerte	Hochofenschlacke der August-Thyssen-Hütte, Duisburg-Beekerwerth
SiO ₂	300.000-400.000	358.900
Al ₂ O ₃	80.000-160.000	115.400
CaO	350.000-450.000	402.300
MgO	30.000-120.000	63.500
K ₂ O+Na ₂ O	8.000- 22.000	10.390
FeO	3.000- 15.000	16.100
MnO	2.000- 15.000	6.090
P ₂ O ₅	0- 10.000	n.n.

Bei der Roheisenherstellung nach dem basischen Schmelzverfahren wird der Hochofen mit einem aus Erz, Kalkstein und Koks bestehendem Möller beschickt. Der Kohlenstoff im Koks reduziert bei hohen Temperaturen die Eisenoxidverbindungen unter Bildung von Kohlenstoff und Kohlendioxid. Die Hochofenschlacke wird aus der Gangart der Eisenerze und dem Kalkstein gebildet, wobei die Zugabemenge des Kalksteins die Basizität steuert. Ferner bindet der Kalk in der Hochofenschlacke den Schwefelgehalt des Kokses. Es bilden sich Calciumsulfide, die sich nach KÄMPFE (aus KEIL 1963) mit Wasser

umsetzen können, wobei Calciumhydrosulfid und Calciumhydroxid entstehen (2):



Die Gehalte der wichtigsten chemischen Komponenten sind dabei abhängig von der Möllerbeschickung des Hochofens. Die Hochofenschlacken sind danach als ein relativ eng einzugrenzendes Mehrstoffsystem zu betrachten, deren chemische Zusammensetzung - abhängig von den verwendeten Erzen und Zuschlagstoffen - etwa durch folgende Minimal- und Maximalwerte (KRASS & VINKELOE 1975) (Tab. 8) umschrieben wird. In Tabelle 8 ist weiterhin die Analyse der hier untersuchten Hochofenschlacke aufgenommen (vgl. auch Tab. 5), die gut in den Streubereich hineinpaßt.

Je nach Entstehungstemperatur, die von 1.300-1.600 °C variiert, unterscheidet sich die mineralogische Zusammensetzung der Schlacke. Eine mögliche Zusammensetzung gibt KEIL (1963) an (Tab. 9).

Allein die Melilithe, Mischkristalle aus Gehlenit und Åkermanit, machen meist mit über 90 Gew.-% den Hauptbestandteil der Hochofenschlacke aus.

Tabelle 9: Mineralogische Zusammensetzung von Hochofenschlacke

Gehlenit	$2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Åkermanit	$2 \text{ CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$
Dicalciumsilikate	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Rankinit	$3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$
Wollastonit	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Merwinit	$3 \text{ CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$
Monticellit	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
Oldhamit	CaS

Hinzu kommen sehr geringe Gehalte an Olivin, Pyroxen, Anorthit, Spinell, Leucit, Calcium-, Mangan-, Eisensulfid, Magnetit.

Die mineralogische Zusammensetzung der Hochofenschlacke kann für die Hauptkomponenten in dem Dreistoffsysten $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ und unter Heranziehung des Dreistoffsystens $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ dargestellt werden (Abb. 1). Hierfür werden die drei wichtigsten Hauptkomponenten auf 100 % umgerechnet. Damit ist das Mehrstoffsystem der Hochofenschlacke zwar vereinfacht, jedoch würde eine Berücksichtigung weiterer Komponenten die Darstellung für die vorliegenden Zwecke unnötig verkomplizieren.

Eine Schlacke wird schließlich als "basisch" bzw. "sauer" eingestuft, je nachdem ob ihr Basengrad, d.h. das Verhältnis von CaO zu $\text{SiO}_2 > 1$ oder < 1 ist. Die Analysenwerte der Hochofenschlacke der August-Thyssen-Hütte (Tab. 5) weisen ein CaO/SiO_2 -Verhältnis von 1,1 auf, womit sie als basisch anzusehen ist. Ihre Lage im Dreistoffsysten $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ zeigt Abbildung 1.

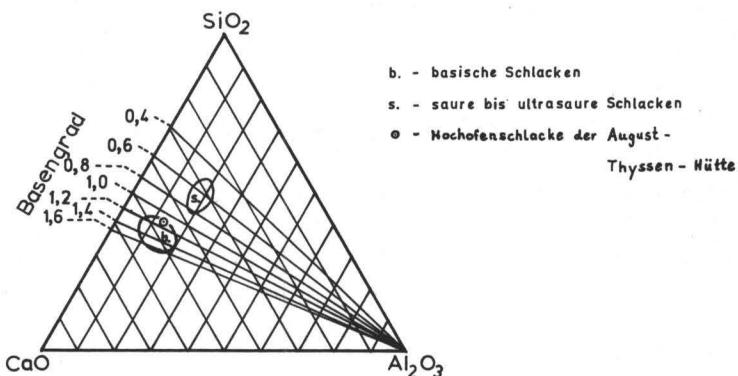


Abb. 1: Lage einiger Schlackenarten im Dreistoffsysten $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ und ihr Basengrad (verändert nach KEIL 1963)

Je nach Abkühlungsgeschwindigkeit bilden sich verschieden strukturierte Kunstgesteine:

1. Schnelle Abkühlung mit Wasser (Abschreckung) liefert Hütten- sand mit mehr als 98 % Glasanteil, der zur Zementherstellung verwendet wird.

2. Langsame Abkühlung mit Wasser ergibt Hüttenbims mit aufgeschäumter Glasmatrix.
3. Kristalline Hochofenschlacke entsteht bei langsamer Abkühlung an der Luft in 4-7 cm mächtigen Lagen in "Beeten" mit einem Fassungsvermögen von ca. 20.000 t. Dieses Material wird nach Brechen und Klassieren im Straßenbau eingesetzt.

3. Untersuchungsmethoden

Die Auswirkungen von im Straßenbau einzusetzenden Berge- und Schlackenmaterialien auf das Grundwasser wurden durch Labormessungen untersucht. Dabei wurden folgende grundsätzliche Methoden angewendet:

1. An Labor-Großlysimetern, die mit Bergematerial und Hochofenschlacke beschickt wurden, wurde der Auslaugungsvorgang ohne sonstige anthropogene Einwirkungen untersucht.
2. In Auslaugversuchen kleinen Maßstabes wurde schließlich versucht, die Wirkmechanismen der hier interessierenden Stoffe zu erklären.
3. Die Bestimmung der Bindungsformen gab Aufschluß über eine mögliche Mobilisierung, insbesondere der Schwermetalle.
4. Die statistische Auswertung diente der Korrelierung der einzelnen Parameter.

3.1 Chemisch-physikalische Untersuchungsmethoden

Die Analyse der Gesteinsproben erfolgte zum einen im Laboratorium des Geologischen Landesamtes NW in Krefeld, zum anderen im Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel, wo auch die Sickerwasserproben der Laborlysimeter bearbeitet wurden.

Die zu analysierende Wassermenge wurde in je zwei 1.000 ml-Polyäthylenflaschen abgefüllt, jeweils 1.000 ml zur Analyse der Hauptelemente und zur Feststellung der physikalischen Eigenschaften, soweit sie nicht bereits am Lysimeter vorgenommen wurden (s.u.: Eh-Messung) und 1.000 ml zur Spurenelementbestimmung. Für diese Bestimmung wurde sie nach der Entnahme gefiltert und mit HNO_3 auf einen pH-Wert von 2 angesäuert, um eine Adsorption der Spurenelemente an den Wänden der Probenbehälter zu vermeiden.

Für die Spurenelementanalytik wurde den Sickerwässern der Hochofenschlacke vor der Säurezugabe H_2O_2 zugesetzt, um die darin vorhandenen Thiosulfate zu oxidieren (3):



Bis zur Bearbeitung wurden die Proben kühl aufbewahrt.

Vorbehandlung der Proben:

Die unfiltrierten Wässer wurden im Labor zuerst auf ihre Färbung und eventuellen Bodensatz hin geprüft. Da die ersten Probeserien der Sickerwässer aus den Laborlysimetern einen geringen Bodensatz aufwiesen, mußten die Wässer filtriert werden, wobei der Rückstand verworfen wurde. Bei den folgenden Probeserien der Sickerwässer aus den Laborlysimetern erübrigte sich eine Filtration, da die ablaufende Wassermenge pro Zeiteinheit verringert und so weniger Feinmaterial mitgerissen wurde.

Physikalisch-chemische Eigenschaften

Das Redoxpotential, der pH-Wert und die spezifische elektrische Leitfähigkeit wurden elektrometrisch mit der Eh-Elektrode Pt 61 der Fa. Schott/Mainz, der pH-Einstabmeßkette N 62 der Fa. Schott/Mainz und den Leitfähigkeitsmeßsonden WTW, Zellenkonstante 1,0 und Phillips PW 9514/10, Zellenkonstante 1,0, bestimmt. Da das Redoxpotential die höchste Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoffzufuhr zeigt, wurde am Labor-Großlysimeter eine Teflonhalterung angebracht, die eine Messung unter Sauerstoffabschluß ermöglicht (Abb. 2). Die Elektrode wird dabei in die genau angepaßte Teflonhalterung eingeführt, die wiederum einem seitlichen Wasseraustritt am Lysimeter aufgesteckt wird. Nach dem Lösen der Schraubklemme an diesem Wasseraustritt fließt das Sickerwasser in der Teflonhalterung an der Meßzelle der Elektrode vorbei und über eine seitliche Entlüftung ab.

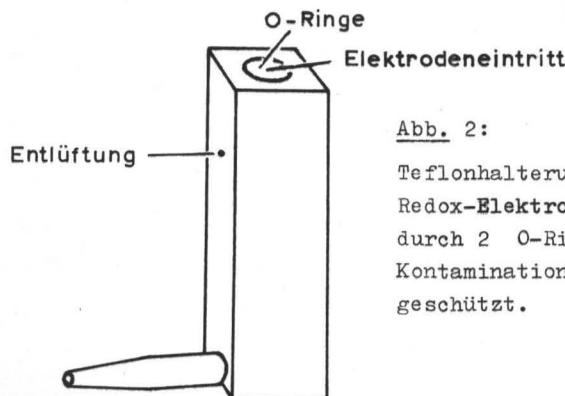


Abb. 2:

Teflonhalterung für die Redox-Elektrode. Die Elektrode ist durch 2 O-Ringe gegen Kontamination durch Luft geschützt.

Die Bestimmungen der Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, der Chloride mit Silbernitrat- und Kaliumchromatlösung, der Nitrite mit Sulfanilsäure und α -Naphthylaminlösung und der Kieselsäure mit Ammoniummolybdat und Salzsäure wurden nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV) ausgeführt.

Die Karbonathärte wurde in Kiel titrimetrisch mit Methylorange und 0,1 n Salzsäure bestimmt (nach DEV). Auf Grund von Erfahrungswerten konnte der Umschlagpunkt bei einem pH-Wert von 3,14 festgelegt werden.

Der Sulfat-Gehalt konnte in Kiel photometrisch als Bariumsulfat im ZEISS-ELKO II-Gerät bei 490 nm gemessen werden. Diese Methode ist für Sulfatwerte > 80 mg/l anwendbar. Mittels einer Eichkurve, die ab ca. 10 mg/l linear ansteigt, wird die am Photometer angezeigte Extinktion in mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ umgerechnet.

Zur Sulfatbestimmung wurden in Krefeld 200 ml Wasser durch einen stark sauren Kationenumtauscher (MERCK I) gegeben und mit n/10 NaOH titriert. Aus der mval-Differenz Gesamtsäure gegen die Summe von NO_3^- und Cl^- wird der SO_4^{2-} -Gehalt errechnet. Bei Gehalten über 800 mg/l wurde das Sulfat gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

Nitrate wurden in Kiel gemessen:

1. mit Natriumsalicylat nach DEV
2. mit der Ionen-selektiven Sonde der Fa. ORION-Research, model 93-07 und
3. kolorimetrisch mit Brucin nach NOLL;

Vergleichsmessungen ergaben, daß die mit der Sonde gemessenen Nitratwerte durch konkurrierende Lösungsgenossen gestört sind und daher verworfen werden mußten.

Ammonium wurde ausschließlich in Kiel mit Ionen-selektiven Sonden der Fa. ORION-Research, model 95-10 bestimmt.

Zur Phosphatmessung wurde in Kiel die wässrige Lösung mit Ascorbinsäure und einem Mischreagenz aus Schwefelsäure, Ammoniummolybdatlösung und Kaliumantimomyltartrat versetzt und photometrisch bei einer Wellenlänge von 720 nm bestimmt. Als Faktor wurde 6,315 verwendet.

In Krefeld wurde Phosphat mit der Vanadat-Molybdat-Methode spektralphotometrisch bei 405 nm bestimmt.

Wegen der geringen, dazu kaum variierenden Phosphatgehalte wurden diese Messungen in Kiel nach kurzer Zeit eingestellt.

Die Elemente Calcium, Kalium und Natrium wurden in Kiel ohne vorhergehende Vorbehandlung im Flammenphotometer, Magnesium und Mangan mittels Atomabsorptionsspektrometrie gemessen.

Für die Bestimmung von Calcium und Magnesium wurde in Krefeld die Titriplex-Methode angewendet, Kalium und Natrium mittels Flammenemission bestimmt.

Der Gesamteisengehalt wurde in Kiel nach einer Vorbehandlung der Probenlösung mit 65 %-iger Salpetersäure, 10 %-iger Salzsäure und 25 %-igem Kaliumrhodanid ebenfalls photometrisch bei 490 nm Wellenlänge (Faktor 10,84) gemessen.

In Krefeld wurde das Gesamteisen mit der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

Der Gehalt an Gesamtstickstoff wurde in Kiel nach der KJELDAHL-Methode bestimmt. Dabei wird der Gesamt-N-Gehalt nach Zerstörung der organischen Substanz durch "nasse Veraschung" ermittelt. Die Analyseneinwaage betrug bei allen Proben 200 mg.

Die Bestimmung des Gesamt- und Karbonatkohlenstoffgehaltes erfolgte über 2-maliges Glühen bzw. trockene Verbrennung des Probenmaterials bei 500 °C und 1000 °C im Muffelofen.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff und CO₂ wurde rechnerisch bestimmt.

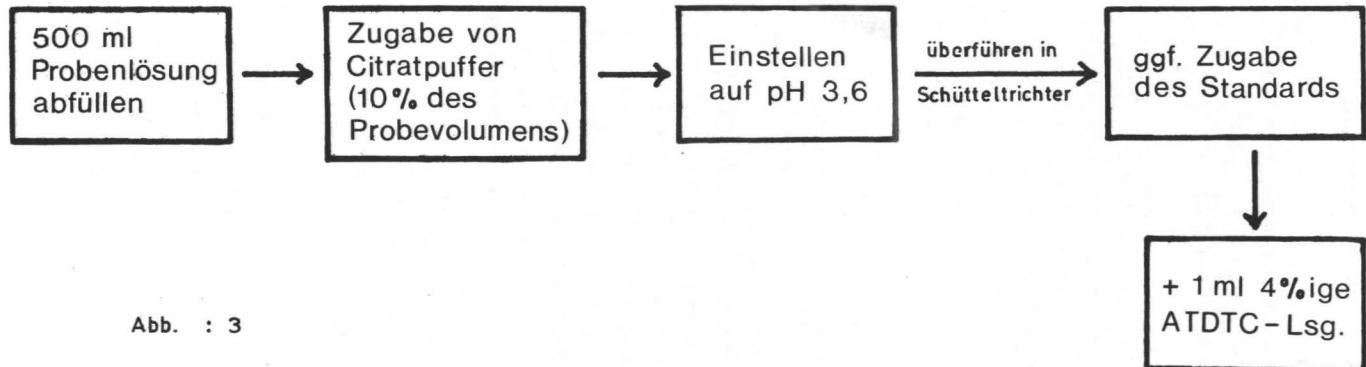
Spurenelemente

Zur Spurenelement-Bestimmung wurde in Kiel die Atomabsorptionspektrometrie verwendet, wobei auch Erfahrungen von HAUSEN & KUSSMAUL (1973), HEINRICHS (1975), KOCH & KOCH-DEDIC (1974) und TÖLG (1973) genutzt wurden.

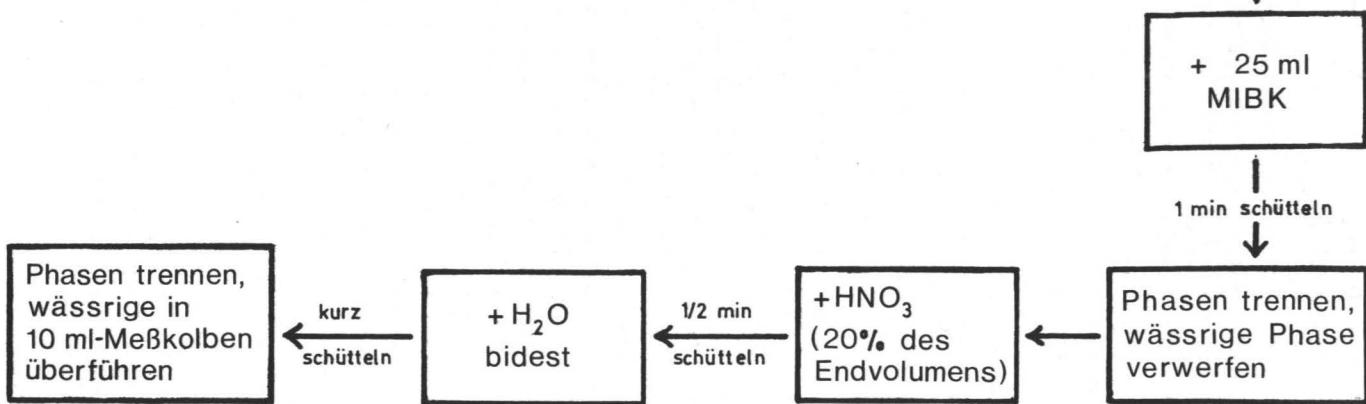
Zur Analyse der Spurenelemente Cd, Co, Cu, Ni und Pb wurde das Anreicherungs- und Extraktionsverfahren mit Ammoniumtetramethylendithiocarbamat (ATDTC) und Methylisobutylketon (MIBK) angewandt. Das ATDTC erwies sich gegenüber anderen Carbamatderivaten am beständigsten in niedrigen pH-Bereichen. Ferner ermöglichen die Ammoniumsalze der Carbamate eine größere Sicherheit der Einstellung des pH-Wertes als z.B. die Natriumsalze, die den pH-Wert beträchtlich verschieben können. Der Vorgang der Anreicherung und Extraktion ist dem Schema (Abb. 3) zu entnehmen.

Die Ausgangs- und Endvolumina werden jeweils dem gewünschten Anreicherungsfaktor angeglichen. Citratpuffer wurde zugegeben, um den im folgenden einzustellenden pH-Wert von 3,6 konstant zu halten. Dieser Wert erwies sich am geeignetsten, die Elemente Cd, Co, Cu, Ni und Pb gemeinsam zu extrahieren. Die Extraktion beruht auf der Bildung eines im Wasser schwer löslichen Komplexes der Spurenstoffe mit dem Carbamatderivat. Erst das zugefügte organische Lösungsmittel MIBK vermag diesen Komplex zu lösen. Aus labortechnischen Gründen wird die spätere Messung im Atomabsorptionsspektrometer am sauren Reextrakt und nicht am organischen Extrakt vorgenommen. Die Verwendung des organischen Extraktes zur Messung führte zu Ungenauigkeiten, da unterschiedlich viel Probenmaterial am Saugrohr des Brenners und den Pipettenspitzen hängen blieb. Die Vollständigkeit der Extraktion unter den oben genannten Bedingungen lässt sich anhand von Spurenmetallen, die in definierten Mengen hinzugegeben werden (Standards), überprüfen.

Die im Verlauf der Messung zur Eichung herangezogenen Lösungen wurden in ihrer chemischen Beschaffenheit den Probelösungen angepasst. Sie enthalten die im Extrakt verbliebenen Spurenmetalle und sind 20 %ig mit HNO_3 angesäuert. (Das Verfahren wurde freundlicherweise von Herrn Dr. BUNZL, Ges. f. Strahlen- und Umweltforschung, Neuherberg b. München, zur Verfügung gestellt.)



Beispiel für eine Extraktion und Reextraktion mit 50-facher Anreicherung



Ein gesondertes Verfahren wird bei der Chrom-Bestimmung angewendet (KORN 1977). Chrom liegt in den Probelösungen in 3- und 6-wertiger Oxidationsstufe vor. Da mit dem ATDTC/MIBK-Anreicherungs- und Extraktionsverfahren nur das 6-wertige Chrom erfaßt wird, werden anstelle des oben geschilderten Verfahrens die Cr(III)-Ionen in den Sickerwasserproben durch Eindampfen mit Königswasser völlig zu Cr(VI)-Ionen oxidiert. Die auf ihr ursprüngliches Volumen aufgefüllte Probelösung kann dann ohne Anreicherung direkt im Atomabsorptionsspektrometer gemessen werden.

Die Messung von Zink erfolgt ebenfalls direkt im Atomabsorptionsspektrometer. Das oben geschilderte Anreicherungsverfahren konnte bei Zink nicht angewendet werden, da hierbei nach Angaben von Dr. BUNZL zu große unkontrollierte Zinkmengen aus der Luft und den Laborgeräten aufgenommen werden.

Die Nachweisgrenzen der in Kiel und Krefeld angewendeten Methoden zur Schwermetallbestimmung sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Konzentrationen unter der Nachweisgrenze werden im folgenden mit n.n. (= nicht nachweisbar) angegeben.

Tabelle 10: Nachweisgrenzen der mit Hilfe der Atomabsorptionspektrometrie in Kiel und mit der Röntgenfluoreszenz in Krefeld bestimmten Schwermetalle in salpetersaurer Lösung (in $\mu\text{g}/\text{l}$)

Element	Kiel		Krefeld	
	$\mu\text{g}/\text{l}$	Anreicherung	$\mu\text{g}/\text{l}$	Anreicherung
Fe	10,0	ohne		
Cd	1,0	ohne	17,0	ohne
	0,02	50-fach		
Co	75,0	ohne		
	1,5	50-fach		
Cr	20,0	ohne		
Cu	15,0	ohne	5,8	ohne
	0,3	50-fach		
Mn	10,0	ohne		
Ni	100,0	ohne	7,6	ohne
	2,0	50-fach		
Pb	50,0	ohne	7,5	ohne
	1,0	50-fach		
Zn	50,0	ohne		

In Krefeld wurde zur Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Blei und Nickel 1 l Wasser durch Eindampfen auf 500 ml eingeengt, mit 10 ml Fe-Lösung (715 mg Fe_2O_3 /l) versetzt, auf 30 °C erwärmt und nach Zusetzen von NaDDTC-Lösung bei konstantem pH 4,8 12 Stunden stehen gelassen. Nach pH-Kontrolle wurde überstehendes Wasser bis auf 150 ml abgesaugt. Das Präzipitat wird in der Restflüssigkeit aufgerührt, mittels Ultrafilter filtriert und auf einer Mylar-Folie mit Röntgenfluoreszenz bestimmt.

3.2 Laborversuche

3.2.1 Gesteinsanalytik

Für die in Tabelle 5 zusammengestellten chemischen Gesteinsanalysen wurden von den Untersuchungsmaterialien repräsentative Mengen von je 5 kg abgewogen. Das Material wurde getrocknet und im Backenbrecher und der Scheibenschwingmühle zerkleinert. Nach mehrmaligem Vierteln wurden je Probe ca. 30 g in der Kugelmühle pulverisiert.

Von diesem Material wurden je 100 mg abgewogen und im Druckaufschluß nach TÖLG (HEINRICH 1975) weiterbehandelt. Das so aufgeschlossene Material wurde nach entsprechender Verdünnung mit aqua bi-dest der Messung zugeführt.

In Krefeld wurden die Gehalte an SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , SrO , BaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 und der Glühverlust für alle Materialien außer den Bergematerialien der Zeche Westerholt bestimmt, die Gehalte an Pb, Zn, Cu und Ni für die Bergematerialien der Zechen Osterfeld, Erin, Niederberg, Auguste-Victoria und die Hochofenschlacke. Alle übrigen Analysendaten wurden in Kiel erstellt.

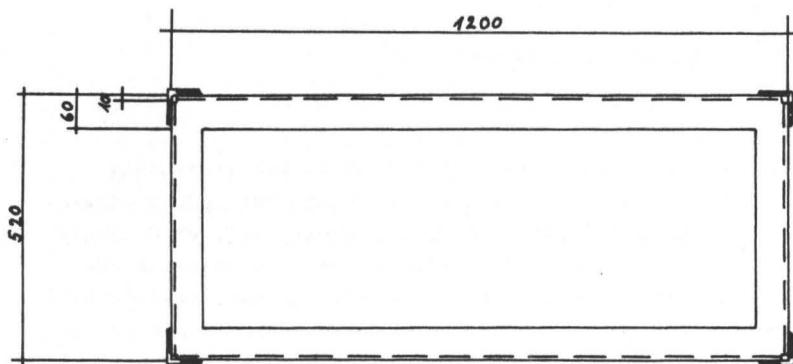
3.2.2 Labor-Großlysimeter

3.2.2.1 Aufbau

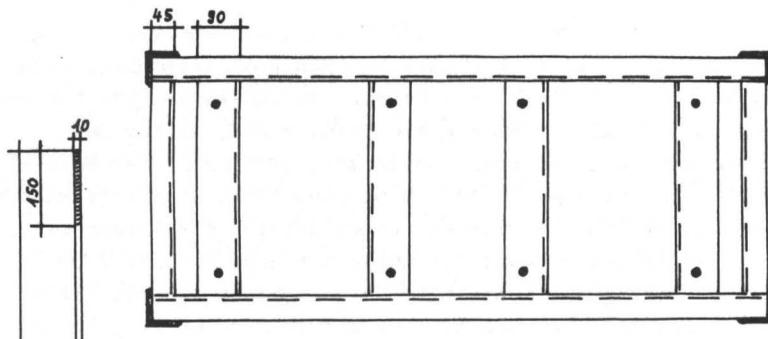
Für die Laborversuche wurden 10 Großlysimeter verwendet; 8 dieser Rohre bestehen aus PVC und weisen bei 2,30 m Länge 0,447 m Außen- und 0,441 m Innendurchmesser auf. Je 2 dieser Rohre sind in einem Gerüst verankert. Um eine ausreichende Standsicherheit zu gewährleisten, wurden je zwei Gerüste mit den Breitseiten gegeneinander verschraubt (Abb. 4 und 5). Zwei weitere 2 m lange Rohre aus Flexiglas mit 0,450 m Außen- und 0,445 m Innendurchmesser standen im Institut zur Verfügung. Sie wurden in einem bereits vorhandenen Stahlgerüst ähnlicher Konstruktion aufgestellt.

Die Rohre sind 1,8 cm starken PVC-Platten aufgesetzt, in die in regelmäßigen Abstand kreisförmige und radialstrahlige Rinnen eingefräst sind. Diese Rinnen weisen vom äußersten Ring bis zur Öffnung im Zentrum der Platte ein Gefälle auf, so daß das Sickerwasser möglichst ungehindert abfließen kann. Der Wasseraustritt wird durch einen an der Öffnung der Platte angebrachten Hahn reguliert. Zur Herstellung einer dichten Verbindung zwischen Rohrende und Bodenplatte wurde das Rohr in eine 2 cm breite mit Porengummi ausgelegte Nut eingepaßt und mit Hilfe eines Stahlringes, der dem Rohr am oberen Ende aufliegt, und vier 1 cm starken Eisenstangen gegen den unteren Tragrahmen des Gerüstes gepreßt. Dies verleiht den Rohren auch die zum Betrieb notwendige Standsicherheit. Um eine Verformung der dünnwandigen Rohre zu verhindern, wurde im unteren Teil des Rohres ein ca. 3 cm breiter Metallring verspannt. Der Kontaktbereich von Rohr und Bodenplatte wurde zusätzlich mit Silikonkautschuk abgedichtet. 10 cm oberhalb der Bodenplatte wurde in jedes Rohr in Bohrungen mit ca. 1 cm Durchmesser die Führung für die Redoxelektrode (Abb. 2) angebracht.

Die Säulen wurden paarweise mit Bergematerial und Hochofenschlacke folgender Herkunft gefüllt:



oberer Tragrahmen



unterer Tragrahmen

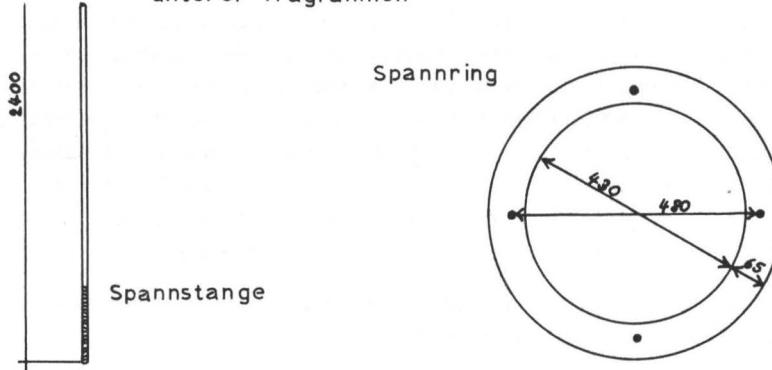


Abb. 4: Bauelemente der Labor-Großlysimeter (Maße in mm).

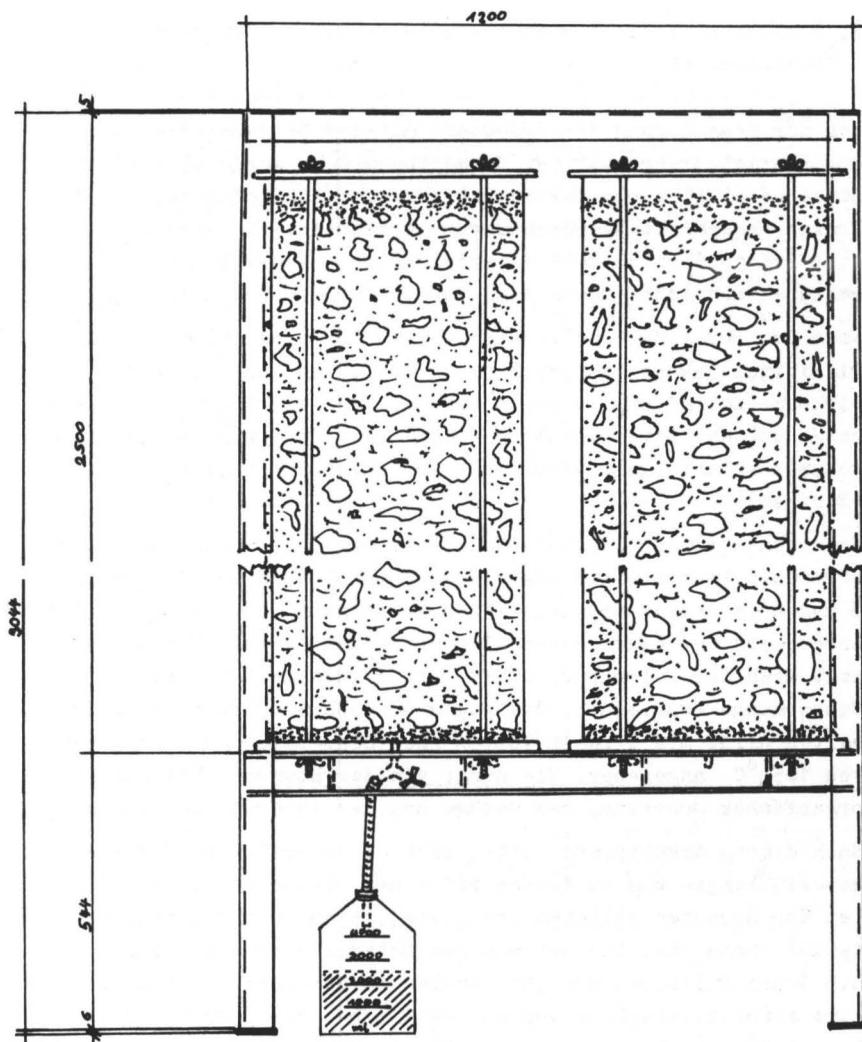


Abb. 5: Labor-Großlysimeter-Traggestell (Vorderansicht) (Maße in mm).

1. Frischberge der Zeche Osterfeld (Oberhausen)
2. Frischberge der Zeche Erin (Castrop-Rauxel)
3. Frischberge der Zeche Niederberg (Neukirchen-Vluyn)
4. Frischberge der Zeche Auguste-Victoria (Marl)
5. Hochofenschlacke der August-Thyssen-Hütte (Duisburg-Beeckerwerth)

Bei der Beschickung der PVC-Rohre mit dem Bergematerial und der Plexiglasrohre mit der Hochofenschlacke wurde abschnittsweise geschüttet und verdichtet, um eine möglichst hohe, der Praxis angenäherte Verdichtung zu erreichen. - In Straßendämmen sind Proctordichten > 95 % erforderlich. - Die Füllmenge und weitere technische Daten sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt.

Nach der Befüllung und Verdichtung wurden die Säulen mit destilliertem Wasser von unten her gefüllt, um eine möglichst wirksame Entlüftung zu erreichen. Aus der verbrauchten Wassermenge und dem Materialvolumen ergab sich ein Gesamthohlraumvolumen in der Lysimeterfüllung von durchschnittlich 30 % (Tab. 11).

Um einen definierten Zustand der Wassergehaltsverteilung zu erreichen, wurde das Wasser langsam abgelassen und der nach 2 Tagen im Lysimeter verbliebene Wassergehalt berechnet. In Anbetracht der Länge der Säulen entspricht dieser Wassergehalt etwa der Feldkapazität FK. Als Feldkapazität wird die Wassermenge bezeichnet, die gegen die Schwerkraft im Boden gehalten wird. Sie wird in Vol.-% oder Gew.-% bezogen auf Böden von 105 °C angegeben. Sie hängt von der Körnung, dem Gehalt an organischer Substanz, dem Gefüge und der inneren Oberfläche ab.

Nach diesem Arbeitsgang hatten sich die Oberflächen der Lysimeterfüllungen bis zu 1,0 cm auf einer Fläche von 1.555,28 cm² bei den Hochofenschlacken bzw. 1.527,45 cm² bei dem Bergematerial abgesenkt. Die Setzung des Materials machte nur ca. 0,5 % der Füllhöhen aus. Die Säulen wurden anschließend auf eine einheitliche Höhe von ca. 2,10 m bei dem Bergematerial bzw. 1,80 m bei der Hochofenschlacke nachgefüllt.

Tabelle 11: Technische Daten der in den Labor-Großlysimeterversuchen bearbeiteten Materialien

Füllmaterial	Lys.	1. Füllmenge (kg)	Nachfüllmenge (kg)	Gesamtfüllmenge (kg)	eingebrachte Wassermenge (l)	abgelau- fene Was- sermenge n. 1-2 d (l)	Feldkapazität (Vol.-%)	Dichte (g/cm ³)	Gesamt- porenvol. (%)	Korn-größe (mm)
Bergematerial	1	536,3	31,3	567,6	95,6	85,0	11,09	2,0	35,67	>0-120
Osterfeld	4	509,3	49,0	558,3	76,5	67,3	12,03		30,00	
Bergematerial	2	527,0	7,5	534,5	105,2	94,1	10,61	2,0	39,85	>0-120
Erin	3	510,3	13,5	523,8	108,6	100,2	7,74		42,59	3
Bergematerial	5	554,8	9,5	564,3	102,8	93,0	9,53	1,9	34,61	45-120
Niederberg	6	547,4	8,6	556,0	106,1	98,0	7,63		36,26	
Bergematerial	7	565,6	21,3	586,9	70,0	63,0	10,00	1,8	22,23	>0-120
Auguste-Victo.	8	512,9	18,2	531,1	68,6	60,1	12,39		24,07	
Hochofen- schlacke	9	478,5	11,3	489,8	90,9	68,0	25,19	2,8	53,16	>0- 45
	10	462,9	11,6	474,5	103,1	73,0	29,19		62,49	

Als Dränschicht unter dem Probenmaterial und als obere Abdeckung wurde je eine ca. 5 cm starke Filterkiesschicht eingebracht. Die obere Filterkiesabdeckung soll ein möglichst gleichmäßiges Versickern des Berechnungswassers ermöglichen.

Zur Erstellung der Kornverteilungskurven (Abb. 6,7) nach DIN 18123 wurde eine repräsentative Menge von ca. 5 kg des getrockneten Materials auf Siebe der Maschenweiten 0,050 mm, 0,080 mm, 0,250 mm, 0,400 mm, 0,630 mm, 1,000 mm, 2,000 mm, 4,000 mm und 10,000 mm gegeben. Stücke > 10 mm wurden größtenteils vorher aussortiert und getrennt eingewogen.

Das Bergematerial der Zeche Niederberg war größer als 10 mm und ist nicht dargestellt.

3.2.2.2 Wasserhaushalt

Die Labor-Großlysimeter wurden in einwöchigem Abstand mit der den natürlichen Verhältnissen angeglichenen Menge von 2,2 l/Lysimeter und Woche de-ionisierten Wassers beregnet. Diese Regengabe entspricht einer durchschnittlichen jährlichen Regenhöhe von 780 mm. Der Wasserhaushalt des Beobachtungszeitraumes geht aus Tabelle 12 hervor.

Die "Verdunstungs"-Verluste an mit natürlichem Boden gefüllten Monolith-Lysimetern in derselben Laborhalle betrugen bei sandigem Material 17-21 %, bei lehmigem Material 31 % (PEKDEGER 1977). Die vorliegenden Daten (Tab. 12) zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Korngröße. Das durchweg grobe Bergematerial der Zeche Niederberg weist bei geringer Feldkapazität auch die geringsten "Verdunstungs"-Verluste auf. Die feinkörnigen Bergematerialien der übrigen Zechen nähern sich in ihren "Verdunstungswerten" den sandigen Böden, während die sehr gleichkörnige Hochofenschlacke mit hoher spezifischer Oberfläche dem Lehmboden nahekommt.

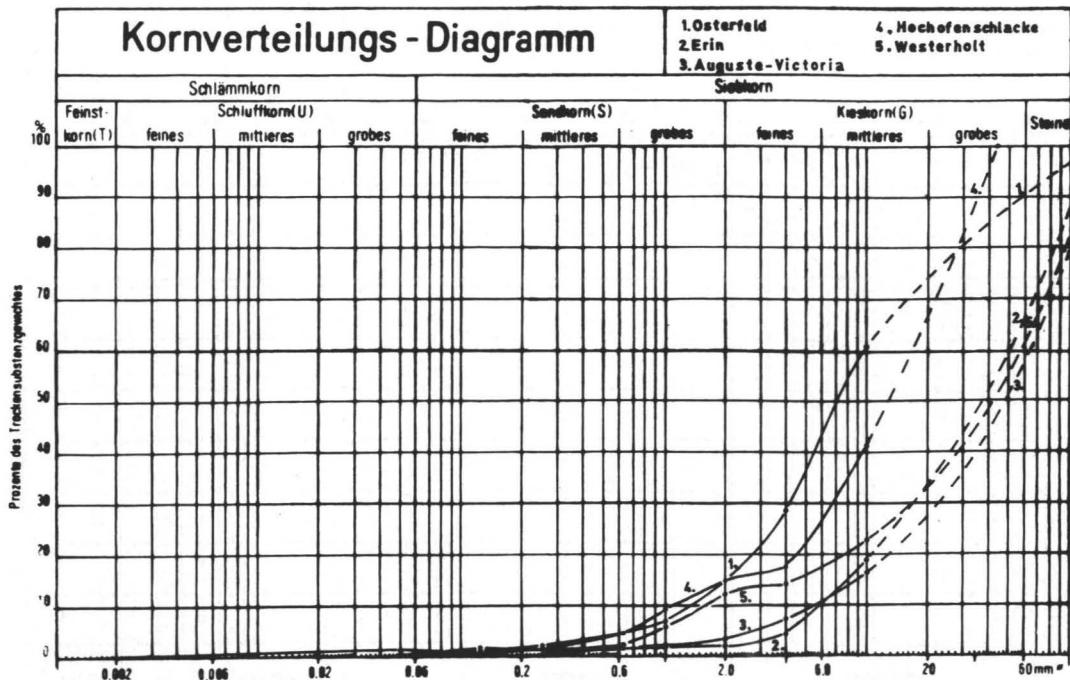


Abb. 6: Kornverteilungsdiagramme der Bergematerialien der Zechen Osterfeld, Erin, Auguste-Victoria und Westerholt und der Hochofenschlacke

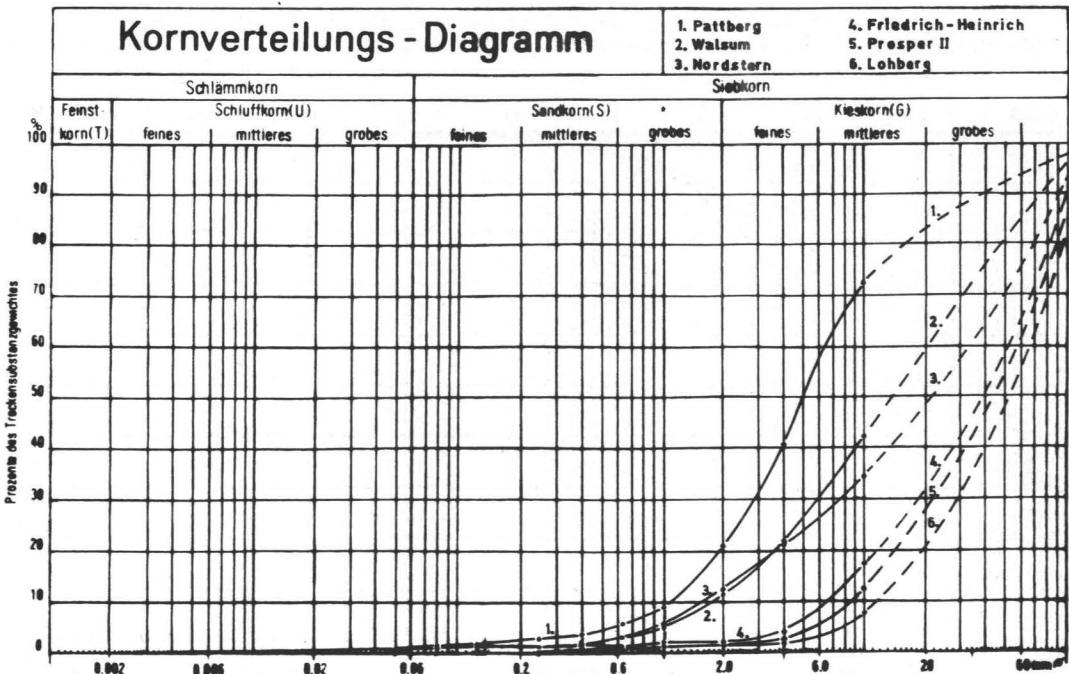


Abb. 7: Kornverteilungsdiagramme der Bergematerialien der Zechen Rheinpreußen (Pattberg-Schächte), Walsum, Nordstern, Friedrich-Heinrich, Prosper II und Lohberg

Tabelle 12: Wasserhaushalt der Labor-Großlysimeter im
Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979

Fillmaterial	Lys.	Eingabe (l)	Entnahme (l)	Verlust "Verdunstung" (%)
Bergematerial	1	285,9	248,7	13,0
Osterfeld	4	266,8	236,4	11,4
Bergematerial	2	295,5	262,1	11,3
Erin	3	298,9	255,3	14,6
Bergematerial	5	293,1	282,5	3,6
Niederberg	6	296,4	271,5	8,4
Bergematerial	7	260,3	212,6	18,3
Auguste-Victoria	8	258,9	219,8	15,1
Hochofen- schlacke	9	281,2	213,8	24,0
	10	293,4	222,9	24,0

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte anfangs in 2-wöchigem Abstand, später in 3- und schließlich in 4-wöchigem Abstand, da die chemischen Analysenergebnisse inzwischen eine kontinuierliche Entwicklung erkennen ließen.

Für eine Abschätzung der Verweildauer des Beregnungswassers in den Labor-Großlysimetern ist es notwendig, hydrologische Kenndaten wie die Fließgeschwindigkeit und den longitudinalen Dispersionskoeffizienten zu ermitteln. Dazu ist ein Markierungsstoff erforderlich, der im wasserungesättigten Bereich nicht mit dem Sickerwasser und dem Boden chemisch reagiert (MATTHESS et al. 1966; BLUME et al. 1966) stellen die folgenden Bedingungen an einen "idealen" Markierungsstoff:

1. keine zusätzliche Sorption
2. keine Verdrängung im Adsorptionswasserbereich (negative Sorption)

3. keine Zersetzung des Markierungsstoffes durch Bodenorganismen
4. keine Gefügeveränderungen und
5. keine Veränderung der Viskosität der Porenlösung

Tritium in der Form des THO erwies sich nach Erfahrungen von PEKDEGER (1977) als der am besten geeignete Markierungsstoff. Zur Ermittlung der oben genannten Kenngrößen in den Labor-Großlysimetern wurde eine der wöchentlichen Regengaben mit 10 μ Ci Tritium versetzt. Danach wurden in jeweils 1-wöchigem Abstand Wasserproben entnommen und zur Messung der Tritiumkonzentrationen an das Institut für Radichrometrie in Neuherberg b. München gesandt.

Die ermittelten Tritiumkonzentrationen steigen im Untersuchungszeitraum rasch auf einen Maximalwert an und fallen dann langsamer auf geringere Konzentrationen ab.

Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit errechnet sich nun aus der Länge der Labor-Großlysimeter S_L (Füllhöhe) und dem Zeitraum $t_{C_{max}}$, nach dem die maximale Tritiumkonzentration aufgetreten ist:

$$\bar{v}_a = \frac{S_L}{t_{C_{max}}} \quad (4)$$

Es ist die Geschwindigkeit, mit der sich das Zentrum der Tritiumimpfung in den Lysimetern fortbewegt.

Zur Berechnung des longitudinalen Dispersionskoeffizienten wird angenommen, daß die Konzentration-Zeit-Kurve näherungsweise einer Gauß'schen Verteilungskurve entspricht. Es kann dann folgende Gleichung (5) nach ATAKAN et al. (1974) zugrunde gelegt werden:

$$D = \frac{1}{8} \cdot \frac{(\bar{v}_a \cdot t)^2}{t_{50}} \quad (5)$$

$$t = t_{84} - t_{16}$$

D - Dispersionskoeffizient

\bar{v}_a - mittlere Abstandsgeschwindigkeit

t_{50} - Zeitraum bis zum Eintreffen von 50% der gesamten rückgewonnenen Tritiummenge bzw. hier der maximalen Tritiumkonzentration

Eine zusätzliche Größe zur Abschätzung der hydrologischen Verhältnisse in den Labor-Großlysimetern ist die **Dispersionslänge α** der Tritiumimpfung, die sich aus dem Dispersionskoeffizienten und der mittleren Abstandsgeschwindigkeit errechnet nach:

$$\alpha = \frac{D}{\bar{v}_a} \quad (6)$$

Die Ergebnisse (Tab. 13) zeigen mittlere Abstandsgeschwindigkeiten des Tritiums zwischen $1,7 \times 10^{-5}$ und $3,5 \times 10^{-5}$ cm/s in den Bergematerialien und $1,3$ bzw. $1,6 \times 10^{-5}$ cm/s in der Hochofenschlacke. Die Dispersionskoeffizienten liegen in den Bergematerialien zwischen $15,4 \times 10^{-5}$ und $57,2 \times 10^{-5}$ cm²/s und in der Hochofenschlacke mit $13,8$ bzw. $22,2 \times 10^{-5}$ cm²/s erheblich über dem Wert für molekulare Diffusion, die nach BLUME et al. (1967) $1,5 \times 10^{-5}$ cm²/s beträgt. Die Ausbreitung beruht demzufolge in erster Linie auf Fließvorgängen in den Hohlraumsystemen. Die Dispersionslängen liegen zwischen 8,9 und 22,8 cm, also im Bereich vergleichbarer Lockergesteine in der ungesättigten Zone bei ähnlichen Versuchsdimensionen (ALBERTSEN & MATTHESS 1980).

Nimmt man an, daß die aufgegebene tritierte Wassermenge das in den Säulen befindliche Wasser vor sich her schiebt und seinerseits durch nachfolgende Regengaben verdrängt wird, so entspricht der Durchgang des Schwerpunktes der Tritiumdurchbruchskurve durch die jeweilige Säule, ausgedrückt in durchflossener Wassermenge in l, unter Berücksichtigung der Säulenvolumina, dem mittleren Wassergehalt der Säulen unter Versuchsbedingungen.

Die anhand der Tritiumdurchbruchskurve für die unterschiedlichen Materialien berechneten Feuchtigkeitsgehalte liegen zwischen 3 und 6 % für die Bergematerialien und 9 bis 10 % für die Hochofenschlacke, d.h. etwas unter den Werten der Feldkapazität, wahrscheinlich infolge der Verdunstungsverluste und langsamen Sickerwasserbewegungen.

Alle ermittelten Kenngrößen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den für die Korngröße, Feldkapazität (Tab. 11) und die Verdunstung (Tab. 12) bestimmten Werten. Das gröbere Material der Zeche Niederberg weist die höchsten Fließgeschwindigkeiten, die größte initiale Ausdehnung der Tritiumimpfung und niedrigere prozentuale

Tabelle 13: Hydrologische Kenngrößen in den mit Bergematerialien und Hochofenschlacke befüllten Labor-Groß-lysimetern

Füllmaterial	Lys.	$\bar{v}_a \times 10^{-5}$ (cm/s)	$D \times 10^{-5}$ (cm ² /s)	α (cm)	Feuchtigkeit (%)
Bergematerial	1	2,1	32,2	15,3	5
Osterfeld	4	2,3	33,6	13,4	5
Bergematerial	2	2,5	20,7	12,5	3
Erin	3	2,9	32,3	12,9	4
Bergematerial	5	3,5	57,2	16,5	3
Niederberg	6	2,5	56,5	22,8	4
Bergematerial	7	1,7	15,4	8,9	5
Auguste-Victoria	8	1,8	30,0	16,4	6
Hochofen- schlacke	9	1,3	13,8	10,2	10
	10	1,6	22,2	13,5	9

Feuchtigkeitsgehalte auf, während bei der gleichkörnigen Hochofenschlacke ein hoher prozentualer Feuchtigkeitsgehalt und eine geringere Fließgeschwindigkeit vorliegt. Die Materialien der übrigen Zechen zeigen in ihrem Fließverhalten und ihrem Wasser- rückhaltevermögen keine großen Unterschiede. Während sich die Parallelproben der einzelnen Bergematerialien und der Hochofenschlacke in der Regel ähnlich verhalten, liegen bei dem Material der Zeche Auguste-Victoria größere Unterschiede vor, die sich auch im Chemismus der Sickerwässer wiederspiegeln (Abschnitt 4.2).

3.2.3 Auslaugversuche

3.2.3.1 Versuchsdurchführung

Bei diesen Versuchen sollte mit verschiedenen Lösungsmitteln die größtmögliche Auslaugung von Schwermetallen aus Bergematerialien und Hochofenschlacke simuliert werden. Dazu wurden Lösungsmittel ausgewählt, wie sie auch in einer anthropogen beeinflußten Umwelt auftreten können (s.a. Abschnitt 4.1).

Zu Vergleichszwecken mit den Sickerwässern der Labor-Groß-lysimeter wurde das unbehandelte Probenmaterial in der

1. Auslaugserie mit aqua dest eluiert.

Bei der 2. Serie wurde nochmals aqua dest als Eluat verwendet, der pH-Wert jedoch mit NaOH auf 12 eingestellt, um den Einfluß der Hochofenschlacke, deren Sickerwässer pH-Werte um 12 aufweisen, auf das Lösungsverhalten der in den Bergematerialien gebundenen Schwermetalle zu erkennen (s.a. Abschnitt 2.).

Bei der 3. - 7. Serie wurden die Untersuchungsmaterialien einer Oxidation mit H_2O_2 (30 %ig, suprapur) unterzogen, um die Verhältnisse im Sickerwasserbereich oder bei Zutritt sauerstoffhaltigen Wassers vorzugeben. Die H_2O_2 -Eluate der 3. Serie wurden ohne weitere Behandlung der Messung zugeführt.

Mit dem oxidierten Material der übrigen Serien wurden nach Trocknung folgende Auslaugversuche vorgenommen:

4. Serie: Elution mit aqua dest bei pH 12 (s.o.);

5. Serie: Elution mit CO_2 -gesättigtem destillierten Wasser.

Unter natürlichen Bedingungen kann es im Boden zu einer Erhöhung des CO_2 -Gehaltes kommen durch Lösung von CO_2 aus der Atmosphäre oder Grundluft durch Regenwasser bzw. Grund- und Sickerwasser, durch Freisetzung von CO_2 beim Inkohlungsprozess, bei gesteinsdiagnetischen Prozessen oder der Einwirkung von organischen Säuren.

6. Serie: Elution mit alkalischer wasserunlöslicher Humussäure. Es wurde die Humussäure der Fa. Carl ROTH GmbH und Co, Karlsruhe, Art.-Nr. 2-7821, verwendet.

Das Präparat wird aus Na-Huminat hergestellt, das aus feinerdiger Braunkohle gewonnen wurde (freundl. briefl. Mitteilung der Fa. C.ROTH). Die pulverisierte Humussäure wurde in NaOH (10 ml/1000 mg) gelöst. Dabei stellte sich ein Ausgangs-pH-Wert von 8,96 ein. Für die genannte Humussäure errechnete VON HARPE (1975) einen spezifischen Kaliumpermanganat-Verbrauch von 2,28 mg $KMnO_4$ /mg Huminstoff. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde eine Humussäurelösung von 500 mg/l verwendet. Das entspricht einem $KMnO_4$ -Verbrauch von

1.140 mg/l, der als Mittelwert für bewaldete Flächen (Kiefern, Fichten, Eichen) angesehen werden kann (PEKDEĞER 1977).

7. Serie: Elution mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA).

EDTA ist ein synthetischer Komplexbildner, der in seinem chemischen Verhalten den Polyphosphorsäuren ähnlich ist, die in den herkömmlichen Detergentien in die Flüsse gelangen können. Die Konzentration der EDTA-Lösung von 50 mg/l entspricht der in den Remobilisierungsversuchen von RAO (aus FÖRSTNER & MÜLLER 1974) verwendeten Nitritotriessigsäure-Lösung.

Die Auslaugversuche wurden nach der im folgenden geschilderten Methode ausgeführt, die sich an die Stahl-Eisen-Prüfblätter 1760-67, 1780-71 und 1781 über die Prüfung des Auslaugeverhaltens verschiedener Materialien und andere im Geologischen Institut der Universität Kiel bewährte Methoden anlehnt.

1. Das z.T. feuchte Probenmaterial wird nach Abwiegen einer repräsentativen Teilmenge von ca. 5 kg und anschließender Trocknung im Backenbrecher zerkleinert. Die dabei erhaltene größte Korngröße der Tonsteinplättchen und der Hochofenschlacke beträgt max. 10 mm. Die durch die Zerkleinerung des Materials vergrößerten spezifischen Oberflächen begünstigen die Auslaugung und etwaige Reaktionen.
2. In allen Serien wird zur Elution das trockene Probenmaterial im Verhältnis 1:5 mit dem Lösungsmittel in Polyäthylenflaschen eingewogen, wobei die Probenmenge der zur chemischen Analyse der Haupt- bzw. Spurenelemente benötigten Flüssigkeitsmenge angepaßt wird.
3. Die Flaschen der 1., 2. und 4.-7. Serie werden 24 Std. maschinell geschüttelt.
4. Die Flaschen werden ruhig gestellt, bis sich die Festsubstanz möglichst vollständig abgesetzt hat. Bei den Bergmaterialien verbleiben organische Substanzen und feiner Schweb in der überstehenden Lösung.
5. Die überstehende Lösung wird abgezogen und durch ein Blaubandfilter gegeben.

6. Die verbleibende klare Lösung der 1. Serie wird anhand des Anreicherungs- und Extraktionsverfahrens mit ATDTC/MIBK weiterbehandelt. Bei den weiteren Serien wird die klare Lösung ohne weitere Anreicherung der Messung mittels Atomabsorptionsspektrometrie zugeführt.

3.2.3.2 Herkunft des Materials

In den Auslaugversuchen wurden sämtliche in Abschnitt 2.1.3 genannten Bergematerialien und die Hochofenschlacke untersucht.

Die Bergematerialien der Zeche Rheinpreußen (Pattberg-Schächte) wiesen im Ausgangsmaterial >0-45 mm Korngröße auf, diejenigen der übrigen Zechen Korngrößen von >0-120 mm.

Im Rahmen der im Abschnitt 3.2.3 geschilderten Auslaugversuche wurde auch der in den Großlysimetern verwendete Filterkies untersucht (Tab.14).

Bei der relativ kleinen Menge an Filterkies im Vergleich zur großen Menge der Bergematerialien und der Hochofenschlacke und bei den geringen, aus dem Filterkies freigesetzten Stoffmengen, ist eine Beeinflussung der Untersuchungsergebnisse durch den Filterkies auszuschließen (s.a. Tab. II - X Anhang).

Tabelle 14: Lösungsinhalt des Eluats des in den Labor-Großlysimetern verwendeten Filterkieses (Konzentration gemessen im 1:5 Eluat)

	mg/100 g Filterkies		ug/100g Filterkies	
SO ₄ ²⁻	n.n.	NH ₄ ⁺	0,165	Cd 0,25
Cl ⁻	1,85	Ca ²⁺	0,3	Co 0,5
NO ₃ ⁻	0,45	Mg ²⁺	0,05	Cr n.b.
NO ₂ ⁻	n.n.	Na ⁺	0,55	Cu 22
		K ⁺	0,35	Ni 1
		Mn ²⁺	0,015	Pb 12
		Fe ^{2+/3+}	0,4	Zn n.b.
<hr/>				
Karbonathärte		0,8	°dH	
<hr/>				

3.2.4 Selektive Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Bindungsformen

Neben der Kenntnis der Konzentration eines Schwermetalls im Gestein und in der wässrigen Lösung ist die Bindungsform an den Feststoff von grundsätzlicher Bedeutung.

Sie erlaubt eine Aussage über die Verfügbarkeit, Beweglichkeit und bei einigen Schwermetallen über die Schädlichkeit innerhalb der Biosphäre (PATCHINELAM et al. 1977).

Anhand verschiedener selektiver Extraktionsverfahren können charakteristische Formen der Schwermetallbindung unterschieden werden (Tab. 15).

Es wurden von jedem Material drei Parallelproben bearbeitet. Für die Bestimmung des Kationenaustausches wurden je 5 g Probenmaterial eingewogen, das nach dem im Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Schema ausgewählt und pulverisiert wurde. Nach der Bestimmung des Kationenaustausches wurden je 2 g Probenmaterial nacheinander den übrigen Extraktionsverfahren zugeführt.

Tabelle 15: Zusammenstellung der angewendeten selektiven Extraktionsverfahren für die Bestimmung der Bindungsformen

Form der Metallbindung	Extraktionsverfahren	Literatur
Sorption und Kationenaustausch	BaCl_2 , SrCl_2	verändert nach MEHLICH (1942)
mäßig reduzierbare Phase (amorphe und kristalline Fe- und Mn-Oxide, -Hydroxide und -Oxidhydrate)	Na-Dithionit/ 0,3 m Na-Citrat, 0,1 n MgSO_4	MEHRA & JACKSON (1960) aus SCHLICHTING & BLUME (1966)
oxidierbare Phase (Sulfide, organische Substanzen)	30 % H_2O_2 ; Na-Dithionit/ 0,3 m Na-Citrat, 0,1 n MgSO_4	
reduzierbare Phase (Karbonate)	Monochloressigsäure, 20 %ig	verändert nach HERRMANN (1975)
oxidische Phase	0,1 n HCl	SESSLER (1976), unveröff.
silikatische Phase	$\text{HF-HClO}_4/\text{HCl}$	HERRMANN (1975)

4. Geochemische Auswertung und Diskussion der Laborversuche
- 4.1. Geochemisches Verhalten von etwaigen von den Untersuchungsobjekten ausgehenden Stoffen in den wasserungesättigten Deckschichten und im Grundwasser

Die als Alternativbaustoffe im Straßenbau verwendeten Bergematerialien und Hochofenschlacken können, wie im Abschnitt 1.2 dargelegt wurde, örtliche Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit hervorrufen. Derartige anthropogene Veränderungen werden zu Grundwasserverunreinigungen, wenn der Gehalt des Grundwassers an gelösten und suspendierten Bestandteilen über die in Richtlinien für Trink- oder Betriebswasser festgelegten maximal zulässigen Konzentrationen oder Grenzwerte erhöht wird. Da natürliche, vom Menschen unbeeinflußte Grundwässer einzelne Bestandteile mit Konzentrationen über den Grenzwerten aufweisen können, wird eine Verunreinigung in diesen Fällen durch solche Werte definiert, die die natürlichen Variationen des betreffenden Bestandteils eines bestimmten Wassers übersteigen (MATTHESS 1972, 1973). Diese Definition zeigt, daß der Begriff der Grundwasserverunreinigung auf eine Einschränkung der Nutzungsmöglichkeiten des Grundwassers bezogen ist.

Der Nachweis anthropogener Veränderungen erfordert demnach die Prüfung der natürlichen Beschaffenheit des Grundwassers und seiner zeitlichen und räumlichen Variationen. Die natürlichen Prozesse, denen mehr oder weniger alle Stoffe im Untergrund unterworfen sind, modifizieren jedoch die Beschaffenheit des Sicker- und Grundwassers auf dessen unterirdischem Wege. Dies führt einerseits zu einer zeitlichen und räumlichen Begrenzung der beeinflußten Grundwasserzone, andererseits auch zu Schwierigkeiten beim eindeutigen Nachweis anthropogener Einflüsse.

Nach der chemischen Zusammensetzung der Bergematerialien und der Hochofenschlacke (Tab. 5) und den vorliegenden Erfahrungen ist von der Freisetzung von Stoffen in das Sicker- und Grundwasser auszugehen. Dabei ist die Verfügbarkeit der einzelnen Stoffe unterschiedlich zu beurteilen. Die Schwefel- und Stick-

stoffverbindungen liegen in den Bergematerialien z.T. zunächst in kaum löslicher Form vor und bedürfen für ihre Freisetzung vorhergehender Oxidation, die sich unter Mitwirkung von Mikroorganismen vollzieht. Das Chlorid-Ion ist dagegen direkt auswaschbar. Neben dem unterschiedlichen chemischen Verhalten der Ausgangsstoffe ist auch die unterschiedliche Kontaktfläche zwischen Wasser und Feststoff zu berücksichtigen, die bei grobkörnigen Baustoffen geringer ist als bei feinkörnigen, in sich selbst wasserdurchlässigen Materialien. Bindemittelarme, durchlässige Sandsteine können schneller ausgewaschen werden als dichte Tonsteine. Als Maß für die Kontaktflächen Feststoff/Wasser bietet sich die spezifische Oberfläche an, die ihrerseits eine Funktion der Korngröße ist.

Art, Ausdehnung und Dauer von anthropogenen Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit werden von der Art der anthropogenen Einflüsse, den geochemischen, physikalischen und biologischen Prozessen im Untergrund und den hydrogeologischen Bedingungen bestimmt.

Geochemische Reaktionen

Die Auflösung von Stoffen beruht hauptsächlich auf Lösungs-, Zersetzung- und Hydratationsvorgängen. Die erzielten Konzentrationen hängen von der Löslichkeit des jeweiligen Stoffes, der Kontaktfläche Feststoff/Wasser und der Kontaktzeit ab. Die Lösewirkung des Wassers wächst durch die Anwesenheit anorganischer und organischer Säuren sowie mit steigender Temperatur.

Von den hier interessierenden Stoffen gehören die Alkali- und Erdalkali-Chloride, -Sulfate und -Nitrate zu den gut löslichen Salzen (Tab. 16).

Bei schwerlöslichen Stoffen, wie den Schwermetallen, kann die Löslichkeit in reinem Wasser durch das für gesättigte Lösungen definierte Löslichkeitsprodukt beschrieben werden (7).

$$K_{AB} = (A^{v-}) \cdot (B^{v+}) \quad (7)$$

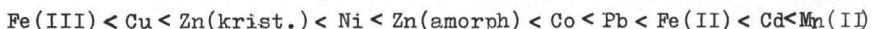
Tabelle 16: Löslichkeit von Alkali- und Erdalkali-Salzen
in Wasser bei 10° C (g wasserfreier Stoff in
1000 g Wasser) (nach VOGEL 1956).

Bodenkörper	g/1000 g H ₂ O
NaCl	357
KCl	313
KNO ₃	215
CaCl ₂ · 6H ₂ O	650
CaSO ₄ · 2H ₂ O	1,925
CaNO ₃ · 4H ₂ O	1.153
MgSO ₄ · 7H ₂ O	300,5

Das Löslichkeitsprodukt ist als Produkt der molaren Konzentrationen der Ionen (A^{ν^-}) und (B^{ν^+}) bei einer gegebenen Temperatur konstant (ν^- und ν^+ sind die Zahl der Ladungen der Ionen A und B). Es nimmt allgemein mit der Temperatur zu. Für das reine System Metallverbindung-Wasser sind die Löslichkeitsprodukte verschiedener Schwermetallverbindungen im Vergleich mit BaSO₄ in Tabelle 17 zusammengestellt.

Die Tabelle zeigt, daß die Schwermetalle (Metalle mit einer Dichte $> 6 \text{ g/cm}^3$) dazu neigen, schwerlösliche Verbindungen und Komplexe mit Karbonaten, Hydroxiden, Sulfiden und Sulfaten zu bilden.

Die Hydroxide sind im pH-Bereich natürlicher Gewässer zwischen 6 und 8, in dem auch die Sickerwässer der Bergmaterialien liegen, in dieser Reihenfolge löslich:



Die maximale Löslichkeit liegt bei pH 4, die minimale bei pH 9 bis 12. In letzteren Bereich fallen die Sickerwässer der Hochofenschlacke. Die Sulfide sind im neutralen pH-Bereich

mehr oder weniger unlöslich. Die Löslichkeit der Karbonate steigt mit wachsendem CO_2 -Partialdruck.

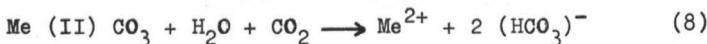


Tabelle 17: Löslichkeitsprodukte von verschiedenen Schwermetallen und BaSO_4 (aus MATTHESS 1974)

	(mol/l)	(bei 25 °C)
BaSO_4	$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
CuCO_3	$[\text{Cu}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$1,37 \cdot 10^{-10}$
FeCO_3	$[\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$2,11 \cdot 10^{-11}$
ZnCO_3	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$6 \cdot 10^{-11}$
PbCO_3	$[\text{Pb}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
Ni(OH)_2	$[\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
CdCO_3	$[\text{Cd}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
Fe(OH)_2	$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	$1,65 \cdot 10^{-15}$
Mn(OH)_2	$[\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	$7,1 \cdot 10^{-15}$
ZnS, \beta	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$	$1,1 \cdot 10^{-24}$
NiS	$[\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$	$1 \cdot 10^{-26}$ (20 °C)
PbS	$[\text{Pb}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$	$3,4 \cdot 10^{-28}$ (18 °C)
Fe(OH)_3	$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$	$4 \cdot 10^{-38}$
Cu_2S	$[\text{Cu}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$	$2 \cdot 10^{-47}$ (18 °C)

Auflösung und Ausfällung werden vielfach von der Wasserstoffionenkonzentration, dem pH, und dem Redoxpotential, dem Eh, und in natürlichen Wässern auch durch die Lösungsgenossen bestimmt. Die Löslichkeit zahlreicher Stoffe in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Lösungsgenossen kann in gewissem Umfang modellhaft mit Hilfe der chemischen Gleichgewichtsthermodynamik behandelt werden (GARRELS & CHRIST 1965).

Unter vorgegebenen Standardbedingungen (1.013,24 mbar, 25 °C) lassen sich Eh-pH-Diagramme ableiten, aus denen sich die im wässrigen Bereich thermodynamisch stabilen Ionen oder Mineralverbindungen ablesen lassen (z.B. Abb. 14). Da diese gegenüber natürlichen Systemen stark vereinfacht sind, können die Diagramme nur einen qualitativen Überblick gewähren.

Für die Löslichkeit ist weiterhin von Bedeutung, daß sich die Oberflächenenergie einer Mineralphase zu ihrer GIBB'schen Freien Energie addiert (GARRELS & CHRIST 1965), d.h., ein feinteiliges Material ist weniger stabil und damit auch stärker löslich als ein grobes. Dies ist unabhängig vom kinetischen Effekt der geringeren Korngröße, der eine raschere Gleichgewichtseinstellung über feinkörnigem Material bewirkt (LANGMUIR 1971). Der geschilderte Effekt geht mit dem Quadrat des reziproken mittleren Korndurchmessers und wird signifikant bei Korngrößen unter 1 μm , wie sie in natürlichen Präzipitaten und Imprägnationen vorkommen. Im gleichen Sinne wirken auch Fehlstellen und sonstige Kristallbaufehler.

Beim Auftreten von Komplexionen, die in erster Näherung als Ionenpaare mit gegebenen Dissoziationskonstanten aufgefaßt werden können, wäre bei der Berechnung der Aktivität einzelner gelöster Spezies die Kenntnis der Dissoziationskonstanten aller zwischen den Einzelionen möglichen Komplexe erforderlich. Dies ist jedoch für natürliche Systeme nicht im erforderlichen Ausmaße der Fall, so daß das Auftreten von Komplexen eine präzise Voraussage der Löslichkeit erschwert. Die löslichen Komplexe sind daher in den üblichen pH-Eh-Stabilitätsfelddiagrammen nicht berücksichtigt.

Außer anorganischen Komplexen, wie die Hydroxo-, Chlоро-, Sulfato- und Phosphato-Komplexe, treten in natürlichen Systemen auch organische Substanzen mikrobieller Herkunft, wie Fulvosäuren, als Komplexbildner auf (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976). Mit der Bindung des Cadmiums und auch anderer Metalle an lösliche organische Komplexe, die bis zu einem pH-Wert von 8 bedeutend sein kann, nimmt die Adsorption an die Tonminerale ab, so daß

letztlich beträchtliche Mengen an gelöstem Metall zur Verfügung stehen können. Nach DE GROOT et al. (1971) erfolgte z.B. die Lösung von Cadmium aus Rheinsedimenten vorwiegend über wasserlösliche organische Komplexbildner wie unter anderem den Fulvosäuren.

Auch die wasserunlöslichen Huminsäuren sind in der Lage, Kationen zu binden (Chelatbildung), die dann im Gegensatz zu den adsorbierten Kationen normalerweise nicht austauschbar sind. Bei einer Gesamtbindungskraft zwischen ca. 200 und 600 mmol eq⁽⁺⁾ Metall/100 g Huminsäure, entfällt auf die Chelatbildung ca. 2/3 der verfügbaren Positionen, der Rest auf die Kationenaustauschkapazität (FÖRSTNER & MÜLLER 1974). Die Bindung an Chelatbildner ist in der Regel sehr stabil. Hierbei ist eine Selektion zu beobachten: 2-wertige Metallionen werden den 3-wertigen vorgezogen, große Metallionen den kleineren in der Reihenfolge: Cu < Co < Ni (RASHID 1971, ONG & BISQUE 1968).

Auf dem unterirdischen Fließwege können gelöste Substanzen wieder ausgefällt werden, wenn durch Evaporation und Transpiration eine Anreicherung über die Löslichkeitsgrenze bewirkt wird oder wenn sich Wasser mit abweichender chemischer Beschaffenheit beimischt. Die Zufuhr von gleichartigen Ionen kann besonders bei schwerlöslichen Salzen zum Überschreiten des Löslichkeitsproduktes führen.

Bei Stoffen, deren Löslichkeit vom pH- und Eh-Wert abhängt, kann die Beimischung von Grundwasser mit abweichenden pH- und Eh-Eigenschaften zur Ausfällung führen, z.B. beim Zusammentreffen von Sauerstoff-freiem Eisen (II)-haltigen Grundwasser mit Sauerstoff-haltigem Grundwasser.

Die Redoxverhältnisse können sich auf dem unterirdischen Fließwege des Wassers ändern. Sauerstoff-zehrende Prozesse, etwa die mikrobielle Zersetzung von organischer (kohliger) Substanz zu CO₂ und Wasser, führen zur Ausbildung von Sauerstoff-freien Reduktionszonen, die durch das Vorhandensein von Eisen(II)-, Mangan(II)-, Ammonium-, Nitrit- und Sulfid-Ionen, das Fehlen von Nitrat und durch verringerete oder fehlende Sulfatgehalte gekennzeichnet sind (GOLWER et al. 1976, SCHWILLE 1976). In

(+) Äquivalentteilchen

diesen Zonen werden in Gegenwart von Sulfid-Ionen Schwermetalle als Sulfide gefällt. Gelangt das Grundwasser auf seinem weiteren Wege wieder in Bereiche, in denen die Sauerstoffzufuhr gegenüber dem Sauerstoffverbrauch überwiegt, dann kommt es zur Oxidation der reduzierten anorganischen Stoffe, wobei unlösliche Hydroxide oder Oxide, vor allem des Eisens und Mangans, ausfallen.

Bei der Ausfällung einer Substanz werden gewöhnlich andere Ionen mitgefällt. Dieser Vorgang ist vor allem bei der Festlegung von Spuren vieler Schwermetalle im Untergrund von Bedeutung, die vor allem an feindispersen Eisen- und Manganhydroxiden und -oxidhydraten gebunden werden. Diese Hydroxide bilden Überzüge auf den Kornoberflächen und gehen im Laufe der Zeit durch Alterung in Oxidhydrate über. Die Bindungsart der mitgefällten Substanzen umfaßt verschiedene Möglichkeiten, z.B. Mischkristallbildung und Adsorption. Bei der Mitfällung durch Eisen- und Manganhydroxide herrscht die Sorption an den Oberflächen der Hydroxidflocken und -gele vor (FÖRSTNER & MÜLLER 1974). Die Eisenhydroxide sorbieren vor allem Zink, Kupfer, Blei, Chrom, während die Manganhydroxide Kupfer, Nickel, Kobalt und Chrom bevorzugen.

Bei Verschiebung der pH-Werte in den Bereich < 8 und steigenden Eh-Werten kommt es, wie aus den Abbildungen 14 und 16 hervorgeht, zu einer Mobilisierung des Eisens und Mangans. Dies gilt auch für die übrigen hier untersuchten Schwermetalle (Abb. 17), außer für Blei, das erst in den pH-Bereichen < 1,5 bei einem Eh-Wert > 200 mV bzw. pH > 12,5 und Eh > -600 mV Pb^{2+} bzw. $HPbO_2^-$ als gelöste Spezies aufweist.

Die pH-Wertverschiebung in den neutralen und sauren Bereich können anorganische und organische Säuren bewirken, vor allem die Kohlensäure und die Schwefelsäure. Dabei kann der Gehalt an CO_2 und SO_4^{2-} sowohl mit dem Niederschlagswasser, das in den letzten Jahrzehnten zunehmend saurer geworden ist (JESSEL 1964, KAYSER et al. 1974), wie auch durch mikrobielle und oxidative Vorgänge im Boden in das Sicker- und Grundwasser gelangen.

Die (Re)mobilisation von Schwermetallen wird ferner gefördert durch synthetische Komplexbildner wie die Nitritoltriessigsäure (NTA) oder die Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), die in ihrem chemischen Verhalten den in den herkömmlichen Detergentien enthaltenen Polyphosphorsäuren ähnlich sind. Die Untersuchungen von RAO und BANAT (aus FÖRSTNER & MÜLLER 1974) an Sedimenten des Rheins, der Elsenz und der Wupper geben einen Überblick über das Remobilisierungsvermögen von NTA und anderen Reagenzien wie H_2O_2 (30 %ig), NaOH (0,1 n) und HCl (0,1 n). Da es sich hier um Sedimente mit hohem Tonanteil handelt, ist ein Vergleich mit den hier bearbeiteten Bergematerialien möglich.

Zu den durch NTA leicht remobilisierbaren Schwermetallen scheinen in erster Linie Cadmium, Kupfer, Zink und z.T. auch Nickel zu gehören. H_2O_2 kommt als Remobilisator keine große Bedeutung zu. NaOH remobilisiert vorrangig Cadmium und Kupfer, HCl Kobalt, Kupfer, Nickel, Zink, Mangan und Eisen.

EL-BASSAM & TIETJEN (1976) stellten bei den von ihnen untersuchten Elementen in Böden eine Mobilität in der Reihenfolge: As > Zn > Cd > Pb fest. Sie weisen auch darauf hin, daß höhere Tonanteile im Boden zu einer Verlangsamung der Reaktion führen.

Viele feste Substanzen des Untergrundes, die mit dem unterirdischen Wasser in Kontakt kommen, können bestimmte Bestandteile in die Lösung abgeben und andere aus der Lösung binden. Die Bindung dissoziierter und nichtdissoziierter anorganischer und organischer Lösungsbestandteile an den Oberflächen der Festpartikel auf Grund zwischenmolekularer Wechselwirkungen, die von VAN DER WAAL'schen Kräften bis zur Valenzbindung reichen, wird als Adsorption bezeichnet. Das Gleichgewicht zwischen der Menge des von einem Adsorbenten angelagerten Stoffes C_T und der Menge dieses Stoffes in der Lösung C_W wird für konstanten Druck und Temperatur durch die FREUNDLICH'sche Isotherme (9) beschrieben.

$$C_T = k \cdot C_W^n \quad (9)$$

k und n sind stoffspezifische Konstanten.

Aus dieser Beziehung geht hervor, daß eine Konzentrationserhöhung eines Stoffes in der Lösung eine Zunahme seiner adsorbierten Menge hervorruft, eine Verringerung in der Lösung eine Desorption.

Im Falle des Austausches gebundener und gelöster Ionen wird der Vorgang als Ionenaustausch bezeichnet. Hier liegt Valenzbindung vor, die bei einigen Mineralen nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in der Kristallgitterebene erfolgt. Die Austauschkapazität eines Stoffes ist definiert als Summe der austauschbaren Kationen in mmol eq/100 g Material bei pH 7. Tabelle 18 enthält die wichtigsten hier interessierenden Austauscher. Neben den hier genannten Austauschern ist auch an die absorbierende Wirkung von Pflanzenwurzeln und Mikroorganismen zu denken.

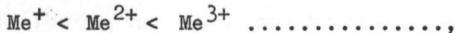
Tabelle 18: Austauschkapazität (nach GRIM 1968 und FÖRSTNER & MÜLLER 1974) (in mmol Äquivalentteilchen (eq)/100 g Material)

	Kationen	Anionen
Kaolinit	3 - 15	6,6 - 13,3
Halloysit · 2H ₂ O	5 - 10	-
Illit	10 - 40	-
Chlorit	10 - 40	-
Halloysit · 4H ₂ O	40 - 50	-
Montmorillonit	80 - 150	23 - 31
Vermiculit	100 - 150	4
Zeolithe	100 - 300	-
Organische Substanz (Boden, junge Sedimente)	150 - 500	-
Huminsäuren (aus Böden)	170 - 590	-
Frisch gefällte Fe-Hydroxide	10 - 25	-
Amorphe Kieselsäure	11 - 34	-

Richtung, Umfang und Schnelligkeit eines Ionenaustauschvorganges hängen von Art und Beschaffenheit der Untergrundmaterien, deren Ionenbelegung, von Art und Konzentration des ge-

lösten Ions und der begleitenden "Komplementär"-Ionen ab. Die Austauschvorgänge zwischen gelösten und gebundenen Ionen sind umkehrbar und können durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden (GARRELS & CHRIST 1965, STUMM & MORGAN 1970).

Die Festigkeit der Bindung hängt von Wertigkeit und Hydratation der Kationen ab (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976). Zunehmende Wertigkeit bewirkt eine stärkere Bindung:



wie auch ein sinkender Kationendurchmesser: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$. In stark verdünnten Schwermetalllösungen, wie den hier interessierenden Sickerwässern, werden höherwertige Kationen bevorzugt, um den allgemeinen Wertigkeitseffekt zu erhöhen. Die Abfolge der Bindungsintensität variiert jedoch letztlich in Abhängigkeit von den verschiedenen Austauschern und unterschiedlichen pH-Werten. WEISS & AMSTUTZ (1966) vermuten auf Grund ihrer Untersuchungen für Tonminerale eine Abfolge der Bindungsintensität, die der der organischen Substanz und der von synthetischen Zeolithen ähnlich ist. Beide zeigen eine hohe Selektivität in der Reihenfolge der Anlagerung von Ionen, wobei die Schwermetallionen eindeutig bevorzugt werden:

$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na}$ für organische Substanz,

$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cd}$ für synthetische Zeolithe.

Zn und Hg nehmen bei den Tonmineralen möglicherweise eine günstigere Position ein.

Unter natürlichen Verhältnissen ist eine Trennung zwischen Ionenaustausch, Adsorption und Desorption kaum möglich, da diese Vorgänge parallel verlaufen. FÖRSTNER & MÜLLER (1974) vermuten allerdings, daß bei der Bindung von Schwermetallen die Adsorption im Gegensatz zum Ionenaustausch nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Als letzter Mechanismus bei der Herausnahme und Festlegung von Stoffen aus der wässrigen Phase sei die Filterwirkung des Untergrundes genannt. Sie ist eine komplexe physikalisch-chemische Erscheinung, die sowohl die mechanische Abseihung größerer Partikel in den unterirdischen Fließkanälen, wie auch die Adsorption kleinerer suspendierter Teile (z.B. Eisenhydroxidflocken) umfaßt. Als wesentlichster Selektionsfaktor ist hier in erster Linie die Porosität des Filtermediums anzusehen.

Biochemische Prozesse

Vor allem organische Stoffe werden im Untergrund von Mikroorganismen umgesetzt, die aus diesen Vorgängen Kohlenstoff und Wasserstoff für ihren Zellaufbau und aus der Umsetzung von energiereicheren Substanzen in einfacher gebaute, energieärmere Substanzen und schließlich in CO_2 und H_2O die für ihre Stoffwechselvorgänge erforderliche Energie gewinnen. Diese Umsetzungen vollziehen sich unter aeroben und, wenn auch langsamer, unter anaeroben Bedingungen. Unter anaeroben Bedingungen gewinnen die Mikroorganismen den erforderlichen Sauerstoff durch Reduktion aus Sauerstoff-haltigen Stoffen, vor allem aus Nitraten und Sulfaten.

Die mikrobiellen Umsetzungen werden in ihrer Reaktionsrichtung durch die thermodynamischen Bedingungen des jeweiligen Systems bestimmt, vollziehen sich jedoch unter günstigen ökologischen Bedingungen weit schneller als die jeweiligen rein physikalisch-chemischen Umsetzungen. Die mikrobiellen Umsetzungen werden vor allem von einer autochthonen, an das jeweilige Untergrundmilieu angepaßten Mikroflora vollzogen. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung sind mikrobielle Umsetzungen vor allem bei Oxdations- und Reduktionsvorgängen in den Schwefel-, Stickstoff-, Eisen-, Mangan- und Kohlenstoff-Kreisläufen von Bedeutung (MATTHESS 1973).

Physikalische Prozesse

Die Ausdehnung einer anthropogen belasteten Grundwasserzone hängt von den hydrogeologischen Verhältnissen ab. Die Beurteilung der Folgen eines menschlichen Eingreifens setzt die Kenntnisse der Lage des Grundwasserspiegels, der hydraulischen Gradienten, der Entfernung etwaiger Brunnen oder Quellen vom Ort der Grundwasser-gefährdenden Maßnahmen und der Eigenschaften der Untergrundmaterialien, wie Adsorptionskapazität und Durchlässigkeitsbeiwert voraus. Wichtig für die Bewegung etwaiger Schadstoffe im Untergrund sind der Feuchtigkeitsgehalt und der Wasserhaushalt in der ungesättigten Zone und die Gefällsverhältnisse und der Wasserhaushalt in der gesättigten Zone. Diese Parameter sind durch das im System vorhandene Wasservolumen be-

stimmt, das von Klima, der Topographie und dem Durchlässigkeitsteiwert abhängt. Die Art der Untergrundmaterialien bestimmt den Durchlässigkeitsteiwert. In Poren-Grundwasserleitern, vorwiegend Sanden und Kiesen quartären und tertiären Alters, erreicht das Grundwasser in den weitverzweigten Porenräumen im allgemeinen Fließgeschwindigkeiten (Abstandsgeschwindigkeiten) in der Größenordnung von weniger als 1 m/Tag, selten einige Zehner m/Tag, in Kluft- und Karst-Grundwasserleitern dagegen Werte bis 8 km/Tag bzw. 26 km/Tag (MATTHESS 1970).

Die Ausbreitung von Stoffen anthropogener Herkunft vollzieht sich demgemäß in Kluft- und Karst-Grundwasserleitern schneller als in Poren-Grundwasserleitern. Die größeren Hohlräume ermöglichen weiterhin in den Trennfugen den unterirdischen Transport suspendierter Stoffe.

Verunreinigtes Grundwasser kann durch Beimischung von reinem Grundwasser verdünnt werden, bis die Konzentrationen wieder in den normalen Bereich abgesenkt sind. Die Bedeutung der Verdünnung für die Begrenzung einer verunreinigten Grundwasserzone im Verhältnis zu den anderen begrenzenden chemischen, biochemischen und physikalischen Vorgängen hängt von Menge und Beschaffenheit des beigemengten Wassers ab. Als Verdünnungswasser kommt seitlich oder von unten zutretendes Grundwasser oder aber Sickerwasser in Frage, das bei der Grundwasserneubildung zufließt. Für den Mischungsprozess bestehen Modellvorstellungen auf der Basis der hydrodynamischen Dispersion.

Die Gasbewegung zwischen Grundwasser und Atmosphäre vollzieht sich über zwei Grenzflächen, die das Grundwasser, die Grundluft und die freie Atmosphäre trennen. Die Gasbewegung innerhalb des Grundwasserbereichs und der Grundluft vollzieht sich vor allem durch Diffusion, im Grundwasser kommen Strömungsdispersion und im Grundluftbereich vor allem thermische und barometrische Einflüsse hinzu (GOLWER & MATTHESS 1972, ALBERTSEN 1977, ALBERTSEN & MATTHESS 1977). Von der Größe und Wirksamkeit der Sauerstoffzufuhr aus der Atmosphäre hängt es ab, ob anaerobe oder aerobe Verhältnisse im Sicker- und Grundwasser herrschen. Eine umgekehrt gerichtete Gasbewegung entfernt die gasförmigen Aufbauprodukte, z.B. CO_2 und N_2 aus dem Untergrund.

4.2 Untersuchungsergebnisse

4.2.1 Kationenaustausch

In den Bergematerialien und der Hochofenschlacke wurde die Kationenaustauschkapazität nach der in Abschnitt 3.2.4 angegebenen Methode bestimmt. Die Ergebnisse sowie die prozentualen Anteile der Kationen Na, K, Ca, Mg am Gesamtkationenbelag sind in Tab. 19 zusammengestellt und den Abb. 8 und 9 dargestellt.

Tabelle 19: Kationenaustauschkapazität der untersuchten Materialien (in mmol eq/100 g Material) und Anteile der Kationen am Gesamtkationenbelag (in %)

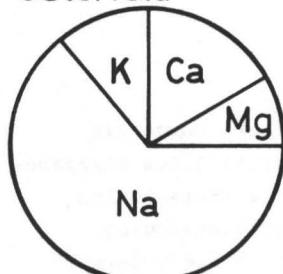
	KAK	Na	K	Ca	Mg
Osterfeld	7,9	64	12	17	8
Erin	8,1	53	17	22	8
Niederberg	7,6	51	17	18	13
Auguste-Victoria	7,0	47	9	31	13
Friedrich-Heinrich	6,5	49	11	30	10
Lohberg	8,1	71	9	13	7
Nordstern	7,0	66	9	15	10
Pattberg	7,0	57	8	26	9
Prosper II	9,9	73	11	8	7
Walsum	6,4	56	6	25	13
Westerholt	7,2	48	8	23	20
Hochofenschlacke	5,0	1	2	96	1

Der prozentuale Anteil dieser Kationen am Gesamtkationenbelag, die Basensättigung (BS), errechnet sich aus der Summe der austauschbaren Kationen und der potentiellen Austauschkapazität nach:

$$BS (\%) = \frac{\text{Summe der austauschbaren Kationen}}{\text{potentielle Austauschkapazität}} \times 100$$

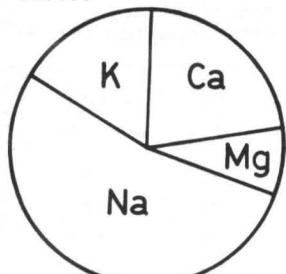
Die Austauschkapazität bezeichnet den Gesamtkationenbelag ein-

Osterfeld



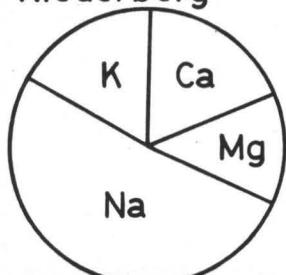
KAK: 7,9 mmol eq/
100 g

Erin



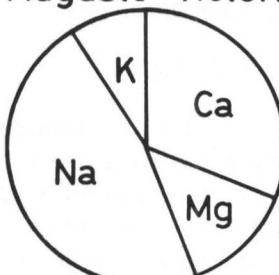
KAK: 8,1 mmol eq/
100 g

Niederberg



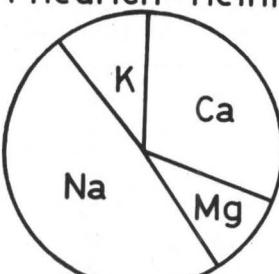
KAK: 7,6 mmol eq/
100 g

Auguste - Victoria



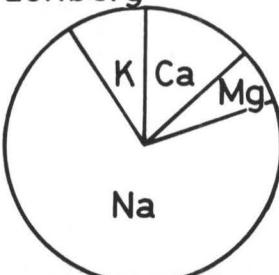
KAK: 7,0 mmol eq/100 g

Friedrich - Heinrich



KAK: 6,5 mmol eq/100 g

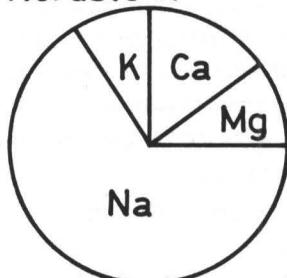
Lohberg



KAK: 8,1 mmol eq/100 g

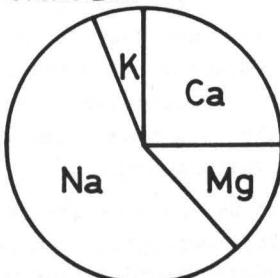
Abb. 8: Kationenaustauschkapazitäten in mmol Äquivalentteilchen (eq) / 100 g Material und Anteile der Kationen am Gesamtkationenbelag der Bergematerialien

Nordstern



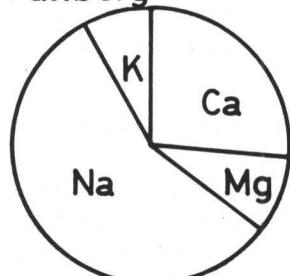
KAK: 7,0 mmol eq/
100 g

Walsum



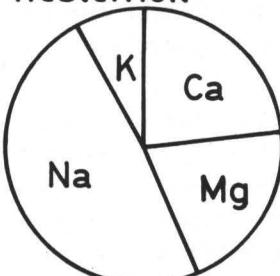
KAK: 6,4 mmol eq/100 g

Pattberg



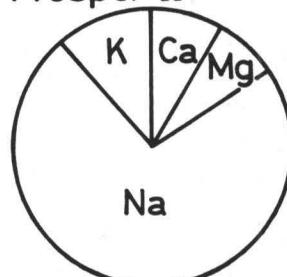
KAK: 7,0 mmol eq/
100 g

Westerholt



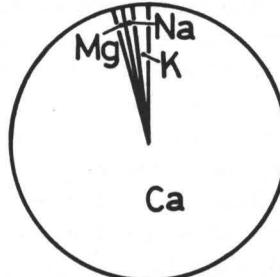
KAK: 7,2 mmol eq/100 g

Prosper II



KAK: 9,9 mmol eq/
100 g

Hochofenschlacke



KAK: 5,0 mmol eq/100 g

Abb. 9: Kationenaustauschkapazitäten in mmol Äquivalentteilchen (eq) / 100 g Material und Anteile der Kationen am Gesamtkationenbelag der Bergematerialien und der Hochofenschlacke

schließlich des dissoziationsfähigen Wasserstoffs.

In den Bergematerialien erweist sich das Natrium mit 47-73 % BS eindeutig als das mengenmäßig wichtigste austauschbare Kation. Es besitzt allerdings auch die geringste Bindungsintensität unter den hier untersuchten Metallen. Das Angebot an austauschbarem Natrium ist im vorliegenden Falle in beträchtlichem Maße auf den als Natriumchlorid-Imprägnation in den Bergematerialien enthaltenen Anteil zurückzuführen.

Der Anteil des Calciums an den austauschbaren Ionen ist mit 8-31 % BS deutlich geringer. Noch geringer sind die Anteile an Kalium (BS = 6-17 %) und Magnesium (BS = 7-20 %). Dies ist besonders auf die höhere Bindungsintensität und stabilere Bindungsformen der Metalle zurückzuführen.

Bei der Hochofenschlacke dagegen ist das im Gestein mengenmäßig vorherrschende Calcium (s.a. Tab. 5) auch das vorrangig austauschbare Kation.

Die Austauschkapazitäten liegen für die Bergematerialien im Bereich des Kaolinit und des Halloysits x $2\text{H}_2\text{O}$ (Tab. 18). Die niedrigsten Austauschkapazitäten wurden für die Bergematerialien der Zechen Friedrich-Heinrich und Walsum bestimmt (6,5 und 6,4 mmol eq/100 g Material), die höchste für das Material der Zeche Prosper II (9,9 mmol eq/100 g Material).

Die Hochofenschlacke liegt mit 5 mmol eq/100 g Material wesentlich unter den für die Bergematerialien ermittelten Werten.

4.2.2 Eh- und pH-Bedingungen

Wie im Abschnitt 4.1 dargestellt, wird bei vielen der hier wichtigen Stoffe die Löslichkeit durch die Eh-pH-Bedingungen bestimmt.

Die pH-Werte der Abläufe der Labor-Großlysimeter streuen zwischen 6,08 und 8,55 bei den Bergematerialien bzw. zwischen 11,60 und 12,41 bei der Hochofenschlacke (Tab.20).

Tabelle 20: pH-Werte der Abläufe der Labor-Großlysimeter im Zeitintervall von Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Min.- Wert	Max.- Wert	Mittel- Wert
Osterfeld	2 x 26	7,56	8,55	7,78
Erin	2 x 26	7,25	8,22	7,74
Niederberg	2 x 26	7,40	8,36	7,60
Auguste-Victoria	2 x 26	6,08	7,22	6,82
Hochofenschlacke	2 x 24	11,60	12,41	12,13

Die pH-Werte der Eluate bei den Auslaugversuchen weisen für die mit destilliertem Wasser eluierte Serie geringfügig höhere Werte zwischen 7,45 und 11,33 für die Bergematerialien und 11,56 für die Hochofenschlacke auf. Bei den Eluaten der oxidierten Serie liegen die Werte zwischen 2,62 und 7,26 für die Bergematerialien und 9,50 für die Hochofenschlacke, bei denen der CO_2 -gesättigten Serie zwischen 2,9 und 8,2 für die Bergematerialien und 8,1 für die Hochofenschlacke. Bei der mit Humussäure behandelten Serie liegen die pH-Werte für die Bergematerialien zwischen 2,78 und 7,35, für die Hochofenschlacke bei 9,40, während bei der mit EDTA komplexierten Serie Werte von 3,5 bis 6,9 bzw 9,4 auftraten. Die Eluate der Bergematerialien der Zeche Lohberg weisen meist die höchsten pH-Werte auf, während die niedrigsten bei den Eluaten der Bergematerialien Zeche Westerholt nachgewiesen wurden (Tabelle I, Anhang).

Die Meßergebnisse der mit der Kalomel-Elektrode erzielten Redox-Werte wurden auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode umgerechnet (Tab. 22). Als Korrekturgrößen wurden folgende Werte nach GOHLKE & UNGETHÜM (1975) verwendet (Tab. 21):

Tabelle 21: Korrekturgrößen für die Berechnung des Eh-Wertes aus Meßwerten der Kalomel-Elektrode

°C	5	10	15	20	25
mV	+259,5	+256,0	+252,5	+248,8	+245,8

Die an den Labor-Großlysimetern beobachteten Eh-Werte streuen zwischen -49 und +472 mV bei den Abläufen der Bergematerialien, zwischen -324 und +353 bei den Abläufen der Hochofenschlacke (Tab. 22). Dieses Ergebnis zeigt, daß zumindest vorrangig oxidierende Bedingungen in den Lysimeterabläufen herrschten, die eine Oxidation der Schwefel- und Stickstoffverbindungen ermöglichen. Da die Lysimeter besonders in ihrem oberen Teil nicht ständig wassergesättigt waren, sind diese Werte auch plausibel.

Tabelle 22: Eh-Werte (bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode) im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mV)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Min.- Wert	Max.- Wert	Mittel- Wert
Osterfeld	2 x 26	+150	+472	+284
Erin	2 x 25	+162	+409	+270
Niederberg	2 x 24	+ 9	+399	+222
Auguste-Victoria	2 x 25	- 49	+433	+263
Hochofenschlacke	2 x 22	-324	+353	- 56

Die recht hohen Maximalwerte ermöglichen eine Oxidation des Pyrits zu Eisen-(III)-Sulfat durch Thiobakterien wie sie von TISCHENDORF & UNGETHÜM (1965) beschrieben wurde.

4.2.3 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Abläufe der Labor-Großlysimeter weisen im Mittel Werte zwischen 2.885 und 10.380 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Bergematerialien) und 4.048 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Hochofenschlacke) auf (Tab. 23). Alle Werte wurden auf 20 °C reduziert (WAGNER 1971). Die Maximalwerte traten bei allen Lysimetern nach ca. 7-9 wöchiger Berechnungszeit auf. Dies entspricht ungefähr dem Zeitintervall, in dem auch die Maximalwerte der leicht auswaschbaren Kationen und Anionen wie Na^+ , Ca^+ , K^+ und Cl^- auftreten.

Tabelle 23: Spezifische elektrische Leitfähigkeiten im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (in $\mu\text{S}/\text{cm}$) (87 Wochen)

Labor-Großlysimeter	Zahl der Messungen	Min.-Wert	Max.-Wert	Mittel-Wert
Osterfeld	2 x 26	4.817	14.439	6.128
Erin	2 x 26	2.048	14.662	2.885
Niederberg	2 x 26	2.275	6.846	4.176
Auguste-Victoria	2 x 26	8.180	20.440	10.380
Hochofenschlacke	2 x 24	3.363	6.584	4.048

4.2.4 Alkalien

Natrium ist mit 1.600 bis 4.790 mg $\text{Na}_2\text{O}/\text{kg}$ in den Bergematerialien und mit 3.000 mg $\text{Na}_2\text{O}/\text{kg}$ in der Hochofenschlacke enthalten (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung (Tab. 7) zeigt eine hohe Beweglichkeit an. In den Bergematerialien sind die Natriumgehalte wie auch die Chloridgehalte auf die salzhaltigen Tiefenwässer des Nordrhein-Westfälischen Steinkohlengebietes zurückzuführen (MICHEL & RÜLLER 1964, PUCHELT 1964, MICHEL 1965, MICHEL et al. 1974).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurden maximale Gehalte von 1.845 bis 5.205 mg Na^+/l für die Bergematerialien und 320 mg Na^+/l für die Hochofenschlacke nachgewiesen (Tab. 24).

Infolge der hohen Löslichkeit der Natriumsalze (Tab. 16) und der geringen Bindungsintensität des Natriums an Tonminerale, wird das Natrium schnell ausgewaschen und erreicht nach 7-15 Wochen kurzzeitig vergleichsweise hohe Konzentrationen in den Abläufen. Abbildung 10 verdeutlicht das Auswaschungsverhalten des Natriums in einigen Bergematerialien in einem Zeit-Konzentration-Diagramm. Die Hochofenschlacke wurde in dieser Darstellung aufgrund ihrer geringen ausgewaschenen Natriumgehalte nicht berücksichtigt. Die in den Abbildungen 10, 11, 13, 19 und 21 nicht berücksichtigten Bergematerialien aus den Labor-Großlysimetern weisen ähnliche Auswaschungsverläufe wie die abgebildeten auf.

Bei der Bestimmung der Bindungsformen wurde das Natrium vernachlässigt, da die Untergrundwerte bei einigen Extraktionsverfahren zu hoch waren.

Tabelle 24: Natriumgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 26	1.605	4.320 (12)	1.600
Erin	2 x 26	980	3.690 (7)	590
Niederberg	2 x 26	555	1.845 (12)	1.040
Auguste-Victoria	2 x 26	3.765	5.205 (12)	1.885
Hochofenschlacke	2 x 25	147	320 (15)	160

In dieser und den folgenden Tabellen wurden der Anfangs- und Endwert jeweils aus den beiden Parallelmessungen gemittelt. Der Maximalwert stellt den höchsten Einzelwert aus den Parallelmessreihen dar.

Kalium ist mit 21.700 bis 43.000 mg K₂O/kg in den Bergematerialien und mit 7.390 mg K₂O/kg in der Hochofenschlacke enthalten (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung (Tab. 7) zeigt eine gegenüber Natrium erheblich verringerte Beweglichkeit. Insbesondere seine Bindung an Tongesteine ist ausgeprägter. Dies wird auch durch die Ergebnisse der Bestimmung der KAK und der Basensättigung (Abschn. 4.2.1) bestätigt.

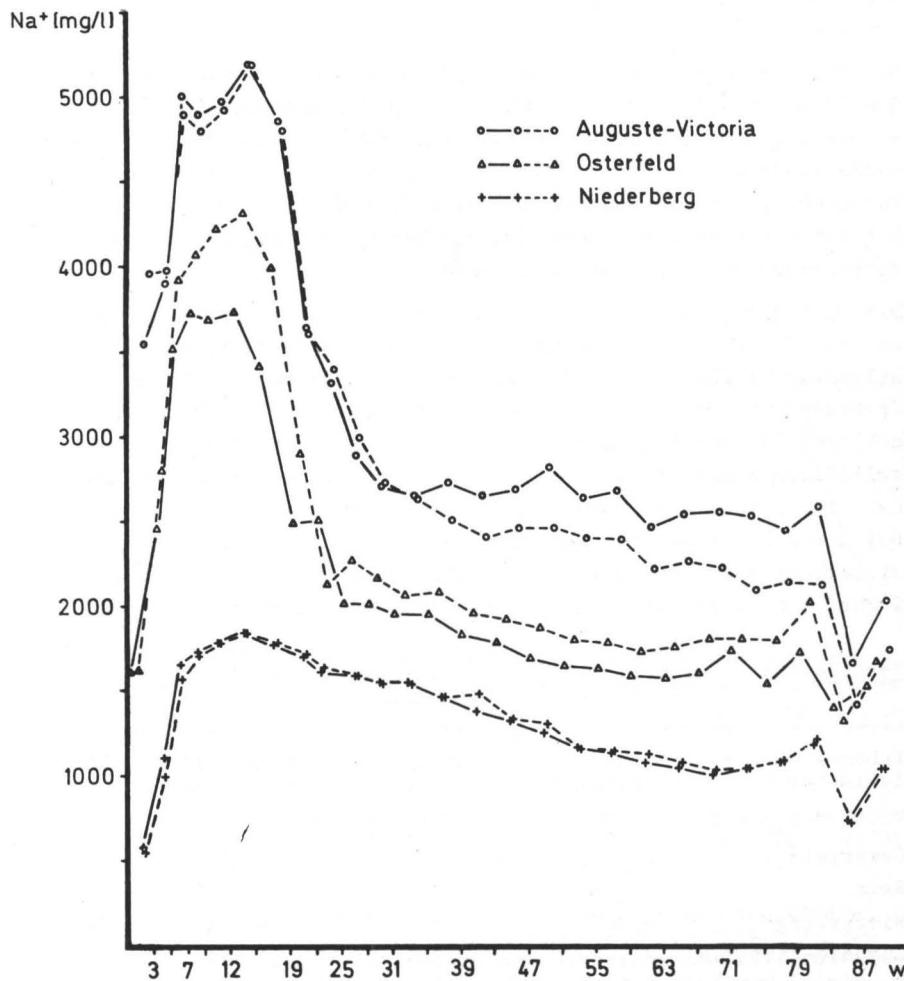


Abb. 10: Auswaschungsverhalten des Natriums in den Labor-Groß-lysimetern im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979.
Probenahmeabstände: 2, 3 und 4 Wochen (w).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde Kalium mit maximalen Gehalten zwischen 28 und 52 mg K⁺/l bei den Bergematerialien und 1.310 mg K⁺/l bei der Hochofenschlacke bestimmt (Tab. 25).

Das Auswaschungsverhalten (Abb. 11) ist bei der Hochofenschlacke dem des Natriums sehr ähnlich, bei den Bergematerialien ist es wesentlich gedämpfter. Die beiden Maximalwerte beim Material der Zeche Auguste-Victoria deuten wie auch der Anfangs- und Endwert darauf hin, daß die Auswaschung sehr gleichmäßig verläuft. Dies ist auf die erwähnte höhere Bindungsintensität des Kaliums an sorbierende Gesteine zurückzuführen.

Die Bestimmung der Bindungsformen ergab für die Bergematerialien demzufolge eine ca. 80-90 %ige Bindung des Kaliums an die silikatische Phase (Abb. 12, Tab. XI Anhang). An den übrigen Verbindungen ist Kalium mit 1-8 % beteiligt. In der Hochofenschlacke ist das Kalium mit 74 % in der karbonatischen, mit 1% in der sulfidisch/organischen und mit 5-7 % in den übrigen Phasen gebunden. Die anteilig am stärksten vertretene karbonatische Bindung bei der Hochofenschlacke deutet wie auch die hohe Basizität der Sickerwässer aus dem Labor-Großlysimeter auf eine beträchtliche Zugabe von Kalkstein bei der Roheisenherstellung hin.

Tabelle 25: Kaliumgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 26	13	28 (5)	14
Erin	2 x 26	13	39 (5)	9
Niederberg	2 x 26	13	34 (15)	24
Auguste-Victoria	2 x 26	36	50 (5); 52 (79)	38
Hochofenschlacke	2 x 25	725	1.310 (19)	660

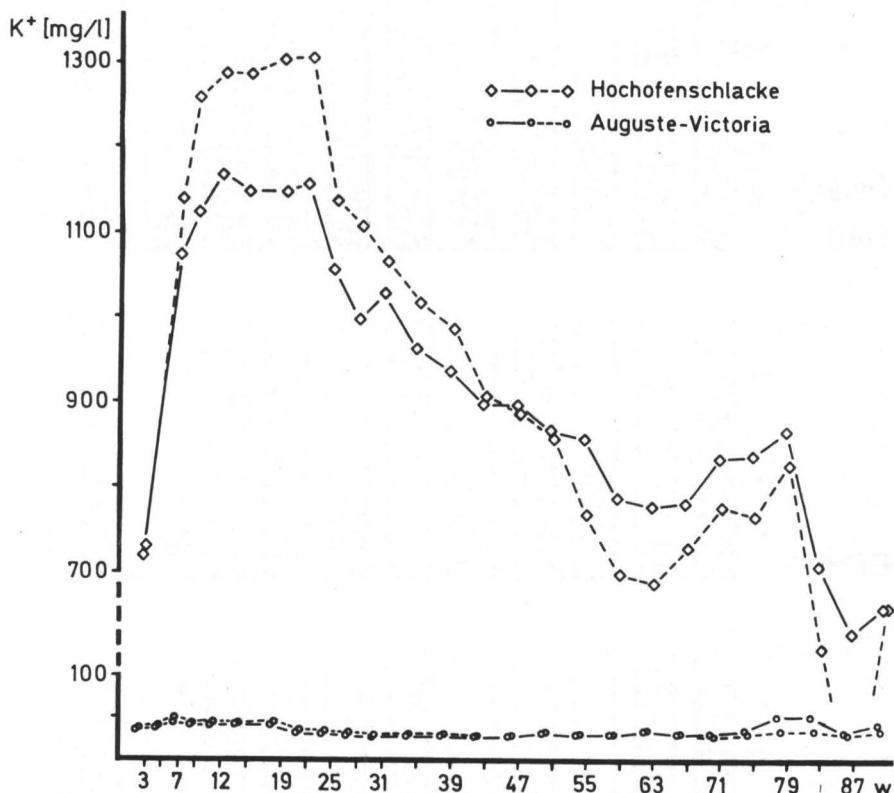
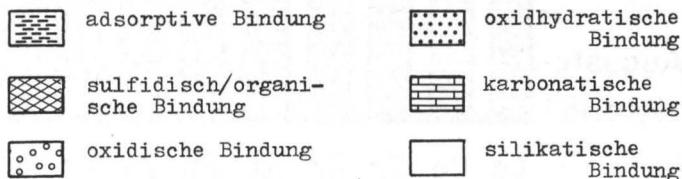


Abb. 11: Auswaschungsverhalten des Kaliums in den Labor-Großlysimetern im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979. Probennahmeabstände: 2, 3 und 4 Wochen (w).

Abb. 12 a,b,c (folgende Seiten): Bindungsformen von Kalium, Calcium und den untersuchten Schwermetallen in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke (prozentualer Anteil des gebundenen Metalls bezogen auf Gesamtmetallgehalt im Bodenkörper).



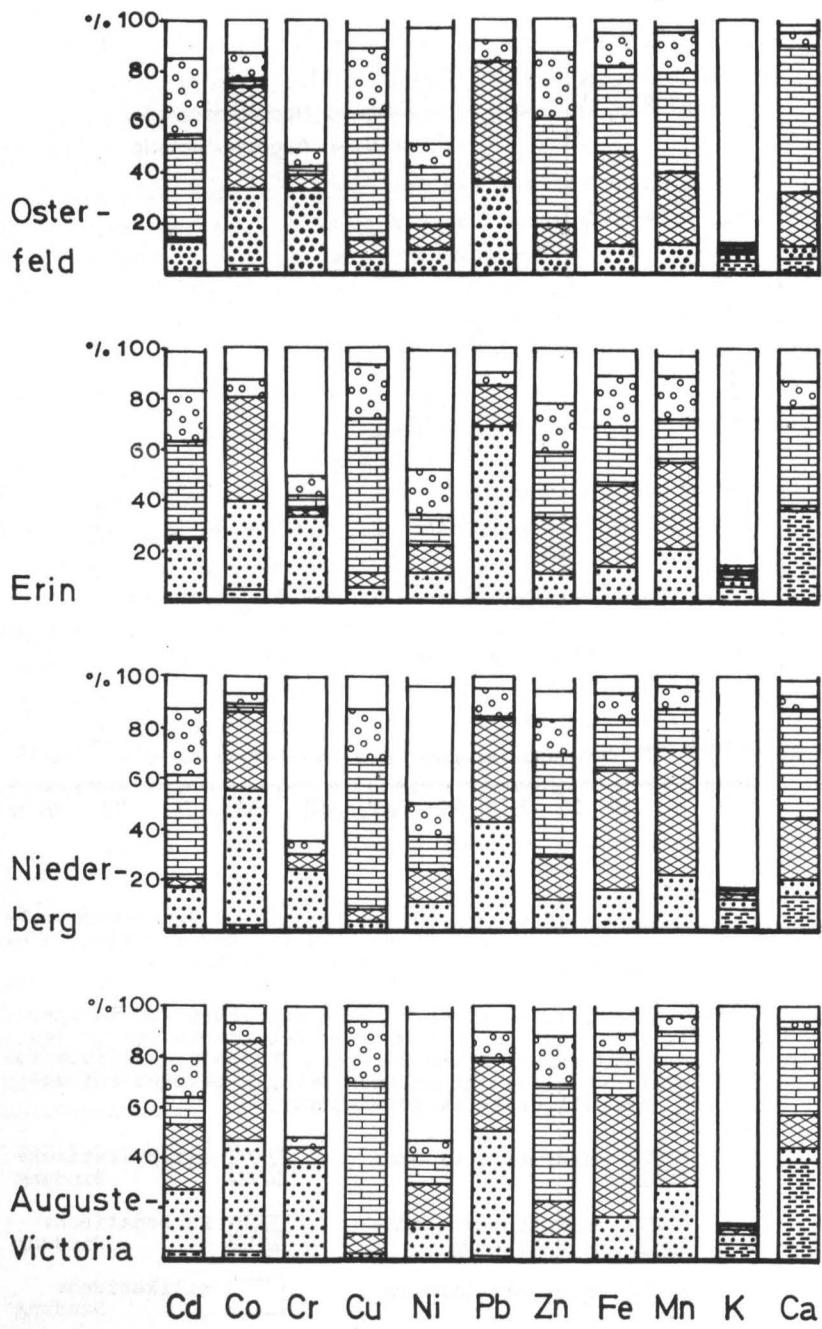


Abb. 12 a

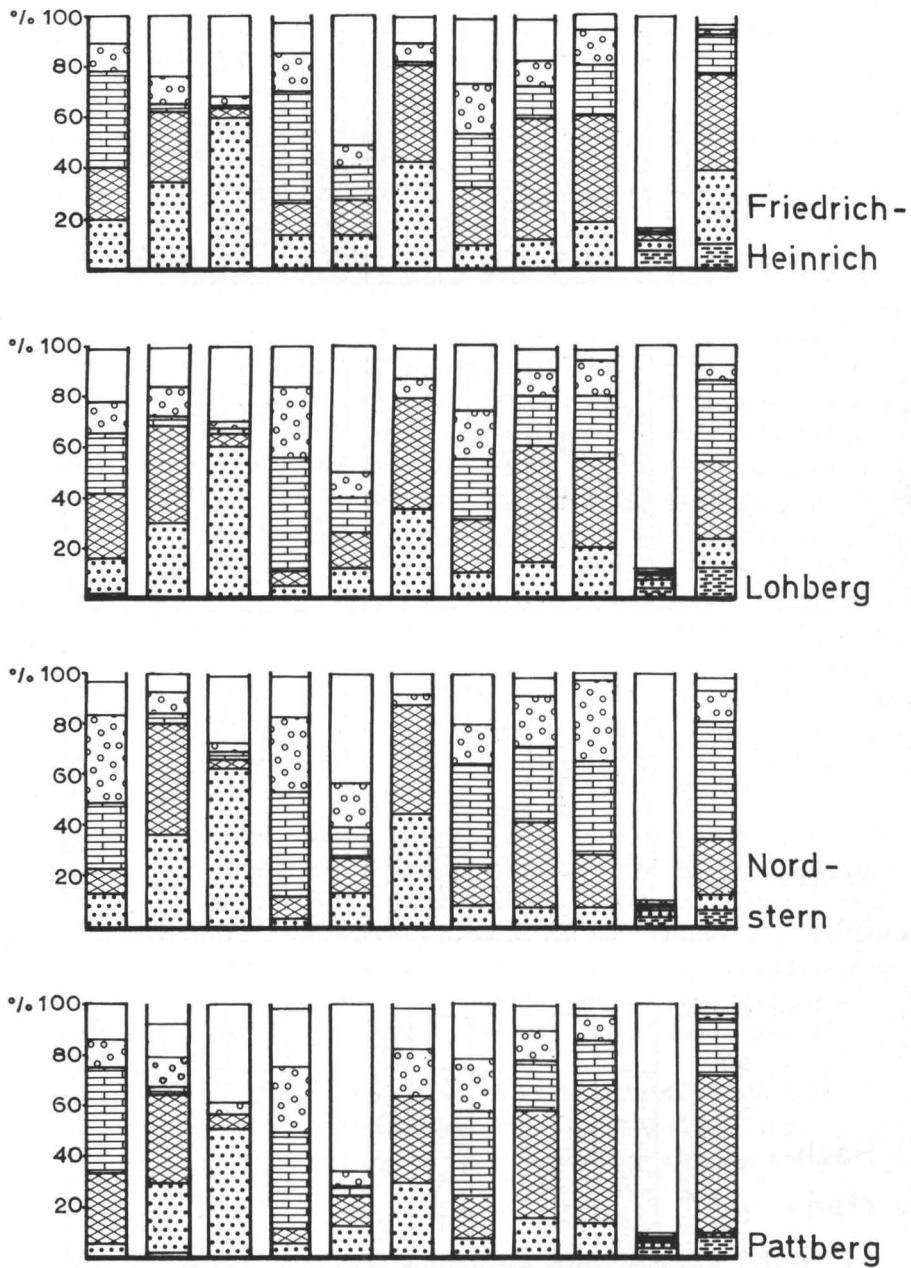


Abb. 12 b

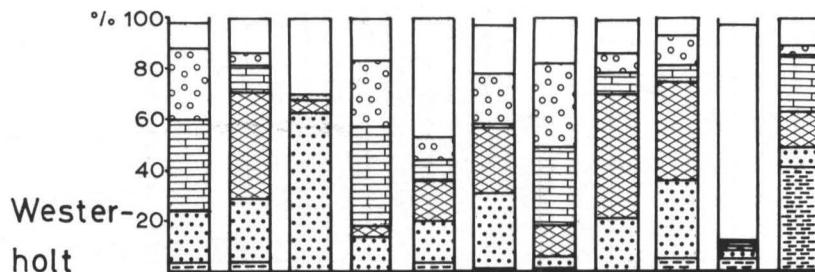
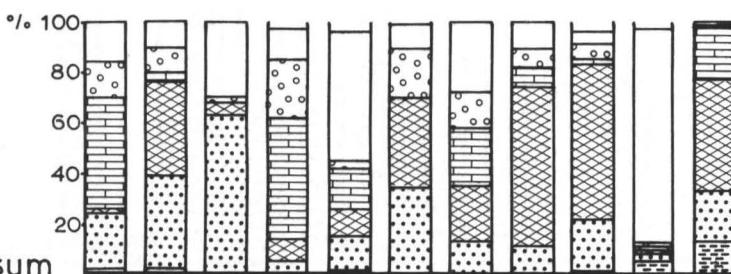
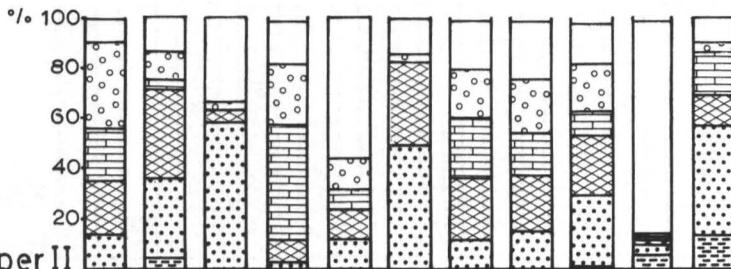


Abb. 12 c

4.2.5 Erdalkalien

Calcium kommt mit Gehalten zwischen 1.620 und 11.900 mg CaO/kg in den Bergematerialien und 402.300 mg CaO/kg in der Hochofenschlacke vor (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung (Tab. 7) weist es als verbreitetes Element aus, dessen Gehalt in Grundwässern meist durch das Kalk-Kohlensaure-Gleichgewicht bestimmt wird (MATTHESS 1973).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter (Tab. 26) tritt Calcium mit maximalen Gehalten zwischen 55 und 985 mg Ca²⁺/l bei den Bergematerialien und 562 mg Ca²⁺/l bei der Hochofenschlacke auf. Die Auswaschung vollzieht sich etwa mit der gleichen zeitlichen Tendenz wie bei den Alkalien. Die nach kurzer Zeit erreichten hohen Konzentrationen von Calcium bei den Bergematerialien stimmen mit den vergleichsweise hohen Bindungsanteilen an der adsorptiven Phase (6 bis 41 %) überein. Wie bei Kalium zeigt das Material der Zeche Auguste-Victoria ein ungefähr zeitgleiches 2. Maximum, das auf die Lösung einer stabileren Phase hindeuten könnte, wie z.B. der karbonatischen, deren Löslichkeit erst in Gegenwart von gelöstem CO₂ oder freier Schwefelsäure ansteigt (1). Bei der Hochofenschlacke fallen die anfänglich hohen Gehalte rasch auf einen niedrigeren Wert ab, der sich im weiteren Verlauf der Untersuchung kaum verändert (Abb. 13).

Die Bestimmung der Bindungsformen ergab eine vorwiegende Bindung des Calciums an die karbonatische Phase (16-58 % bei den Bergematerialien, 78 % bei der Hochofenschlacke). Zwischen 2 und 62 % (5 % bei der Hochofenschlacke) liegt die Bindung an die sulfidisch/organische Phase, zwischen 6 und 41 % (3 % bei der Hochofenschlacke) die Bindung an die adsorptive Phase. Die übrigen Bindungsformen sind anteilig zwischen 0,2 und 43 % vertreten (Abb. 12, Tab. XII Anhang).

Die anteilig am stärksten vertretene karbonatische Bindung in der Hochofenschlacke deutet darauf hin, daß nur ein geringerer Teil des Kalkes eine Bindung mit dem Schwefelgehalt des Kokses eingegangen ist.

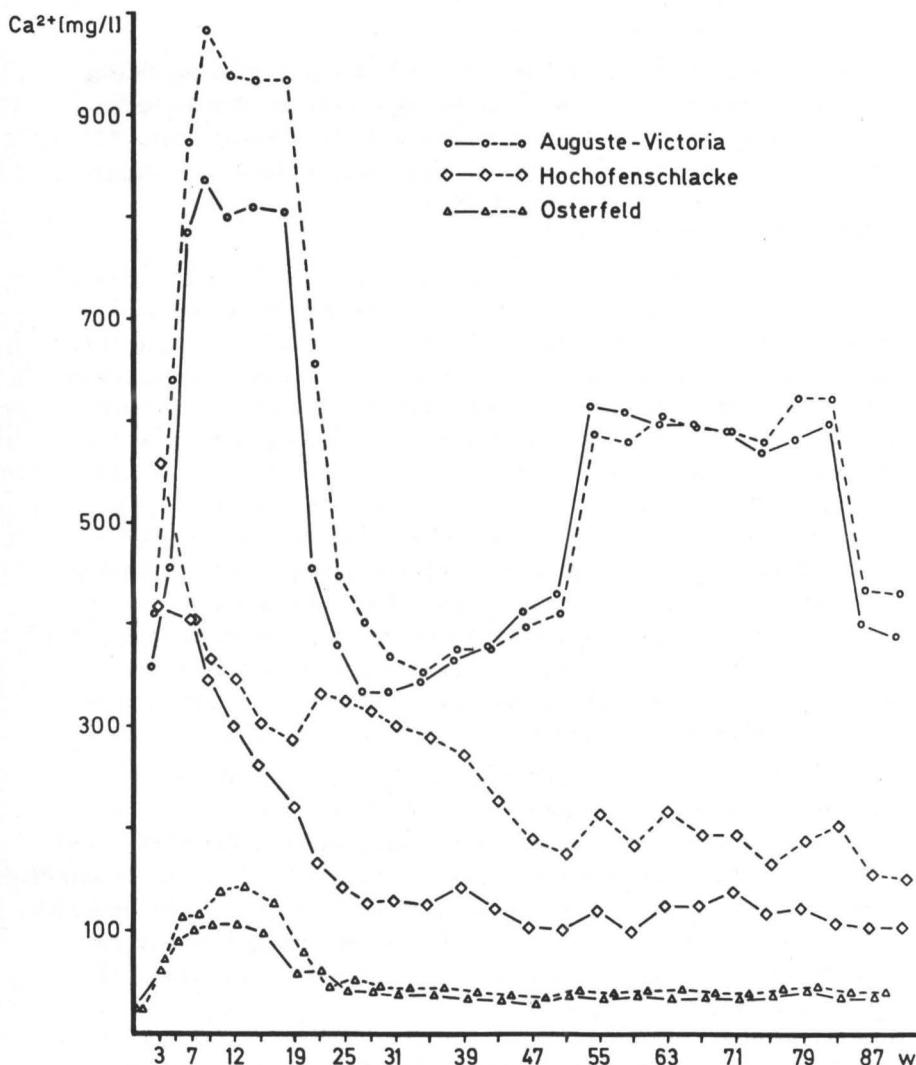


Abb. 13: Auswaschungsverhalten des Calciums in den Labor-Großlysimetern im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979.
Probenahmeabstände: 2, 3 und 4 Wochen (w).

Tabelle 26: Calciumgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 26	21	142 (12)	36
Erin	2 x 26	18	181 (7)	13
Niederberg	2 x 26	7	55 (15)	40
Auguste-Victoria	2 x 26	384	985 (7); 620(77)	411
Hochofenschlacke	2 x 25	490	562 (0)	129

Magnesium ist in den Bergematerialien mit 4.230 bis 19.700 mg MgO/kg, in der Hochofenschlacke mit 63.500 mg MgO/kg enthalten (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung zeigt eine etwas größere Beweglichkeit als diejenige des Calciums an (Tab. 7).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde Magnesium mit maximalen Gehalten von 32 bis 1.244 mg Mg²⁺/l bei den Bergematerialien und 9 mg Mg²⁺/l bei der Hochofenschlacke bestimmt (Tab. 27). Stark erhöhte Magnesiumgehalte weisen die Sickerwässer der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria auf. Nach MICHEL et al. (1974) sind diese höheren Gehalte auf den Zufluß von salzhaltigem Grundwasser aus dem Blumenthaler Sprung in das Abbaugebiet der Zeche Auguste-Victoria zurückzuführen.

Bei den Sickerwässern der Bergematerialien treten in drei von vier Fällen jeweils zwei Maximalwerte für die Magnesiumauswaschung auf. Der erste Maximalwert ist bei allen Materialien nach 9 Wochen erreicht. Dieses Maximum dürfte auf die Auswaschung der Magnesium-haltigen Grundwasserimprägnationen beruhen. Der zweite deutliche Maximalwert tritt nach ca. 63-83 Wochen auf. Vermutlich ist hierfür die Auflösung stabilerer Magnesiumverbindungen verantwortlich.

Gelöstes Magnesium tritt wie auch Calcium im Grundwasser meist in Verbindung mit Hydrogenkarbonat auf, teilweise auch zusammen mit anderen anorganischen und organischen Säureresten. So ist in diesem Falle auch das Magnesiumsulfat von Bedeutung, dessen Auftreten jedoch die vorhergehende Pyritoxidation voraussetzt. Zur Lösung als Hydrogenkarbonat ist wiederum Kohlendioxid erforderlich, dessen Bildung im Labor gegenüber natürlichen Bedingungen

erschwert ist (s. a. Abschnitt 3.2.3 und 4.1).

Die Magnesiumgehalte der Sickerwässer der Hochofenschlacke weisen durchweg sehr geringe Werte mit einem einmaligen kurzfristigen Anstieg auf. Aus der mineralogischen Zusammensetzung der Hochofenschlacke (Tab. 9) ist ersichtlich, daß die hohen Magnesiumgehalte des Materials (Tab. 5) in einer stabilen oxidisch-silikatischen Bindung vorliegen.

Die Bestimmung der Bindungsformen lieferte infolge zu hoher Magnesium-Hintergrundwerte bei einigen Extraktionsverfahren keine quantitativen Aussagen.

Tabelle 27: Magnesiumgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/1)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 26	3	45 (9); 32 (63)	11
Erin	2 x 26	3	90 (9)	3
Niederberg	2 x 26	2	43 (9); 40 (63)	29
Auguste-Victoria	2 x 26	132	410 (9); 1.244 (83)	440
Hochofenschlacke	2 x 24	0,2	9 (5)	0,2

4.2.6 Schwermetalle

Die Darstellung der Schwermetalle ist hier nach ihrer geochemischen Bedeutung und ihrem geochemischen Verhalten geordnet. Nach dem auch mengenmäßig herausragenden Eisen und Mangan folgen Cadmium und Zink, Chrom, Kupfer, Kobalt, Nickel und Blei.

Eisen ist in den Bergematerialien mit Gehalten zwischen 30.300 und 89.900 mg Fe₂O₃/kg und in der Hochofenschlacke mit 17.900 mg Fe₂O₃/kg enthalten (Tab. 5). Es ist ein weit verbreitetes, aber wenig mobiles Element in der Erdkruste (Tab. 7).

Sein geochemisches Verhalten beruht darauf, daß es in natürlichen Materialien in 2- und 3-wertiger Form vorliegt und unter Verwitterungsbedingungen hauptsächlich als metastabiles Eisen-

(III)-hydroxid anfällt, das durch Alterung in das stabile Oxidhydrat und Oxid übergeht. Die ausfallenden Hydroxide binden wie erwähnt Schwermetallspuren und entfernen sie aus der wässrigen Lösung. In den Vererzungszonen des Ruhrkarbons und im reduzierenden Milieu der Kohlenstoff-reichen Sedimente tritt Eisen zudem in sulfidischer Form als FeS_2 auf.

In Gegenwart von Sauerstoff und Wasser werden die Eisensulfide unter Mitwirkung Eisen- und Schwefel-oxidierender Bakterien (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*) zu Eisen-(III)-Sulfat und Schwefelsäure oxidiert (10, 11). Gelöstes Fe^{3+} wird bei Anwesenheit von Eisenbakterien als schwerlösliches Eisenhydroxid ausgefällt (12):



Die sich teilweise überlagernden Eh-pH-Lebensbedingungen der Thio- und Eisenbakterien sind im Stabilitätsfelddiagramm des Eisens (Abb. 14) berücksichtigt.

Erhöhte Eisengehalte im Grundwasser sind an reduzierende Bedingungen gebunden, die vor allem auf Sauerstoff-Zehrung bei der mikrobiellen Zersetzung von organischen Stoffen beruhen. Dabei kommt es u.a. zur Umwandlung von weitgehend unlöslichen Eisen-(III)-Verbindungen zu löslichem Fe^{2+} , das örtlich auch als organischer Eisenkomplex auftreten kann.

Das geschilderte geochemische Verhalten des Eisens erklärt sein vergleichsweise geringes Vorkommen in den untersuchten Sickerwässern (Tab. 28).

Tabelle 28: Eisengehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 26	0,04	0,11(12); 0,18(75)	0,02
Erin	2 x 26	0,02	0,13 (59)	0,01
Niederberg	2 x 26	0,02	0,14 (63-83)	n.n.
Auguste-Victoria	2 x 26	0,01	0,90 (75)	0,24
Hochofenschlacke	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde es mit maximalen Gehalten von 0,11 bis 0,9 mg Fe^{2+ / 3+}/l bei den Bergematerialien nachgewiesen. In den Abläufen der mit Hochofenschlacke befüllten Labor-Großlysimeter wurde Eisen nicht bestimmt, da die Gehalte, wie einige Messungen zeigten, praktisch kaum nachweisbar waren. Sowohl die Maximal- wie auch die Endgehalte der Sickerwässer der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria liegen teilweise eine Zehnerpotenz über den Gehalten der Sickerwässer der übrigen Bergematerialien. Die recht lange Auslaugperiode bis zur Überschreitung des Maximalwertes lässt auf eine recht stabile Bindungsform des Eisens im Gestein schließen.

Anhand des Stabilitätsfelddiagrammes (Abb. 14) können die Lösungsverhältnisse in den Labor-Großlysimetern näher erläutert werden.

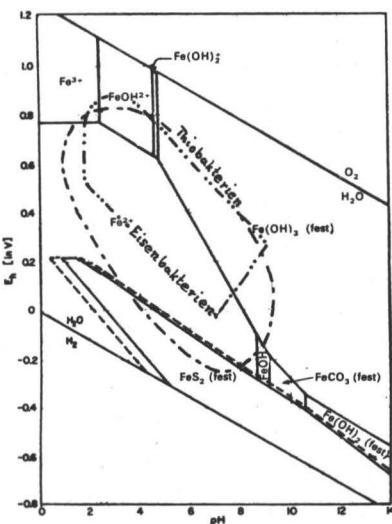
Unter Einbeziehung der gemessenen Eh-Werte zwischen -49 und +472 mV für die Bergematerialien und pH-Werten zwischen 6,08 und 8,55 läßt sich feststellen, daß für dieses Milieu die Fe(OH)_3 -Spezies als feste Phase und das Fe^{2+} -Ion als gelöste Phase die Löslichkeit des Eisens kontrollieren.

Die Sickerwässer der Hochofenschlacke mit Eh-Werten zwischen -324 und +353 mV und pH-Werten um 12 liegen durchweg im Bereich geringer Eisenlöslichkeit. Allerdings ist auch die Menge an verfügbarem Eisen vergleichsweise gering.

Abb. 14:

Stabilitätsfelder für die Eisen(II)- und (III)-Spezies für Aktivitäten von 0,01 mg/kg gelöstes Eisen und 100 mg/kg Karbonatspezies als Hydrogenkarbonat. Das System enthält Schwefel entsprechend 10 mg/kg als Sulfat (ausgezogene Grenzen) oder 100 mg/kg als Sulfat (unterbrochene Grenzen) (nach HEM 1961 aus MATTHESS 1973).

Eh-pH-Lebensbedingungen nach BAAS-BECKING, KAPLAN & MOORE (1960) für Thio- und Eisenbakterien.



Die Auslaugversuche (Abb. 15, Tab. II Anhang) ergeben bei Anwendung von destilliertem Wasser Eisengehalte zwischen n.n. und 0,1 % des Gesamteisengehaltes des Bodenkörpers, die sich nach Oxidation des Materials z. T. bis auf 6,6 % erhöhen. Die CO_2 -gesättigte und die auf pH 12 eingestellten Serien erbrachten in den Regel keine bis kaum nachweisbare Gehalte. Die mit Humussäure angesetzte Serie ergab Eisengehalte bis 8,8 %, die mit EDTA angesetzte Serie Gehalte bis 0,6 %.

Die höchsten prozentualen Gehalte wurden bei fast allen Serien in den Eluaten der Bergematerialien der Zeche Westerholt nachgewiesen. Diese Beobachtung deckt sich mit den in diesen Eluaten ermittelten niedrigsten pH-Werten, so daß die Vermutung nahe liegt, daß die gelöste Fe^{2+} -Spezies hier gegenüber der festen Fe(OH)_3 -Spezies thermodynamisch stabil ist (Abb. 14).

Die Eluate der Hochofenschlacke mit hohen pH-Werten weisen meist keine nachweisbaren Eisengehalte auf. Dies gilt gleichermaßen für die Bergematerialien der Zeche Lohberg.

Bei der Bestimmung der Bindungsformen (Abb. 12, Tab. XIII Anhang) ergaben sich für die adsorptive Phase keine nachweisbaren Eisengehalte. Die höchsten Gehalte mit 22-63 % wurden für die sulfidisch/organische Phase der Bergematerialien ermittelt, während bei der Hochofenschlacke wieder die karbonatische Phase mit 43 % anteilig am stärksten vertreten ist. Alle übrigen Phasen wurden mit 5-34 % in den verschiedenen Materialien nachgewiesen.

Das Auftreten von gelöstem Eisen in den Sickerwässern und den Eluaten ist trotz hoher Gehalte an sulfidisch/organisch gebundenem Eisen in den Bergematerialien gering, da es im Sickerwasserbereich oxidiert und als schwerlösliches Eisenhydroxid ausgefällt wird. Das dennoch in Lösung befindliche Eisen ist wahrscheinlich karbonatisch gebunden gewesen.

Bei der Hochofenschlacke ist die überwiegend karbonatische Bindung auch hier auf die beträchtliche Zugabe von Kalkstein bei der Roheisenherstellung zurückzuführen.

Zu Abb. 15 a-d (folgende Seiten): Zeichenerklärung zu den mit verschiedenen Lösungsmitteln angesetzten Auslaugversuchen



aqua dest.



NaOH



H_2O_2



$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$



$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$



$\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}$

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Humus-}\text{säure}$

Osterfeld



Erin



Niederberg

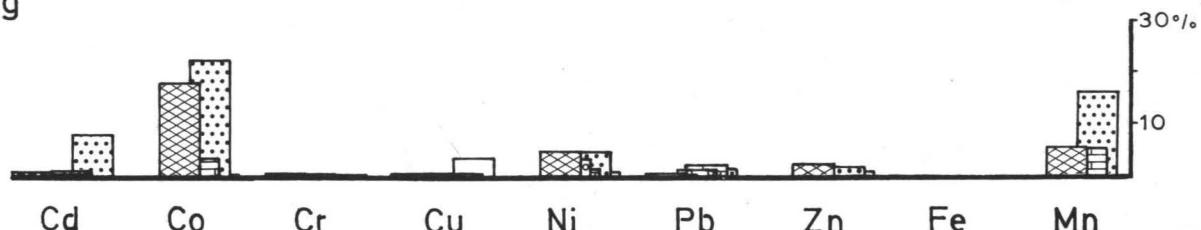
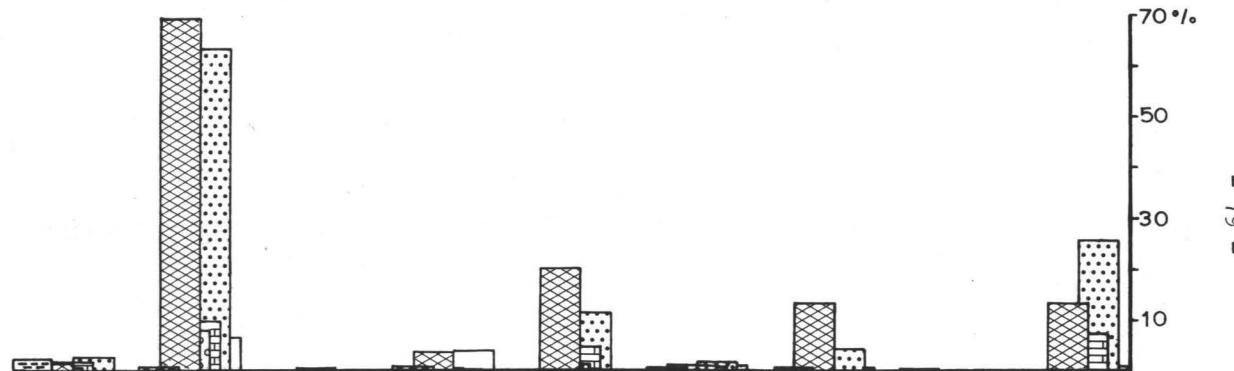


Abb. 15 a: Ergebnisse der Auslaugversuche in 1:5 Eluataten (prozentualer Anteil des gelösten Metalls bezogen auf Gesamtmetallgehalt im Bodenkörper)

Auguste-
Victoria



Friedrich-
Heinrich



Lohberg

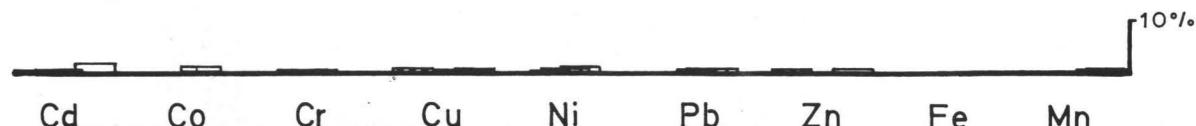
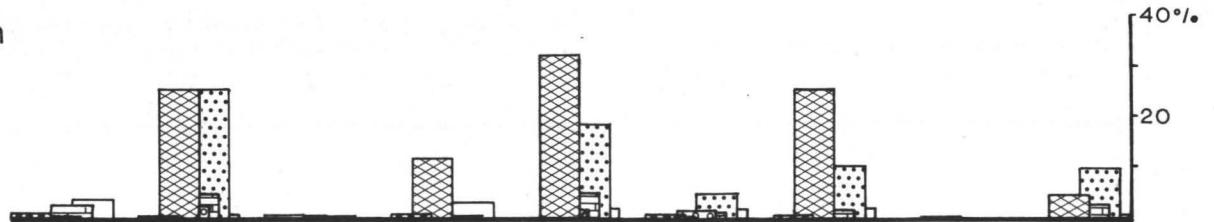


Abb. 15 b: Ergebnisse der Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (prozentualer Anteil des gelösten Metalls bezogen auf Gesamtmetallgehalt im Bodenkörper)

Nordstern



Pattberg



Prosper II

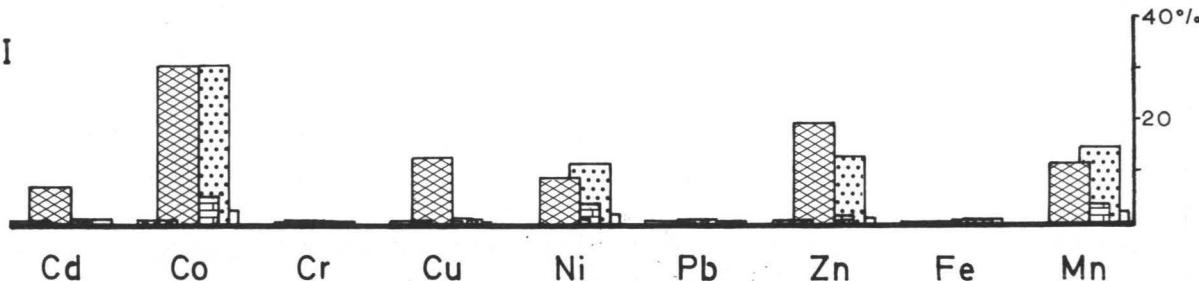
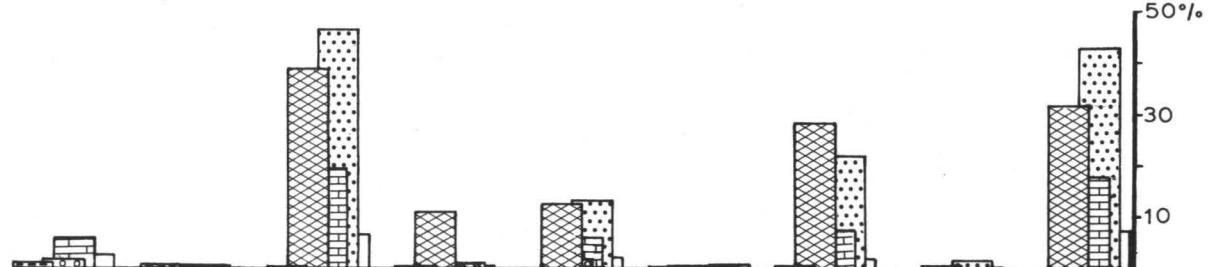
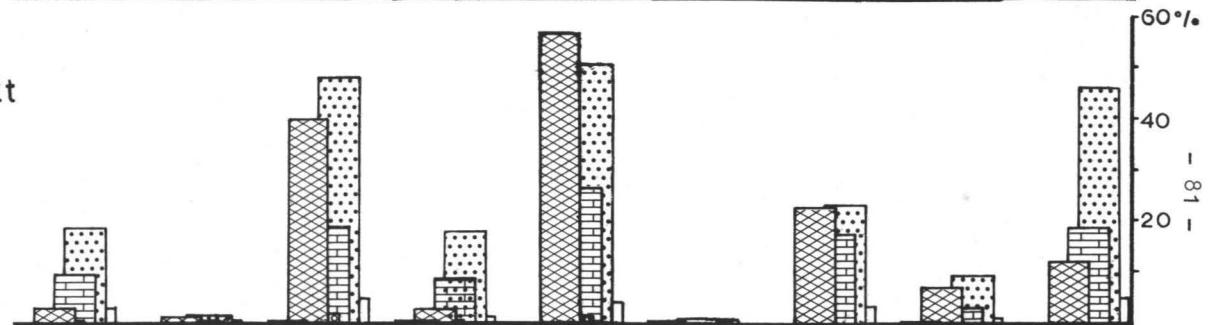


Abb. 15 c: Ergebnisse der Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (prozentualer Anteil des gelösten Metalls bezogen auf Gesamtmetallgehalt im Bodenkörper)

Walsum



Westerholt



Hochofenschlacke

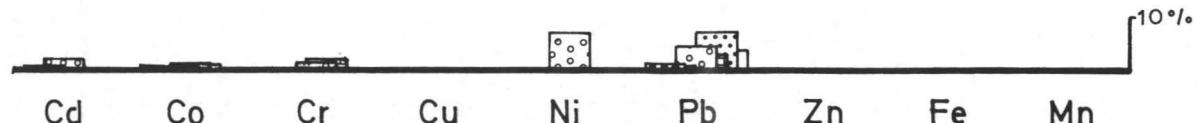


Abb. 15 d: Ergebnisse der Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (prozentualer Anteil des gelösten Metalls bezogen auf Gesamtmetallgehalt im Bodenkörper)

Mangan ist in den Bergematerialien in Konzentrationen zwischen 350 und 1.410 mg MnO/kg und in der Hochofenschlacke mit 6.090 mg MnO/kg enthalten (Tab. 5). Es gehört wie Eisen zu den weit verbreiteten, aber wenig mobilen Elementen (Tab. 7).

Mangan tritt in Sedimentgesteinen in Form von Mn^{2+} -, Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Oxiden und -Hydroxiden und als Mangankarbonat auf. In natürlichen Gewässern sind häufig nur die 2- und 3-wertigen Formen stabil. Die Mangansulfide haben eine geringere Bedeutung als die Eisensulfide. In Wässern mit mehr als 1.000 mg SO_4^{2-}/l , wie sie hier vorkommen, ist auch ein verstärktes Auftreten des Ionenpaares $MnSO_4^0$ zu erwarten.

Die maximalen Mangangehalte in den Abläufen der Labor-Großlysimeter (Tab. 29) reichen von 0,21 bis 174 mg Mn^{2+}/l bei den Bergematerialien und bis 0,09 mg Mn^{2+}/l bei der Hochofenschlacke. Während der Maximalwert der Auswaschung bei den Sickerwässern einiger Bergematerialien und der Hochofenschlacke bereits nach 7-9 Wochen überschritten ist, steigt die Manganauswaschung bei den Bergematerialien der Zeche Niederberg bis zur 47. Woche an. Bei den Materialien der Zeche Auguste-Victoria wurde die maximale Auswaschung bis zum Ende der Untersuchung nicht erreicht. Allerdings weisen die beiden Parallelproben recht unterschiedliche Mangankonzentrationen in den Abläufen auf.

Tabelle 29: Mangangehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß-lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs-wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End-wert
Osterfeld	2 x 26	0,02	0,21 (7)	0,09
Erin	2 x 26	0,03	0,46 (7)	n.n.
Niederberg	2 x 26	0,03	0,37 (47)	0,17
Auguste-Victoria	2 x 26	0,86	174 (87)	105
Hochofenschlacke	2 x 25	0,02	0,09 (9)	n.n.

Das Löslichkeitsverhalten des Mangans lässt sich aus dem nachstehenden Eh-pH-Diagramm (Abb. 16) ableiten. Bei den hier herrschenden Eh-pH-Bedingungen für die Bergematerialien ist

über größere Bereiche die gelöste Mn^{2+} -Spezies gegenüber den festen Manganverbindungen thermodynamisch stabil. Dementsprechend weisen die Abläufe der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria zugleich mit den niedrigsten pH-Werten zwischen 6,08 und 7,22 auch die höchsten Gehalte an gelöstem Mangan auf.

Die Auslaugversuche (Abb. 15, Tab. III Anhang) ergaben für die Anwendung von destilliertem Wasser und für die auf pH 12 eingestellten Serien Mangangehalte unter 0,1 % des Gesamtangangehaltes des Bodenkörpers. Die Eluate der Bergematerialien der oxidierten Serie enthielten zwischen 0,02 und 32 % Mangan, die Eluate der CO_2 -gesättigten Serie zwischen 0,06 und 19 %, die Eluate der Humussäure-versetzten Serie zwischen 0,09 und 46 %, die Eluate der EDTA-versetzten Serie zwischen 0,06 und 7 %.

Die niedrigsten Gehalte wiesen wie auch beim Eisen in der Regel die Sickerwässer der Zeche Lohberg auf. Aber auch die Eluate der Hochofenschlacke zeigen hier in Abhängigkeit von ihren hohen pH-Werten Gehalte unter 0,1 %.

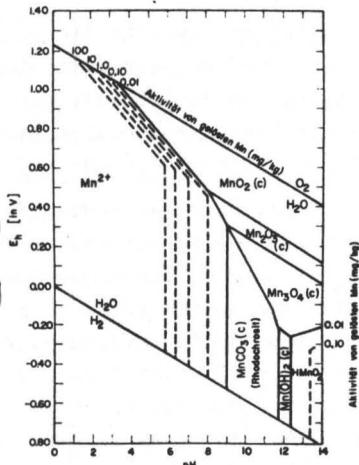
Bei der Bestimmung der Bindungsformen ergaben sich für die adsorptive Phase Mangangehalte unter 1 % mit Ausnahme der Bergematerialien der Zechen Walsum (1 %) und Westerholt (5 %). Die prozentuale Zuordnung zu den übrigen Bindungsformen ähnelt bei den Bergematerialien der des Eisens. Am stärksten vertreten ist die sulfidisch/organische Phase mit 21-61 %, während die anderen Phasen mit 2-39 % bei den verschiedenen Materialien vertreten sind. Die Mangansulfide werden im oxidierenden Milieu der Labor-Großlysimeter oxidiert und tragen somit zu den hohen Sulfatgehalten der Sickerwässer bei (Abb. 12, Tab. XIV Anhang).

Bei der Hochofenschlacke dominiert die karbonatische Phase diesmal mit 88 % der Bindungsformen, während die übrigen Phasen nur mit 0-6 % vertreten sind.

Der verspätet auftretende Maximalwert in den Sickerwässern der Bergematerialien der Zechen Niederberg und Auguste-Victoria kann auf den prozentual höheren Anteil an sulfidisch/organisch gebundenem Mangan zurückzuführen sein. Beim Material der Zeche Auguste-Victoria treten zudem die niedrigsten Abstandsgeschwindigkeiten auf, wodurch die Auswaschung ebenfalls verzögert wird (s.a. K^+ , Ca^{2+} , Cd , Co , Ni , Pb , HCO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_2).

Abb. 16:

Stabilitätsfelder für Mangan in Abhängigkeit von Eh und pH bei 25 °C und 1.013,24 mbar. Aktivität des gelösten CO_2 = 100 mg/l als HCO_3^- . Schwefelspezies fehlen (nach HEM 1970).



Cadmium ist in den Bergematerialien mit Gehalten zwischen 0,1 und 1,1 mg/kg als Spurenstoff enthalten (Tab. 5), in der Hochofenschlacke wurde es mit 0,09 mg/kg nachgewiesen. Als Spurenstoff weisen es auch seine mittleren Gehalte in den Gesteinen der Erdkruste und im Meerwasser aus (Tab. 7).

In den Abläufen der mit Bergematerialien beaufschlagten Labor-Großlysimeter (Tab. 30) wurde Cadmium mit Maximalgehalten von 0,6 bis 39 $\mu\text{g}/\text{l}$ nachgewiesen. Die Abläufe der mit Hochofenschlacke befüllten Labor-Großlysimeter ergaben keine nachweisbaren Cadmiumgehalte. Die Auswaschung verläuft bei den einzelnen Materialien recht unterschiedlich. Während bei den Bergen der Zechen Osterfeld und Erin gleich zu Beginn der Beprobung die höchsten Cadmiumgehalte auftreten, zeigt das Material der Zeche Niederberg eine Maximalauswaschung nach 25 Wochen. Zu diesem Zeitpunkt ist auch ein zweites Maximum bei den Bergen der Zeche Osterfeld zu erkennen. Bei den Materialien der Zeche Auguste-Victoria war wiederum der Maximalwert noch nicht erreicht. Wie bei Mangan liegen jedoch bei den Parallelproben wieder recht unterschiedliche Werte vor.

Zur Erklärung des Verhaltens des Cadmiums in dem hier vorliegenden System $\text{Cd} + \text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ kann das Stabilitätsfelddiagramm (Abb. 17) herangezogen werden. Unter den vorgegebenen

Tabelle 30: Cadmiumgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in $\mu\text{g/l}$)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 16	0,5	0,6 (0; 25)	0,04
Erin	2 x 16	1,9	3,0 (0)	0,04
Niederberg	2 x 16	0,1	1,0 (25)	0,04
Auguste-Victoria	2 x 16	1,4	39,0 (87)	20,8
Hochofenschlacke	2 x 16	n.n.	n.n.	n.n.

Bedingungen bildet das Cd^{2+} -Ion die stabile Phase. Das Stabilitätsfeld des festen Karbonats liegt in dem hier ebenfalls noch vor kommenden pH-Bereich über 8.

Cadmium neigt ferner dazu, bei Chloridgehalten über 350 mg/l und Sulfatgehalten über 1.000 mg/l Komplexe mit Chloriden, Sulfaten und Chlor-Hydroxiden einzugehen. Für die vorliegenden Sickerwässer der Bergematerialien treffen beide Bedingungen zu. Die Cadmiumsilikate sind in natürlichen pH-Bereichen sehr leicht löslich und spielen daher bei der Fixierung des Cadmiums nur eine unbedeutende Rolle. In Anwesenheit von Sulfid-Ionen im reduzierenden Milieu dagegen, zeigen Cadmium wie auch Zink eine sehr geringe Löslichkeit (Tab. 17). Im oxidierenden Milieu wird der Cadmiumgehalt durch die Löslichkeit des Cadmiumkarbonats bestimmt.

Die Auslaugversuche (Abb. 15, Tab. IV Anhang) ergaben bei Anwendung von destilliertem Wasser bei den Bergematerialien Cadmiumgehalte von n.n. bis 5 %. Die auf pH 12 eingestellten Eluate lagen in ihren Gehalten etwa eine Zehnerpotenz unter diesen Werten. Nach Oxidation der Materialien schwankten die Gehalte zwischen n.n. und 18,3 %. Die nach Oxidation auf pH 12 eingestellte Serie wies wiederum recht geringe Gehalte zwischen 0,1 und 1,7 % auf. Bei den übrigen Auslaugserien wurden Gehalte zwischen n.n. und 18,2 ermittelt. Insbesondere die mit Humussäure ver setzte Serie ergab in der Regel Konzentrationen unter der Nachweisbarkeit.

Bei den Eluaten der Hochofenschlacke wurden nur bei den auf pH 12 eingestellten Serien geringe Cadmiumgehalte nachgewiesen (0,2 und 1,7 %).

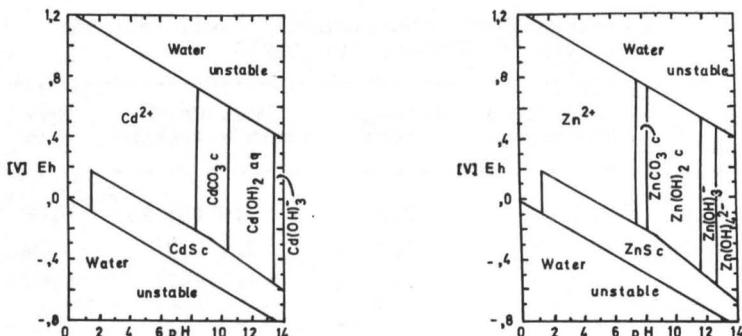


Abb. 17: Stabilitätsbeziehungen in den Systemen $\text{Cd} + \text{CO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn} + \text{CO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C und $1.013,24$ mbar in Abhängigkeit von Eh und pH. Aktivität des gelösten Cadmiums = $10^{-7,05}$ mol/l, des gelösten Zinks = 10^{-5} mol/l, des gelösten CO_2 und S = 10^{-3} mol/l (HEM 1972).

Die Bestimmung der Bindungsformen (Abb. 12, Tab. XV Anhang) ergab bei über der Hälfte der Bergematerialien den größten Anteil für die karbonatische Phase mit 11 bis 44 %. Teilweise sind die oxidische oder sulfidisch/organische Phase stärker vertreten. Die silikatische und oxidhydratische Phase treten jedoch nur geringfügig zurück. Sehr geringe bis nicht nachweisbare Gehalte sind adsorptiv gebunden. Die langsame Auswaschung des Cadmiums aus den Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria in den Labor-Großlysimetern ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß es darin im Gegensatz zu den anderen Materialien zu recht hohen Anteilen (25 %) sulfidisch/organisch gebunden ist.

Die Cadmiumgehalte in der Hochofenschlacke sind zu etwa gleichen Teilen (27-28 %) oxidhydratisch, oxidisch und silikatisch gebunden, 17 % entfallen auf die sulfidisch/organische Bindung. Es liegen also hauptsächlich stabile Bindungsformen vor, die die nicht nachweisbaren Cadmiumkonzentrationen in den Sickerwässern der Labor-Großlysimeter und die geringen Konzentrationen in den Eluaten der Auslaugversuche erklären.

Das Stabilitätsfelddiagramm des Cadmiums ist charakteristisch für die meisten anderen Schwermetalle wie Blei, Kobalt, Chrom,

Kupfer, Nickel und Zink (Abb. 17). Im oxidierenden Bereich ist bei einem pH-Wert < 7 bis 8 zunächst das Me^{2+} -Ion stabil, mit steigendem pH-Wert folgen dann die Karbonat- und Hydroxidphasen. Im reduzierenden Milieu erweist sich das Sulfid als stabile Phase.

Zink ist in den Bergematerialien mit Gehalten zwischen 29 und 225 mg /kg als Spurenstoff enthalten; in der Hochofenschlacke wurde es nicht nachgewiesen (Tab. 5). Seine mittleren Gehalte in den Gesteinen der Erdkruste und im Meerwasser weisen es als selteneres Element aus (Tab. 7).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurden nur bei den Sickerwässern der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria Zinkgehalte nachgewiesen (Tab. 31). Der Maximalwert wurde mit 114/ $\mu\text{g/l}$ gleich zu Beginn der Untersuchung erreicht. Danach fielen die Gehalte stetig ab.

Die Zinkgehalte in den Sickerwässern werden durch die Löslichkeit des Zinkkarbonats kontrolliert, die in niedrigen pH-Bereichen (Sickerwässer der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria) höher ist als bei pH-Werten > 7 (Abb. 17). In Solen geht das Zink oft Komplexe mit Cl^- -Ionen ein, die die Löslichkeit des Zinks beträchtlich erhöhen können. Für die Zinkgehalte in den Sickerwässern der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria ist dies eine durchaus denkbare Erklärung.

Tabelle 31: Zinkgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in $\mu\text{g/l}$)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 15	n.n.	n.n.	n.n.
Erin	2 x 15	n.n.	n.n.	n.n.
Niederberg	2 x 15	n.n.	n.n.	n.n.
Auguste-Victoria	2 x 16	113,0	114,0 (0)	2,6

Die Auslaugversuche am Bergematerial mit destilliertem Wasser ergaben Gehalte zwischen n.n. und 2,4 % des Gesamtzinkgehaltes (Abb. 15, Tab. V Anhang). Die auf pH 12 eingestellten Serien

wiesen in der Regel keine nachweisbaren Gehalte auf. Stark erhöhte Gehalte traten bei der oxidierten Serie auf (n.n. bis 46,1 %). Als Ursache dieser erhöhten Konzentrationen ist die Oxidation der sulfidisch/organischen Phase und der Angriff der hierbei entstehenden Schwefelsäure auf die karbonatische Phase anzusehen. Nur geringfügig darunter lagen die Werte bei der mit Humussäure versetzten Serie (n.n. bis 22,7 %), während bei der CO_2 -gesättigten und der EDTA-versetzten Serie wesentlich weniger Zink in Lösung bleibt (n.n. bis 17,1 bzw. n.n. bis 3 %).

Die geringsten Gehalte wurden bei fast allen Serien für die Materialien der Zeche Lohberg nachgewiesen. In den Eluaten der Materialien der Zeche Westerholt wurden dagegen häufig hohe Zinkgehalte nachgewiesen. Als Erklärung dafür können auch hier die unterschiedlichen pH-Werte herangezogen werden (s.a. Abb. 17). Bei der Hochofenschlacke wurde kein gelöstes Zink nachgewiesen.

Bei der Bestimmung der Bindungsformen (Abb. 12, Tab. XVI Anhang) wurden keine nachweisbaren Gehalte für die adsorptive Phase ermittelt, außer bei den Materialien der Zeche Westerholt (1 %). Die höchsten Anteile liegen auch hier bei der karbonatischen Phase (21-46 %). Die geringsten Anteile sind oxidhydratisch gebunden (5-13 %). Die verbleibenden Gehalte verteilen sich etwa gleichmäßig auf die sulfidisch/organische (12-24 %), oxidische (14-33 %) und die silikatische Phase (11-28 %).

Es liegen also stabile Bindungsformen vor und auch die Löslichkeit des Karbonats ist bei den vorliegenden pH-Bedingungen geringer als z.B. beim Cadmium (Abb. 17, Tab. 17).

Chrom ist in den Bergematerialien mit Gehalten zwischen 65 und 205 mg/kg enthalten, in der Hochofenschlacke mit 30 mg/kg (Tab. 5). Es gehört in den natürlichen Gesteinen und im Meerwasser zu den selteneren Elementen (Tab. 7).

In den Abläufen der Labor-Großflysimeter wurde Chrom mit Maximal-Konzentrationen von 55 bis 103 $\mu\text{g}/\text{l}$ bei den Bergematerialien und 49 $\mu\text{g}/\text{l}$ bei der Hochofenschlacke beobachtet (Tab. 32). Die Chrombestimmung wurde nach einer Untersuchungszeit von 39 Wochen eingestellt, da die Maximalwerte der Auswaschung bei allen Materialien bereits nach 5-9 bzw. 22-31 Wochen überschritten waren und die stetig abfallenden Konzentrationen für die

hier zu diskutierende Grundwasserverunreinigung nicht mehr von Bedeutung waren.

Tabelle 32: Chromgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis April 1978 (39 Wochen) (in $\mu\text{g}/\text{l}$)

Labor-Groß-lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs-wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End-wert
Osterfeld	2 x 9	11,5	57,0 (22)	13,0
Erin	2 x 9	4,0	55,0 (5)	11,5
Niederberg	2 x 9	5,0	55,0 (22)	14,0
Auguste-Victoria	2 x 9	18,5	103,0 (9)	26,5
Hochofenschlacke	2 x 9	32,5	49,0 (31)	20,0

Die Auslaugversuche (Abb. 15, Tab. VI Anhang) ergaben für die Bergematerialien und die Hochofenschlacke bei allen Serien gleichmäßig geringe Gehalte zwischen n.n. und maximal 1,3 % vom Gesamtchromgehalt. Das Chrom erweist sich damit als sehr schwer mobilisierbares Element (s. a. Bindungsformen).

Chrom tritt in natürlichen wässrigen Lösungen in der 3- und 6-wertigen Form auf. Im Boden kann es in Verwitterungsrückständen auf Kosten der bei der Verwitterung in Lösung gegangenen und weggeföhrten Elementen, z.B. der Alkalien, angereichert werden (KERN 1968). Die Löslichkeit ist bei dem 3-wertigen und noch mehr bei dem 6-wertigen Chrom aufgrund der hohen Ionenpotentiale und der stabilen Verbindung, die das Cr^{6+} mit Sauerstoff eingeht, gering. Dies erklärt die niedrigen Konzentrationen von gelöstem Chrom in aquatischen Systemen.

Die Bestimmung der Bindungsformen (Abb. 12, Tab. XVII Anhang) ergab für die adsorptive Phase keine nachweisbaren Gehalte bei den Bergematerialien. Die höchsten Anteile zwischen 24 und 63 % sind an die amorphe und kristalline Phase der Eisen- und Mangan-oxihydrate gebunden oder silikatisch festgelegt (26-65 %). Die übrigen Phasen sind mit geringen Konzentrationen vertreten, die sulfidisch /organische mit 3-6 %, die oxidische mit 2-8 % und die karbonatische mit n.n. bis 5 %. Bei der Hochofenschlacke ist das meiste Chrom ebenfalls silika-

tisch gebunden (47 %), aber auch die karbonatische Bindungsform ist noch mit 23 % stärker vertreten. Auf die oxidhydratische Bindung fallen 16 %, auf die sulfidisch/organische und oxidische je 7 % und auf die adsorptive 1 %.

Kupfer wurde in den Bergematerialien mit Gehalten zwischen 33 und 80 mg/kg nachgewiesen, in der Hochofenschlacke ist es nicht enthalten (Tab. 5). Seine Verteilung in den Gesteinen der Erdkruste und im Meerwasser ist in Tab. 7 zusammengestellt.

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde Kupfer mit Maximal-Konzentrationen von 18,4 bis 131,2 $\mu\text{g}/\text{l}$ für die Bergematerialien nachgewiesen (Tab. 33). Die maximalen Auswaschungsgehalte sind spätestens 5 Wochen nach Beginn der Untersuchung erreicht und fallen dann stetig ab. Offenbar tritt das Kupfer in Form von löslichen 2-wertigen Ionen auf. Auch die Bildung von Komplexionen ist begünstigt.

Tabelle 33: Kupfergehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in $\mu\text{g}/\text{l}$)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 18	12,8	24,4 (5)	2,5
Erin	2 x 18	112,4	131,2 (0)	2,6
Niederberg	2 x 18	13,0	18,4 (5)	2,4
Auguste-Victoria	2 x 18	45,6	63,2 (0)	2,5

Die Auslaugversuche (Abb. 15, Tab. VII Anhang) ergaben hohe Kupfergehalte nach Oxidation des Bergematerials (bis 34,8 %). In allen weiteren Serien liegt das Kupfer mehr oder weniger fest gebunden vor. Die geringsten Konzentrationen wurden bei der auf pH 12 eingestellten, nicht oxidierten Serie ermittelt (0,01-0,05 %).

Die Eluate des Materials der Zeche Lohberg weisen in Abhängigkeit von den pH-Werten innerhalb der einzelnen Serien sehr geringe bis kleinste Gehalte auf.

Die Bestimmung der Bindungsformen (Abb. 12, Tab. XVIII Anhang)

ergab mit Abstand die größten Anteile für die karbonatische Phase (38-61 %), gefolgt von der oxidischen Phase (15-29 %). Die übrigen Bindungsformen sind prozentual geringer vertreten (2-23 %), für die adsorptive Phase konnten keine Gehalte nachgewiesen werden.

Die anfänglich hohen Kupfergehalte in den Sickerwässern der Labor-Großlysimeter liegen vermutlich als lösliche Komplexe vor.

Kobalt ist mit 8 bis 19 mg/kg in den Bergematerialien und mit 5 mg/kg in der Hochofenschlacke vertreten (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung in der Erdkruste und im Meerwasser ist in Tab. 7 niedergelegt.

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter (Tab. 34) wurde Kobalt mit Maximal-Konzentrationen zwischen 12,0 und 3.950,0 /ug/l bei den Bergematerialien nachgewiesen. Die Auswaschung verläuft bei den Materialien der Zechen Osterfeld und Erin recht schnell, während bei den Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria auch am Ende der Untersuchung die Kobaltgehalte in den Sickerwässern noch ansteigen.

Die Eluate der Hochofenschlacke erreichen nach 31 Wochen eine maximale Kobaltkonzentration von 40,0 /ug/l, die dann auf nicht nachweisbare Gehalte abfällt.

Tabelle 34: Kobaltgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in /ug/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 12	2,9	14,7 (5)	n.n.
Erin	2 x 12	5,4	23,3 (5)	n.n.
Niederberg	2 x 12	4,0	12,0 (19)	n.n.
Auguste-Victoria	2 x 18	101,6	3.950,0 (87)	2.210,0
Hochofenschlacke	2 x 18	26,0	40,0 (31)	n.n.

Die Auslaugversuche (Abb. 15, Tab. VIII Anhang) ergaben sehr hohe Kobaltkonzentrationen nach Oxidation der Bergematerialien (n.n. bis 68,8 %) und in den Eluaten der mit Humussäure versetzten Serie (n.n. bis 62,5 %). Gehalte zwischen 1 und 19,2 %

wurden in der CO_2 -gesättigten Serie nachgewiesen. Die geringste Mobilisierung von Kobalt wurde in den auf pH 12 eingestellten Serien beobachtet.

Die Eluate der Materialien der Zeche Lohberg zeigen wieder allgemein die geringsten Kobaltkonzentrationen, während das in den Bergematerialien der Zeche Friedrich-Heinrich nachgewiesene Kobalt recht leicht zu mobilisieren ist. Aus der Hochofenschlacke konnte Kobalt nur in geringen Anteilen bei den auf pH 12 eingestellten Serien und der CO_2 -gesättigten Serie gelöst werden. Neben der gelösten 2-wertigen Form des Kobalts spielen in aquatischen Systemen wahrscheinlich auch lösliche Komplexe eine Rolle.

Als vorherrschende Bindungsform (Abb. 12, Tab. XIX Anhang) wurde für Kobalt die sulfidisch/organische Phase für die Bergematerialien (28-44 %) und die Hochofenschlacke (30 %) ermittelt. Von weiterer Bedeutung ist bei den Bergematerialien die Bindung an die amorphe und kristalline Phase der Eisen- und Manganoxidhydrate (25-53 %), bei der Hochofenschlacke die karbonatische Bindung. Die geringsten Anteile haben bei den Bergematerialien etwa gleichmäßig die adsorptive und die karbonatische Phase (n.n. bis 10 %).

Die bei den Auslaugversuchen nach Oxidation des Materials beträchtlichen in Lösung gehenden Kobaltd Mengen sind wahrscheinlich auf die überwiegende Bindung des Gesamtkobalts der Bergematerialien an die sulfidisch/organische Phase zurückzuführen. Bei der Hochofenschlacke scheint die karbonatische Bindung vorrangige Bedeutung zu haben. Dafür sprechen die in Lösung befindlichen Kobaltgehalte in dem mit CO_2 -gesättigtem Wasser angesetzten Auslaugversuch und die langfristige Auslaugung in den Labor-Großlysimetern.

Nickel ist mit Gehalten zwischen 33 und 124 mg/kg in den Bergematerialien und mit 9 mg/kg in der Hochofenschlacke enthalten (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung (Tab. 7) weist es als häufigeres Spurenelement aus.

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde Nickel mit maximalen Gehalten zwischen 38 und $11.100 \mu\text{g}/\text{l}$ bei den Bergematerialien und mit bis zu $170 \mu\text{g}/\text{l}$ bei der Hochofenschlacke nachgewiesen (Tab. 35). Die Auswaschung überschreitet in der Regel nach 9 Wochen die Maximal-Konzentrationen. Ein zweites Maximum tritt bei den Eluaten der Hochofenschlacke nach 79 Wochen auf,

bei den Eluaten der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria zeichnet es sich zwar ab, ist jedoch nach 87 Wochen noch nicht erreicht.

Tabelle 35: Nickelgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in $\mu\text{g}/\text{l}$)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 18	n.n.	38,0 (5-9)	n.n.
Erin	2 x 18	n.n.	72,0 (5-9)	n.n.
Niederberg	2 x 18	n.n.	47,0 (25)	n.n.
Auguste-Victoria	2 x 18	3,4	780,0 (9); 11.100,0 (87)	6.640,0
Hochofenschlacke	2 x 18	67,5	83,0 (9) 170,0 (79)	31,0

Bei den Auslaugversuchen (Abb. 15, Tab. IX Anhang) wurden die höchsten Nickelgehalte bei den Eluaten der Bergematerialien nach der Oxidation (0,4-56,2 %) und bei der mit Humussäure versetzten Serie erzielt (n.n. bis 50,0 %). Keine nachweisbaren Konzentrationen ergaben sich bei Elution mit destilliertem Wasser und der auf pH 12 eingestellten Serie ohne vorhergehende Oxidation. Die geringsten Nickelkonzentrationen treten wieder bei den Eluaten der Bergematerialien der Zeche Lohberg auf, während die höchsten meist bei den Eluaten der Bergematerialien der Zeche Westerholt nachgewiesen wurden.

Die Eluate der Hochofenschlacke ergaben nur bei pH 12 nach vorhergehender Oxidation nachweisbare Nickelgehalte (6,7 %).

Wie Kupfer und Kobalt tritt auch Nickel in aquatischen Systemen vorwiegend als 2-wertiges gelöstes Kation und in löslichen Komplexen auf.

Die Bestimmung der Bindungsformen (Abb. 12, Tab. XX Anhang) weist das Nickel in den Bergematerialien in erster Linie als silikatisch gebunden aus (44-66 %). Die adsorptive Phase ist kaum vertreten, die übrigen Phasen sind zu gleichen Anteilen berücksichtigt (3-23 %).

In der Hochofenschlacke ist zu gleichen Anteilen oxidhydratisch, karbonatisch, oxidisch und silikatisch gebundenes Nickel enthalten (20-23 %), die sulfidisch/organische ist mit 14 %, die adsorptive Phase nicht beteiligt.

In den Sickerwässern der Bergematerialien und der Hochofenschlacke scheint zuerst das Nickelsulfid nach Oxidation im Sickerwasserbereich in Lösung gegangen zu sein, für die zweiten Maximalgehalte der Auswaschungskurve ist zumindest bei den Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria eher die karbonatische Phase verantwortlich.

Blei ist mit Gehalten zwischen 30 und 170 mg/kg in den Bergematerialien und mit 15 mg/kg in der Hochofenschlacke enthalten (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung weist es als vergleichsweise wenig mobiles Spurenelement aus (Tab. 7).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurden maximale Konzentrationen zwischen 18,5 und 44,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ für die Bergematerialien und 16,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ für die Hochofenschlacke bestimmt. Bei allen Materialien ist bis zur 15. Woche des Untersuchungszeitraumes die maximale Auswaschung überschritten. Allerdings ist bei den Eluaten der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria auch hier ein zweites Maximum zu erwarten. Bei den Sickerwässern der Hochofenschlacke konnte die Bleibestimmung bereits nach der 67. Woche beendet werden, da die Konzentrationen beständig abnahmen (Tab. 36).

Tabelle 36: Bleigehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in $\mu\text{g}/\text{l}$)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 18	40,0	44,0 (0)	8,0
Erin	2 x 18	13,6	18,7 (9)	8,8
Niederberg	2 x 18	8,8	18,5 (15)	8,9
Auguste-Victoria	2 x 18	22,2	23,6 (0); 24,4 (87)	16,2
Hochofenschlacke	2 x 13	14,2	16,5 (0)	7,8 (67)

Bei den Auslaugversuchen (Abb. 15, Tab. X Anhang) wurden in allen Serien sehr geringe Bleikonzentrationen in den Bergematerialien mobilisiert. Teilweise ist eine leichte Erhöhung der Gehalte bei der auf pH 12 eingestellten Serie nach Oxidation, der CO_2 -gesättigten und den mit Humussäure und EDTA versetzten Serien festzustellen. Höhere Bleigehalte wurden in den Eluaten der Hochofenschlacke ebenfalls für die auf pH 12 eingestellte Serie (4 %), die CO_2 -gesättigte Serie (2,3 %), die mit Humussäure versetzte Serie (6,7 %) und die mit EDTA versetzte Serie (3,3 %) ermittelt.

In Gegenwart von Cl^- - und NO_3^- -Ionen dürfte Blei als lösliches Pb^{2+} -Ion wandern, es wird jedoch durch die geringe Löslichkeit seines Sulfats (bei $\text{pH} < 9$) und Karbonats (bei $\text{pH} > 9$) kontrolliert, so daß meist nur geringe Bleigehalte in Lösung auftreten.

Die Bestimmung der Bindungsformen (Abb. 12, Tab. XXI Anhang) ergab zu etwa gleichen Teilen eine Bindung des Bleis an die Eisen- und Manganoxidhydrate bzw. die sulfidisch/organische (16-69 % für die Bergematerialien, 53 bzw. 34 % für die Hochofenschlacke). Die oxidische und silikatische Phase sind in allen Materialien mit 3-20 % vertreten, die adsorptive und karbonatische Phase sind vernachlässigbar.

Bei den Bleigehalten in den Sickerwässern der Labor-Großlysimeter handelt es sich also in erster Linie um ehemals sulfidisch/organisch gebundenes Blei, das nach Oxidation im Sickerwasserbereich bei pH-Werten zwischen 6,08 und 8,55 für die Bergematerialien teilweise in Lösung geht. Die pH-Werte der Sickerwässer der Hochofenschlacke liegen durchweg in Bereichen, in denen Blei als HPbO_2^- in gelöster Form auftreten kann (s.a. Abschnitt 4.1).

4.2.7 Hydrogenkarbonat

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde Hydrogenkarbonat mit maximalen Gehalten zwischen 632 bis 1.525 mg HCO_3^- /l bei den Bergematerialien und 1.057 mg HCO_3^- /l bei der Hochofenschlacke nachgewiesen (Tab. 37). Die Konzentrationen in den Sickerwässern der untersuchten Materialien liegen damit beträchtlich über den im Grundwasser üblichen Konzentrationen von 50 bis 400 mg HCO_3^- /l (MATTHESS 1973). Der angegebene Endwert spiegelt einen Plateauwert wieder, der wohl kaum noch deutlich absinken wird.

Tabelle 37: Hydrogenkarbonatgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 26	258	1.525 (35)	1.340
Erin	2 x 26	188	1.094 (35)	903
Niederberg	2 x 26	338	1.026 (35)	887
Auguste-Victoria	2 x 26	203	632 (67)	375
Hochofenschlacke	2 x 20	375	1.057 (15)	562

Das verzögerte Auftreten der Maximalwerte läßt darauf schließen, daß die HCO_3^- -Ionen auf die Lösung der Carbonate durch Einwirkung des bei der Oxidation der organischen Verbindungen freigesetzten CO_2 zurückzuführen sind.

4.2.8 Schwefelverbindungen

Schwefel (berechnet als Sulfat) wurde mit Konzentrationen zwischen 2.090 und 10.970 mg SO_4^{2-} / kg in den Bergematerialien und 8.770 mg SO_4^{2-} / kg in der Hochofenschlacke nachgewiesen (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung (Tab. 7) weist es als eins der wichtigen und verbreiteten Elemente in der Erdkruste und im Meerwasser aus. Es kommt in folgenden Oxidationsstufen vor:

- 2 Sulfide
- 0 freier Schwefel
- +2 Thiosulfate
- +4 Sulfate

Seine Verteilung im Stoff- und Wasserkreislauf der Erde geht auch aus Abb. 18 hervor.

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurden maximale Sulfatgehalte zwischen 865 und 11.410 mg SO_4^{2-} / l für die Bergematerialien nachgewiesen (Tab. 38). Der zeitliche Verlauf der Auslaugung (Abb. 19) zeigt, daß die Konzentrationen des Sulfats von anfänglich niedrigen Werten im Laufe der Zeit ansteigen. Dies beruht auf der bereits im Abschnitt 4.2.6 dargestellten Oxidation von unlöslichen Sulfiden und organisch gebundenem Schwefel zu löslichen Sulfaten. Die vorliegenden Analysenergebnisse weisen für die Lösungen aus belüfteten Bergematerialien schwach alkalische

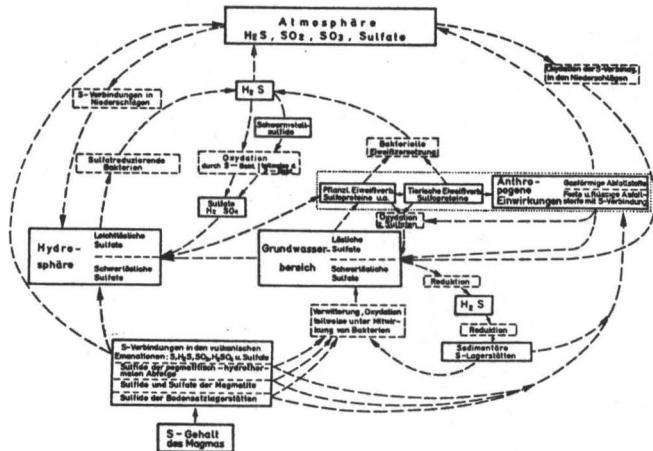


Abb. 18: Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufes (MATTHES 1961)

pH-Werte zwischen 6 und 9 und Eh-Werte zwischen -49 und +472 mV auf. Sie liegen damit im Bereich des SO_4^{2-} -Stabilitätsfeldes (Abb. 20). Das Sulfation hat sehr komplexbildende Eigenschaften, wobei die stärksten Bindungen mit 2- und 3-wertigen Kationen eingegangen werden.

Während sich bei den Sickerwässern der Bergematerialien der Zechen Osterfeld, Erin und Niederberg zum Ende der Untersuchung mehr oder weniger ein Plateauwert eingependelt hat, steigen die Sulfatkonzentrationen bei den Sickerwässern der Zeche Auguste-Victoria noch an.

Tabelle 38: Sulfatgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß-lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs-wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End-wert
Osterfeld	2 x 26	536	4.720 (15)	2.605
Erin	2 x 26	55	865 (35)	748
Niederberg	2 x 26	122	2.850 (31)	1.623
Auguste-Victoria	2 x 26	954	11.410 (87)	9.385
Hochofenschlacke	-	n.b.	n.b.	n.b.

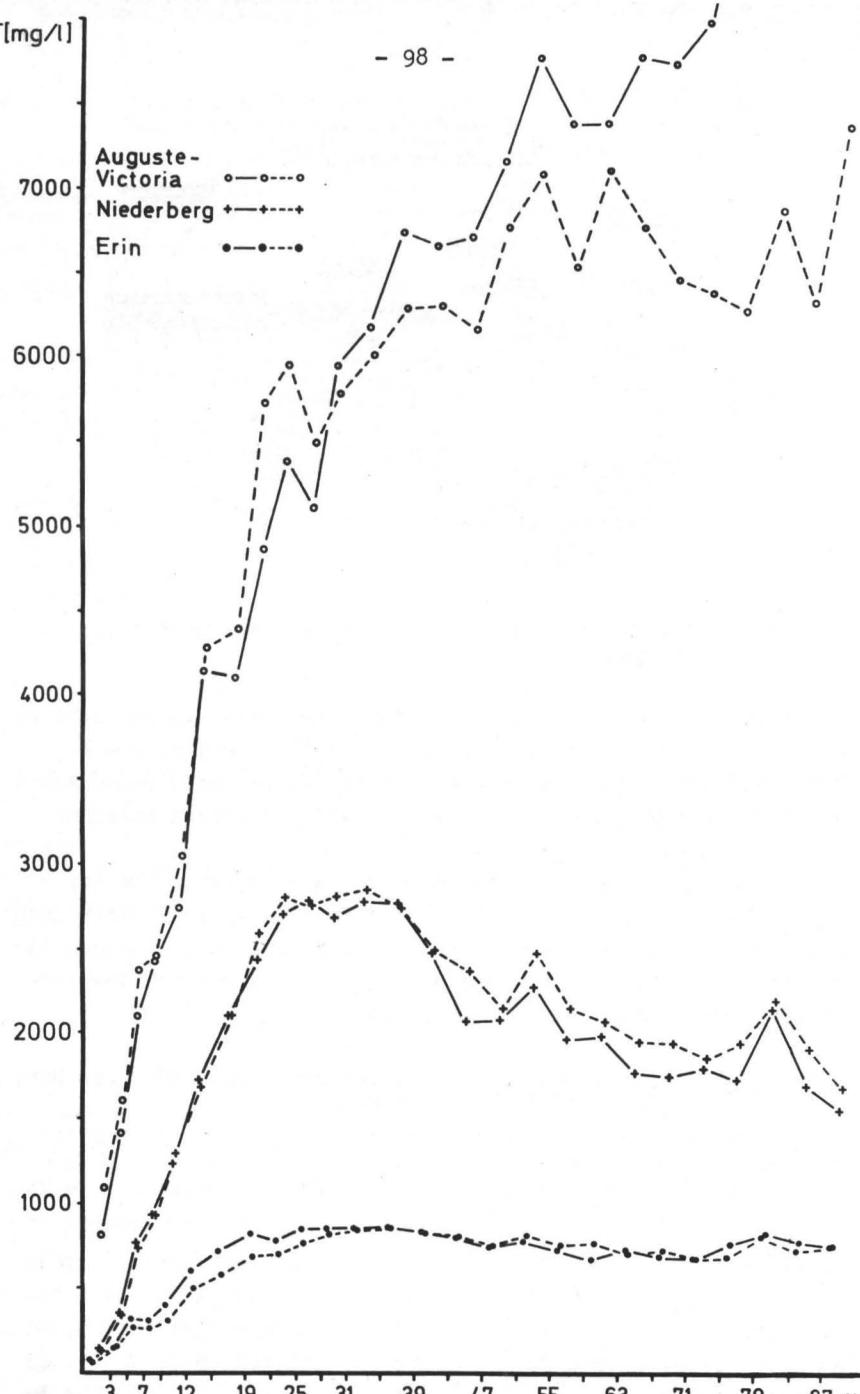


Abb. 19: Auswaschungsverhalten des Sulfats in den Labor-Großlysimetern im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979.
Probenahmeabstände: 2, 3 und 4 Wochen (w).

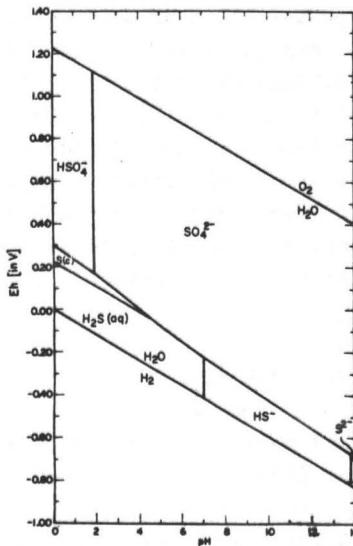


Abb. 20:

Stabilitätsfelder der Schwefel- spezies bei 25 °C und 1.013,24 mbar. Gesamte gelöste Schwefel- aktivität: 96 mg/l (als Sulfat) (nach HEM 1970).

Bei den Sickerwässern der Hochofenschlacke konnten die Schwefel- gehalte nicht quantitativ bestimmt werden, da sich zu viele Nebenfaktoren als störend auswirkten.

Anhand der Eh-Werte zwischen -324 und +353 mV und der pH-Werte um 12 lassen sich die Sickerwässer der Hochofenschlacke im Stabilitätsfelddiagramm ebenfalls im SO_4^{2-} -stabilen Bereich ein- ordnen. Allerdings sind in diesem Diagramm nicht die in der Hochofenschlacke auftretenden speziellen Schwefelverbindungen berücksichtigt, wie die Thiosulfate und Polysulfide.

Nach ALTHAUS (freundl. briefl. Mitt. an Prof. Dr. G. MATTHESS vom 5.9.1979) verteilen sich in den Eluaten von fünf verschiedenen Hochofenschlacken, die im Verhältnis 2:1 mit deionisiertem Wasser versetzt wurden, also ungewöhnlich hoch konzentriert sein dürften, die Schwefelverbindungen wie folgt (Tab. 39):

Tabelle 39: Schwefelverbindungen in fünf verschiedenen Hochofenschlacken in 2:1 Eluaten nach ALTHAUS (in mg/kg)

Schwefel	Thiosulfate	Polysulfid	Sulfid	Sulfat
380 - 2.300	285 - 1.950	16 - 100	1,5 - 25,5	100 - 280

Die pH-Werte dieser Eluate lagen mit 10,4-11,5 nur geringfügig unter den in dieser Untersuchung ermittelten Werten. (Tab. 20). Die Bildung der Thiosulfate ist wahrscheinlich auf die im Abschnitt 2.2 geschilderten Umsetzungen des in der Hochofenschlacke enthaltenen CaS nach Gleichung (2) zurückzuführen. Unter Beteiligung von elementarem Schwefel kann es dabei auch zur Bildung von Polysulfiden und Thiosulfataten kommen. Über das geochemische Verhalten dieser Schwefelverbindungen, die Ungleichgewichte anzeigen, ist wenig bekannt.

4.2.9 Chlorid

Chlorid wurde in Konzentrationen zwischen 113 und 590 mg Cl/kg in den Bergematerialien bestimmt. In der Hochofenschlacke ist es nicht nachweisbar (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung weist das Chlor als hochmobiles Element aus, das sich im Meerwasser anreichert.

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde Chlorid mit maximalen Gehalten zwischen 1.412,5 und 6.725,5 bei den Bergematerialien nachgewiesen (Tab. 40). Die Auswaschung des Chlorids erfolgt im Gegensatz zum Sulfat von Anfang an (Abb. 21), so daß die Konzentrationen rasch nachlassen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Aussagen von SIEBERT & WERNER (1969).

In den Sickerwässern der Chlorid-freien Hochofenschlacke wurde kein Chlorid nachgewiesen (s. a. Tab. 5).

Tabelle 40: Chloridgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 26	1.934,8	2.993,9 (7)	24,6
Erin	2 x 26	1.430,4	4.915,6 (7)	10,8
Niederberg	2 x 26	622,0	1.412,5 (5)	9,0
Auguste-Victoria	2 x 26	5.661,8	6.725,5 (5)	10,8

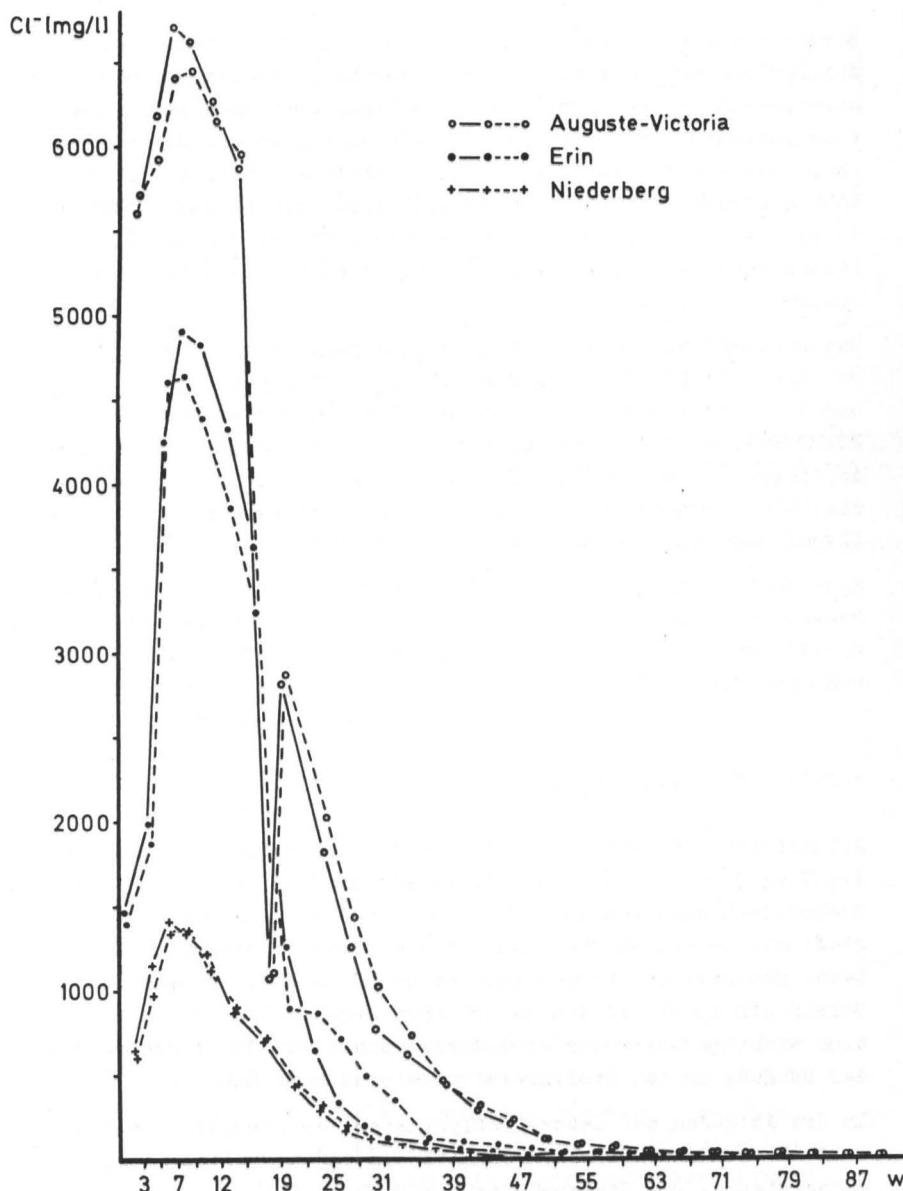


Abb. 21: Auswaschungsverhalten des Chlorids in den Labor-Großlysimetern im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979.
Probenahmeabstände: 2, 3 und 4 Wochen (w).

Hinsichtlich der Herkunft der Cl^- -Ionen in den Sickerwässern der Bergematerialien ist davon auszugehen, daß die Berge im Anstehenden mit hochgradig NaCl-haltigen Grundwässern in Berührung gekommen sind, wie sie im tieferen Untergrund des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes auftreten (HESEMANN & PILGER 1951, MICHEL & RÜLLER 1964, MICHEL 1965, MICHEL et al. 1974). Dabei wurde das Gestein intensiv von der Chloridlösung durchtränkt, die bei den vorliegenden Versuchen langsam ausgewaschen wird.

Das Rückhaltevermögen der Tongesteine gegenüber Chloridionen hat z.B. HEM (1970) durch die relative Größe der Chloridionen und durch Tonmembraneffekte in den Porenräumen erklärt, während FEITKNECHT & HELD (1944) eine Bindung in Magnesiumhydroxichloriden feststellten. SCHOFIELD (1940, 1949) wies einen Anionenaustausch an Tonmineralen nach, wobei Chloridionen in stark saurer Lösung austauschbar festgelegt werden können.

Eine weitere mögliche Quelle für die Chloridionen in den Sickerwässern der Bergematerialien kann im Waschwasser liegen (Abschnitt 2.1.3), das, wenn es im Kreislauf gefahren wird, stark mit Chlorid angereichert werden kann.

4.2.10 Stickstoffverbindungen

Stickstoff wurde mit Gesamtkonzentrationen zwischen 1.907 und 4.367 mg N/kg in den Bergematerialien und 302 mg N/kg in der Hochofenschlacke bestimmt (Tab. 5). In der Natur stellt Stickstoff mit 79 Vol.-% die Hauptmasse der atmosphärischen Gase. Seine geochemische Verteilung ist der Tab. 7 zu entnehmen.

Stickstoff spielt in den natürlichen organischen Substanzen eine wichtige Rolle und wird daher auch durch den Menschen bei der Düngung in den Stoffkreislauf eingebracht (Abb. 22).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter der Bergematerialien wurde Nitrat mit maximalen Gehalten im 100ter-mg/l-Bereich nachgewiesen. Die Sickerwässer der Bergematerialien der Zeche Erin heben sich dabei mit etwas erhöhten Werten ab. Der Maximalwert der Auswaschung wird nach 9 Wochen (19 Wochen bei den

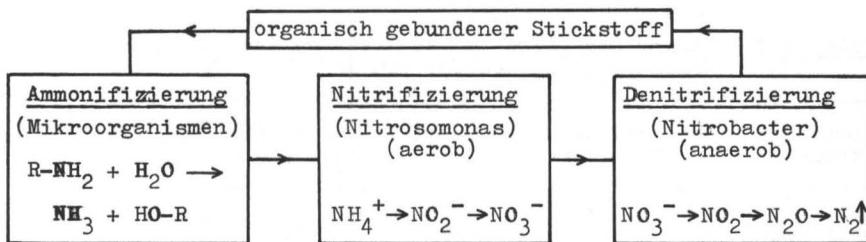


Abb. 22: Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufes

Sickerwässern der Bergematerialien der Zeche Osterfeld) überschritten. Bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes fielen die Gehalte auf kaum bis nicht nachweisbare Konzentrationen ab.

Nitrit wurde in den Abläufen der mit Bergematerialien beaufschlagten Labor-Großlysimeter (Tab. 41) mit maximalen Gehalten zwischen 10,0 und 42,0 mg NO_2^-/l bestimmt. Es wird wie das Nitrat im Anfangsstadium der Untersuchung (bis 15 Wochen) weitgehend ausgewaschen. Die sich im weiteren Verlauf der Untersuchung einpendelnden Gehalte sind vernachlässigbar gering.

Tabelle 41: Nitritgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 25	0,8	42,0 (9)	n.n.
Erin	2 x 25	1,1	10,0 (15)	1,2
Niederberg	2 x 25	1,0	41,0 (7)	n.n.
Auguste-Victoria	2 x 25	0,6	24,0 (5)	0,01

Die Ammoniumgehalte in den Sickerwässern der Bergematerialien wurden mit maximalen Gehalten zwischen 1,6 und 6,9 mg NH_4^+/l ermittelt. Die Bergematerialien besitzen gegenüber Ammonium ein sehr geringes Rückhaltevermögen, so daß die Maximalgehalte der Auswaschung bereits zu Beginn des Untersuchungszeitraumes auftreten. (Tab. 42).

Nitrit und Ammonium sind ebenso wie das Nitrat als Produkte biologischer Umsetzungen anzusehen, die von dem organisch

Tabelle 42: Ammoniumgehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 22	2,9	4,2 (0)	0,06
Erin	2 x 22	2,7	2,8 (0)	0,03
Niederberg	2 x 22	1,6	1,6 (0)	0,08
Auguste-Victoria	2 x 22	6,9	6,9 (0)	0,04

gebundenen Stickstoff der Bergmaterialien über Aminosäuren, Ammonium und Nitrit zum Endprodukt Nitrat verlaufen. Für diesen Vorgang ist eine gewisse Zeit erforderlich. Bei Sauerstofffreiheit oder -mangel kann Nitrat bei der mikrobiellen Umsetzung von organischen Stoffen als Sauerstoffspender dienen. Hierdurch wird der Gehalt an Nitrat herabgesetzt, während als Umsetzungsprodukte NO_2^- , N_2 und NH_4^+ auftreten (GOLWER et al. 1976).

Bei der Hochofenschlacke wurde auf die Bestimmung der Stickstoffverbindungen verzichtet, da die hier angewendeten Meßmethoden durch das Vorhandensein von Thiosulfaten und Polysulfiden gestört wurden.

4.2.11 Phosphat

Phosphat wurde in den Bergmaterialien mit Gehalten zwischen 770 und 1.770 mg P_2O_5 /kg bestimmt. In der Hochofenschlacke ist Phosphat nicht nachweisbar (Tab. 5). Aus seiner geochemischen Verteilung (Tab. 7) ist ersichtlich, daß es sich um eines der häufigeren Elemente der Erdkruste handelt.

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurde Phosphat in so geringen (1er bis 10er $\mu\text{g/l}$ -Bereich) bis nicht nachweisbaren Konzentrationen ermittelt, daß die Messungen nach der 19. Woche eingestellt werden konnten. Die durchweg geringen Gehalte beruhen höchstwahrscheinlich auf der schlechten Löslichkeit des die

Beweglichkeit des Phosphats steuernden Calciumphosphats und auf der sehr starken Bindungsintensität der PO_4^{3-} -Ionen an Tonminerale und Metallhydroxide.

4.2.12 Kieselsäure

Kieselsäure ist mit 410.300 bis 548.800 mg SiO_2 /kg in den Bergematerialien und 358.900 mg SiO_2 /kg in der Hochofenschlacke der wichtigste Bestandteil dieser Materialien (Tab. 5). Seine geochemische Verteilung weist das Silicium in der Erdkruste als zweitwichtigsten Bestandteil nach Sauerstoff aus. Im Meerwasser tritt es als wenig bewegliches Element nur mit geringen Anteilen auf (Tab. 7).

In den Abläufen der Labor-Großlysimeter wurden maximale Gehalte zwischen 2,8 und 9,9 mg SiO_2 /l für die Bergematerialien bestimmt. In den Sickerwässern der Hochofenschlacke wurde Kieselsäure nicht bestimmt. Bei Zeche Erin fielen die vergleichsweise hohen Anfangswerte in der Folgezeit ab, bei den Sickerwässern der Zechen Osterfeld und Niederberg wurden Maximalwerte nach 9 Wochen erreicht. Im Falle der Sickerwässer der Zeche Niederberg folgte nach 43 Wochen ein 2. Maximum. Bei den Sickerwässern der Zeche Auguste-Victoria ist noch keine endgültige Abnahme der Gehalte zu beobachten (Tab. 43).

Die Gehalte an Kieselsäure in den Sickerwässern sind vermutlich größtenteils auf die Lösung von Silikaten aus den Tongesteinen zurückzuführen. Die vorliegenden Analysenergebnisse zeigen, daß sich die Gleichgewichte zwischen gelöster und fester Substanz noch nicht eingestellt haben, da sie unter der für natürliche Grundwässer angegebenen mittleren Konzentration von 17 mg/l liegen (MATTHESS 1973).

Tabelle 43: Kieselsäuregehalte im Zeitintervall Juli 1977 bis März 1979 (87 Wochen) (in mg/l)

Labor-Groß- lysimeter	Zahl der Messungen	Anfangs- wert	Max.-Wert (nach x Wochen)	End- wert
Osterfeld	2 x 25	1,5	3,6 (9)	2,9
Erin	2 x 25	5,4	7,6 (0)	2,8
Niederberg	2 x 25	1,7	2,8 (9; 43)	1,7
Auguste-Victoria	2 x 25	2,4	9,9 (84)	6,2

4.2.13 Zusammenfassung und Diskussion der physikalischen und chemischen Ergebnisse

Die Ergebnisse der an den Labor-Großlysimetern gewonnenen Daten sollen anhand der Grenzwerte für Trinkwasser beurteilt werden, die in der Trinkwasser-Verordnung (TVO 1975) und den International Standards (IS) und den European Standards (ES) der WHO niedergelegt sind (Tab. 44) (AURAND et al. 1976, CARLSON 1973, MÜLLER 1971).

Tabelle 44: Grenzwerte für Trinkwässer (in mg/l)

Ca ²⁺	75	(+)	200	(++)	IS - WHO 1971
Mg ²⁺	30	bei 250 mg SO ₄ ^{2-/1}			IS - WHO 1971
	150	bei < 250 mg SO ₄ ^{2-/1}			IS - WHO 1971
NH ₄ ⁺	0,05				ES - WHO 1970
SO ₄ ²⁻	240				TVO 1975
Cl ⁻	200	(+)	600	(++)	IS - WHO 1971
NO ₃ ⁻	90				TVO 1975
Fe ^{2+/3+}	0,1	(+)	1,0	(++)	IS - WHO 1971
Mn ²⁺	0,05	(+)	0,5	(++)	IS - WHO 1971
Cd	0,006				TVO 1975
Cr	0,05				TVO 1975
Cu	0,05	(+)	1,5	(++)	IS - WHO 1971
Pb	0,04				TVO 1975
Zn	2				TVO 1975

(+) höchster wünschenswerter Wert, (++) höchster zulässiger Wert

Für Na⁺, K⁺, SiO₂, Co und Ni sind keine Grenzwerte für Trinkwässer festgelegt. Für Oberflächenwasser, das zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden soll, sind folgende Grenzwerte für die EWG-Richtlinien vorgeschlagen:

Co 0,01 mg/l

Ni 0,05 mg/l

(Deutscher Bundestag, 7. Wahlperiode, Drucksache 7/1649).

Die Grenzwerte werden hier nur hilfsweise herangezogen, da ein anderer Maßstab nicht vorliegt. Andererseits ist zu beachten, daß die untersuchten Wässer nur vergleichsweise hochkonzentrierte Lysimeter-Sickerwässer sind. In der Praxis werden derartige Konzentrate noch durch unbeeinflusste Grundwässer erheblich verdünnt.

Bei der praxisbezogenen Auswertung sind die Ergebnisse der Auslaugversuche nicht zu berücksichtigen, da diese unter naturfernen, extremen Laborbedingungen ausgeführt wurden und ausschließlich zur Aufklärung der Wirkmechanismen dienen.

Die pH-Werte der Abläufe der Labor-Großlysimeter streuen bei den Bergematerialien um den Neutralpunkt (6,08-8,55) und sind bei der Hochofenschlacke deutlich basisch (11,6-12,41). Für die Eh-Werte wurden zumindest zeitweise auch negative Werte gemessen. Die nachweisbare Oxidation z.B. der Sulfide zeigt jedoch an, daß im wasserungesättigten Bereich oxidierende Bedingungen vorherrschen. Dies stimmt mit den im Abschnitt 1.2.1.1 erwähnten Gelände- und Laborbeobachtungen von SIEBERT & WERNER (1969) überein.

Die Abläufe der Labor-Großlysimeter enthielten bei den Bergematerialien erhebliche Gehalte an Natrium, bei der Hochofenschlacke einen deutlich geringeren Wert. Dabei zeigt sich eine schnelle Auswaschung des Natriums an. Die entsprechenden Werte beim Kalium sind aufgrund dessen geringerer geochemischer Beweglichkeit und der vorrangigen Bindung an die silikatische Phase niedriger. Hier sind die Gehalte in den Lysimeterabläufen der Hochofenschlacke aufgrund der vorrangig karbonatischen Bindung am höchsten.

Bei Calcium zeigen die Abläufe eine Auswaschung an, die nach einem anfänglichen Maximum bald abnimmt. Die entsprechenden Werte liegen bei Magnesium meist deutlich darunter; eine Ausnahme macht das Sickerwasser der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria, wo offenbar die Magnesium-haltigen Zuflüsse aus dem Blumenthaler Sprung eine Erhöhung in den Porenlösungen bewirken. Der Trinkwassergrenzwert wird bei Calcium und Magnesium in den Abläufen der Labor-Großlysimeter zeitweise überschritten. Dies gilt bei Calcium vor allem für die Sickerwässer der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria und der Hochofenschlacke, bei Magnesium nur für die Sickerwässer der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria. Erhöhte Gehalte an Calcium und Magnesium

bewirken eine Aufhärtung des Wassers, die über längere Zeit (Größenordnung Zehner Jahre) andauern kann.

Eisen und Mangan sind nahezu allgegenwärtige Bestandteile der Erdkruste. Ihr Vorkommen in den Lysimeterabläufen wird entscheidend von den jeweiligen Eh-pH-Bedingungen gesteuert. Das Vorkommen von frisch ausfallenden Eisen- und Manganhydroxiden ist für die Festlegung der übrigen Schwermetallspuren von erheblicher Bedeutung.

Bei Eisen wird der Trinkwassergrenzwert in den Abläufen der Labor-Großlysimeter gelegentlich überschritten. Eisen und seine Salze sind jedoch auch in hohen Konzentrationen nicht gesundheitsschädlich. Eisenhaltiges Wasser führt jedoch zu Trübungen und Ablagerungen in den Wasserleitungen und fördert das Bakterienwachstum. Ab 0,3 mg/l ist eine Geschmacksbeeinträchtigung zu beobachten (HABERER & NORMANN 1971).

Bei Mangan wird der Grenzwert häufiger überschritten. Erhöhte Mangangehalte wie sie insbesondere in den Sickerwässern der Bergmaterialien der Zeche Auguste-Victoria auftreten, sind mit Geschmacksbeeinträchtigungen, Verfärbungen und Trübungen verbunden.

Cadmium, Chrom, Kupfer, Kobalt, Nickel und Blei wurden in den Lysimeterabläufen meist in Konzentrationen des $\mu\text{g/l}$ -Bereiches nachgewiesen, Zink nur im Falle der Bergmaterialien von Auguste-Victoria. Das Material dieser Zeche lieferte auch bei Chrom, Cadmium, Kobalt und Nickel die höchsten Werte, bei Kobalt und Nickel sogar im mg/l -Bereich.

Bei Cadmium wird der Trinkwassergrenzwert nur in den Abläufen der Materialien der Zeche Auguste-Victoria überschritten.

Bei Zink wurden bei den Lysimeteruntersuchungen keine Konzentrationen oberhalb des Trinkwassergrenzwertes beobachtet. Zink gehört zu den lebenswichtigen Metallspuren. Der erwachsene Mensch nimmt täglich etwa 10-15 mg Zink mit der Nahrung auf. Der Bedarf wird auf 2-10 mg Zink geschätzt. Akute toxische Wirkungen treten erst ab 150 mg ZnSO_4 (60 mg Zn) auf. Zink beeinflusst den Geschmack des Trinkwassers ab 2 mg/l. Der Grenzwert ist aus organoleptischen Gründen festgelegt (TVO 1975).

Die Chrom- und Kupfergehalte überschritten in den Sickerwässern in Einzelfällen den Trinkwassergrenzwert.

Die empfohlenen Trinkwassergrenzwerte für Kobalt und Nickel

wurden ebenfalls nur vereinzelt überschritten, mit Ausnahme der Sickerwässer der Zeche Auguste-Victoria, die wiederum beträchtlich erhöhte Gehalte aufweisen.

Die Bleigehalte überstiegen nur in den Abläufen der Bergematerialien der Zeche Osterfeld kurzzeitig den Trinkwassergrenzwert.

Die erwartete Verunreinigung der Sickerwässer durch Schwermetalle, die aus Bergematerialien und der Hochofenschlacke stammen, konnte nicht unbedingt bestätigt werden. Eine Ausnahme bilden allerdings die Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria. Ihre Sickerwässer weisen mit den niedrigsten pH-Werten in der Regel die höchsten gelösten Gehalte sowohl an Schwermetallen wie auch an Alkalien und Erdalkalien auf. Bei den übrigen Materialien werden die Schadstoffe offenbar innerhalb der Schüttmassen sorbiert, in schwerlöslichen Verbindungen festgelegt oder bei der Eisen- und Manganhydroxidfällung mitgefällt.

Bei den Sulfaten, die vor allem durch die Oxidation des sulfidischem und organisch gebundenen Schwefels der Bergematerialien und durch Lösung der Schwefelverbindungen der Hochofenschlacke freigesetzt werden, sind in den Abläufen der Lysimeter deutlich erhöhte Werte zu erkennen, die mit einer zeitlichen Verzögerung einsetzen und einem Maximum zustreben. Die oxidative Freisetzung hält lange Zeit an, wie der Gehalt von $1.881 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ im Sickerwasser der über 58 Jahre alten Bergehalde Ewald, Recklinghausen II, erkennen läßt (Tab. 3).

Der Grenzwert für Sulfat wird in den Abläufen der Labor-Großlysimeter stark überschritten. Nachteilige physiologische Wirkungen des Sulfats können bei Gehalten von mehr als $200-300 \text{ mg/l}$ auftreten, die Störungen der Darmfunktionen auslösen können. Jedoch sind zahlreiche Beispiele bekannt, wo Wässer mit Sulfatgehalten bis zu $720 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ und darüber seit langer Zeit als Trinkwasser genutzt werden, ohne daß bei den Verbrauchern nachteilige Wirkungen festzustellen sind (MATTHESS 1961).

In gleicher Weise wie bei den Sulfaten zeigen die Lysimeterabläufe erhöhte Chloridgehalte.

Der empfohlene Maximalwert für Trinkwasser wurde in den Abläufen zeitweise weit überschritten, jedoch zeigen die Konzentrationskurven an, daß die Chloridgehalte nach vergleichsweise

kurzer Zeit (ca. 1 Jahr) unter den empfohlenen Maximalwert abgesunken sind. Für die Bewertung der Überschreitung der Maximalgehalte an Cl^- ist daran zu erinnern, daß dieser Wert vielerorts überschritten wird, wobei vor allem in semiariden und ariden Gebieten die Menschen lebenslang Wasser mit z.T. erheblich über 1.000 mg/l festen gelösten Bestandteilen ohne erkennbare gesundheitliche Schäden genießen. Für semiaride Gebiete werden daher als Obergrenze zeitweise genießbarer Wasser 2.800 mg Cl^-/l angenommen (MATTHESS 1973).

In den Abläufen der mit Bergematerial beaufschlagten Labor-Großlysimeter wurden maximale Nitratgehalte im 100ter-mg/l-Bereich nachgewiesen, die auf geringe und nicht nachweisbare Gehalte abfielen. Wahrscheinlich handelt es sich um das Endprodukt einer über Ammoniak-Nitrit-Nitrat verlaufenden Zersetzung des organisch gebundenen Stickstoffs. Die geochemisch wenig stabilen Zwischenprodukte Ammonium und Nitrit wurden in wesentlich kleineren Konzentrationen nachgewiesen. Gegen Ende des Untersuchungszeitraumes lagen die Ammoniumkonzentrationen im Bereich des Trinkwassergrenzwertes und darunter.

Die in geringen Konzentrationen vorkommenden Phosphationen und die Kieseläsäure sind in diesem Zusammenhang nur im Hinblick auf die Festlegung von Metallionen von Bedeutung.

In den mit Bergematerialien angesetzten Auslaugversuchen wurde für H_2O_2 eine starke Mobilisationswirkung bei Mn, Cd, Zn, Cu, Co und Ni festgestellt, eine leichtere bei Fe. Dies ist verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß die Bergematerialien unter reduzierenden Bedingungen abgelagert wurden.

NaOH kommt nur als Mobilisator bei Pb eine geringe Bedeutung zu, wie sie schon in Abschnitt 4.1 angedeutet wurde.

In CO_2 -gesättigter Lösung werden z.T. große Gehalte der Schwermetalle, die vorher durch H_2O_2 mobilisiert wurden, immobilisiert. Wahrscheinlich werden sie sekundär in der karbonatischen Phase festgelegt. Am stärksten ist die Wirkung bei Zn, Cu, Co und Ni, aber auch Fe und Mn werden noch immobilisiert. Bei Cd, Cr und Pb ist kein eindeutiges Verhalten zu erkennen.

Die Wirkung der CO_2 -gesättigten Lösung kann mit den gegenüber der oxidierten Serie angestiegenen pH-Werten erklärt werden, die die Eluate in den Grenzbereich von gelöster und fester Spezies im Eh-pH-Diagramm verschieben.

Die Humussäure bindet aus der oxidierten Serie in erster Linie Cu, Zn und teilweise noch Cd, sie zeigt so gut wie keine Wirkung bei Ni, Co und Cr und mobilisiert verstärkt Fe, Mn und Pb. Diese Beobachtung stimmt mit der von ONG & BISQUE (1968) ermittelten vorrangigen Bindung von großen Metallionen gegenüber kleinen mit Ausnahme des Verhaltens des Bleis überein.

EDTA immobilisiert in unterschiedlichem Maße Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Fe und z.T. Cd, während es Pb etwas und Cd teilweise mobilisiert.

Für die Hochofenschlacke zeigt sich, daß NaOH, insbesondere nach Oxidation des Materials eine starke Mobilisationswirkung auf Cd, Cr, Ni, Co und Pb ausübt. CO_2 mobilisiert Co, Pb, Mn, Cr, während es die übrigen Elemente teilweise bindet, nachdem sie durch H_2O_2 mobilisiert wurden. Die Humussäure-versetzte Serie mobilisiert hauptsächlich Pb und etwas Mangan, während EDTA nur Mangan geringfügig gegenüber der oxidierten Serie mobilisiert.

Die Bestimmung der Bindungsformen bei den Bergematerialien ergab eine starke Bindung an die Eisen- und Manganoxidhydrate bei Co, Pb und Cr. Sulfidisch waren in erster Linie Fe, ebenfalls Mn, Co und Pb und z.T. Ca und Cd gebunden. Die karbonatische Bindung wurde von Ca, Cd, Zn und Cu bevorzugt. Cd und Cu liegen außerdem in größeren Anteilen oxidisch gebunden vor. Eine starke Bindung an die silikatische Phase weisen besonders K und Ni aber auch Cr auf.

Bei der Hochofenschlacke ist in erster Linie Pb oxyhydratisch gebunden, aber auch Ni und Cd. In der sulfidischen Bindung treten Pb und Co stärker auf. Die karbonatische Bindung wird von K, Ca, Fe und Mn bevorzugt, Ni, Cr und Co sind ebenfalls stärker beteiligt. Oxidisch sind nur Ni und Cd in größeren Anteilen gebunden, ebenso wie in der silikatischen Phase, die von Chrom bevorzugt wird, aber auch Fe und Co stärker bindet.

Bezugnehmend auf die natürlichen Verhältnisse kann festgestellt werden, daß die Erhöhung der Stoffkonzentrationen im Grundwasser durch Straßenbaustoffe auch in kleinen Einzugsgebieten, bei denen die von den Straßendämmen eingenommenen Flächen einen wesentlichen Anteil an der Gesamteinzugsfläche ausmachen, kurzfristig und auf einige leicht lösliche, mobile Komponenten beschränkt ist. In größeren Einzugsgebieten werden die erhöhten Konzentrationen schließlich durch Vermischung mit neugebildetem und nicht beeinflußtem Grundwasser den örtlichen natürlichen Konzentrationen mehr und mehr angepaßt.

4.2.14 Statistische Auswertung und Diskussion der physikalischen und chemischen Ergebnisse

Zur Klärung der Abhängigkeiten der einzelnen Ionen voneinander in einem komplexen System, wie es die Sickerwässer der Labor-Großlysimeter darstellen, wurde das mathematisch-statistische Verfahren der Faktorenanalyse ((FORTRAN IV-Programm, Scientific Subroutine Package (Programmers Manual IBM, 1970), ergänzt durch SCHULZ 1977)) angewendet. Hierbei wird aus den vorhandenen Variablen unter Beibehaltung des größten Teils der Informationen eine beschränkte Zahl neuer Variablen ermittelt. Diese beschränken sich meist auf sinnvolle Einflußgrößen, in denen die alten Variablen enthalten sind.

Die folgenden 10 Variablen gingen in die statistische Analyse ein:

Karbonathärte, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Eisen, Mangan, Sulfat, Chlorid und die elektrische Leitfähigkeit.

Bei der Begrenzung der Eigenwerte auf 1,0 bzw. 0,5 ergaben sich bei den verschiedenen Materialien 3 bzw. 4 Faktoren (Tab. 45-48).

Tabelle 45: Rotierte Faktorenmatrix Bergematerial Osterfeld (Eigenwert: 1,0, 2 x 26 Analysen)

Variable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Residuen
Karbonathärte		0,908		0,393
Calcium	0,950			0,301
Magnesium	0,817			0,218
Natrium	0,977			0,168
Kalium	0,964			0,213
Eisen			0,899	0,076
Mangan			0,755	0,317
Sulfat		0,895		0,149
Chlorid	0,878			0,472
Elektr. Leitf.	0,970			0,089

Zur besseren Übersicht wurden hier nur die Faktorenladungen $> 0,5$ aufgeführt. In der letzten Spalte sind jeweils die verbleibenden Residuen aufgelistet, die für die einzelnen Variablen den Restanteil wiedergeben, der nicht durch die Faktoren beschrieben wurde. Sie sind, wie schon die durch die jeweilige Faktorenmatrix beschriebenen hohen prozentualen Anteile an der Gesamtvarianz verdeutlichen, recht gering.

Beim Bergematerial der Zeche Osterfeld (Tab. 45) werden mit 3 Faktoren bereits 92 % der Vorgänge im System Bergematerial - Sickerwasser erfaßt. Faktor 1 faßt mit hohen Ladungen an Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Chlorid und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit den Einfluß der im Untergrund des Nordrhein-Westfälischen Steinkohlengebietes auf Klüften und Spalten zirkulierenden Grundwässer zusammen.

Faktor 2 und 3 stellen die Beziehung zwischen den wichtigsten Einflußgrößen des ehemals reduzierenden Bildungsmilieus der Bergematerialien, Schwefel und Kohlenstoff, nach Oxidation im Sickerwasserbereich dar, wobei Faktor 3 besonders das ähnliche Verhalten von Eisen und Mangan hervorhebt.

Beim Bergematerial der Zeche Erin (Tab. 46) werden mit 3 Faktoren 97 % der Gesamtvarianz erfaßt.

Die Deutung der Faktoren entspricht der der Faktoren des Bergematerials der Zeche Osterfeld. Lediglich Faktor 2 und 3 sind vertauscht bzw. steht Eisen mit sehr hoher Ladung allein im Faktor 2. Dies läßt auf eine geringere Bedeutung des Mangans schließen, das in diesem Material auch in wesentlich niedrigeren Konzentrationen auftritt (Tab. 5).

Beim Bergematerial der Zeche Niederberg (Tab. 47) werden mit 4 Faktoren 94 % der Gesamtvarianz beschrieben.

Faktor 1 gibt wiederum den Einfluß der mineralisierten Grundwässer wieder. Faktor 2 stellt mit entgegengesetzten hohen Ladungen die unterschiedlichen Milieus der chloridhaltigen Mineralwässer zu den durch oxidierende Bedingungen geprägten Sickerwässern der Labor-Großlysimeter heraus.

Faktor 3 entspricht dem Faktor 2 der Bergematerialien der Zeche Erin.

Faktor 4 spricht für ein verstärktes Auftreten des in HCO_3^- -hal-

Tabelle 46: Rotierte Faktorenmatrix Bergematerial Erin
(Eigenwert: 1,0 , 2 x 26 Analysen)

Variable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Residuen
Karbonathärte			0,850	0,506
Calcium	0,950			0,293
Magnesium	0,928			0,353
Natrium	0,939			0,346
Kalium	0,917			0,391
Eisen		0,997		0,090
Mangan	0,936			0,288
Sulfat			0,893	0,478
Chlorid	0,879			0,561
Elektr. Leitf.	0,926			0,392

Tabelle 47: Rotierte Faktorenmatrix Bergematerial Niederberg
(Eigenwert: 0,5 , 2 x 26 Analysen)

Variable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4	Residuen
Karbonathärte		-0,719		0,577	0,731
Calcium	0,883				0,362
Magnesium	0,772				0,051
Natrium	0,884				0,125
Kalium	0,912				0,100
Eisen			0,950		0,029
Mangan				0,890	0,033
Sulfat		-0,873			0,491
Chlorid		0,915			0,322
Elektr. Leitf.	0,878				0,337

tigen Wässern vorkommenden Mangankomplexes $MnHCO_3^+$, der bei den hier zeitweise auftretenden HCO_3^- -Konzentrationen um 1000 mg/l die Hälfte des Mangans ausmachen kann (MATTHESS 1973).

Tabelle 48: Rotierte Faktorenmatrix Bergematerial Auguste-Victoria (Eigenwert: 1,0, 2 x 26 Analysen)

Variable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Residuen
Karbonathärte	-0,567		0,556	0,509
Calcium	0,854			0,119
Magnesium		0,902		0,040
Natrium	0,845			0,843
Kalium	0,858			0,261
Eisen		0,785		0,391
Mangan		0,575	0,656	0,473
Sulfat			0,926	0,467
Chlorid	0,718		-0,591	0,957
Elektr. Leitf.	0,851			0,706

Beim Bergematerial der Zeche Auguste-Victoria werden 85 % der Gesamtvarianz durch 3 Faktoren beschrieben.

Faktor 1 ist deckungsgleich mit dem jeweils ersten Faktor der übrigen Materialien.

Faktor 2 weist einen Zusammenhang zwischen Magnesium, Eisen und Mangan aus, der vermutlich auf den hohen Konzentrationen in den Sickerwässern beruht, die erheblich über denen der übrigen Sickerwässer liegen.

Faktor 3 hebt auch hier die Bedeutung des $MnHCO_3^-$ -Komplexes und zusätzlich des Ionenpaares $MnSO_4^0$ in den Sickerwässern hervor. Entgegengesetzte Ladung weist das Chloridion auf, das den mineralisierten Grundwässern zuzuordnen ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Faktorenanalyse eine geeignete statistische Methode zur Erstellung einer Milieudiagnose ist, die hier sowohl das Bildungsmilieu wie auch die künstlich hergestellten Bedingungen im Sickerwasserbereich (Labor-Großlysimeter) berücksichtigt.

Die Sickerwässer aus den Labor-Großlysimetern wurden anhand von STIFF- und PIPER-Diagrammen nach ihrem Lösungsinhalt klassifiziert (MATTHESS 1973).

In den STIFF-Diagrammen sind die wichtigsten Wasserinhaltsstoffe als Säulen gegeneinander aufgetragen und eventuelle Anionen- oder Kationendefizite berücksichtigt. Die Bezeichnung des Wassertyps erfolgt

1. durch Nennung aller Ionen, die mindestens 2/3 des am stärksten vertretbaren Ions ausmachen (Wassertyp 1) (WALGER & SCHULZ in GOLWER et al. 1976),
2. nach der in Deutschland üblichen Klassifikation für Mineralwässer (QUENTIN 1969) durch Nennung aller Ionen, die >10 mval-% der Gesamtionensumme ausmachen (entsprechend >20 mval-% der Kationen- oder Anionensumme) (Wassertyp 2).

Die Ergebnisse der STIFF-Diagramme sind in den Abbildungen 23-26 wiedergegeben. Wie bereits aus Abschnitt 4.2 hervorgeht, handelt es sich bei den Sickerwässern der mit Bergematerialien befüllten Labor-Großlysimeter in erster Linie um Natrium-Sulfat- bzw. -Chlorid-Wässer.

Die PIPER-Diagramme (Abb. 27-34) zeigen, daß in den Sickerwässern der Bergematerialien die Alkalimetalle innerhalb der Kationen über den gesamten Untersuchungszeitraum sehr deutlich vorherrschen. Bei den Sickerwässern der Zeche Auguste-Victoria ist allerdings eine größere Streuung der Werte infolge des im Gegensatz zu den übrigen Sickerwässern höheren Einflusses von Calcium und Magnesium zu verzeichnen. Für die Anionen ist ein deutlicher zeitlicher Gang von anfänglich hohen Chloridgehalten in Richtung auf niedrige dargestellt, bis das Chlorid mehr oder weniger vollständig aus dem Material ausgewaschen ist (s.a. Abb. 21).

Die Bezifferung innerhalb der PIPER-Diagramme gibt die Reihenfolge der Analysen wieder. Das + steht für einen einzelnen Analysenwert, der Punkt faßt mehrere sich überdeckende Werte zusammen.

Die Daten der Sickerwässer der Hochofenschlacke waren für die hier angewandten statistischen Methoden nicht verwendbar und wurden daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

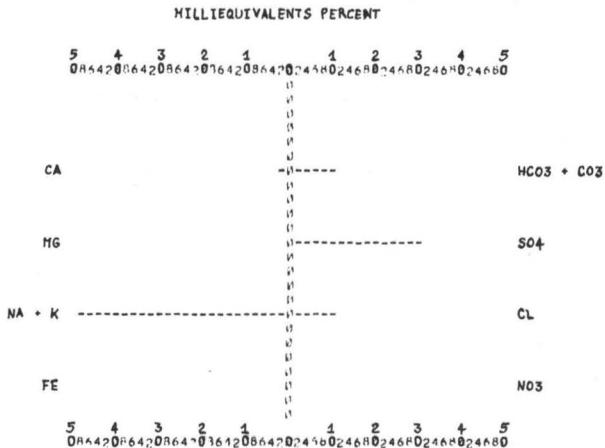


Abb. 23: STIFF-Diagramm des Sickerwassers der Bergematerialien der Zeche Osterfeld (Mittelwert aus 52 Analysen)

Wassertyp (1) Natrium-Sulfat

Wassertyp (2) Natrium-Sulfat-Chlorid-Hydrogenkarbonat

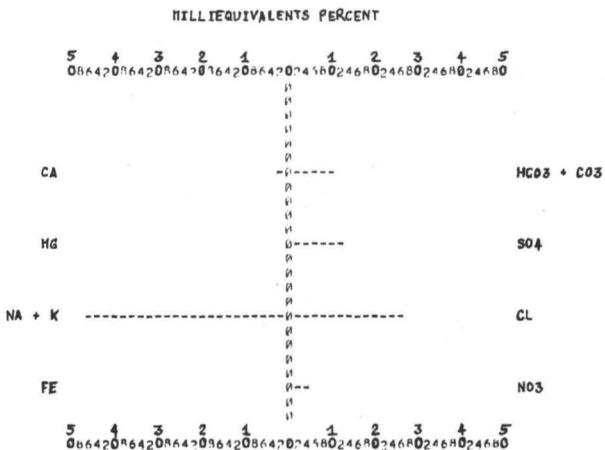


Abb. 24: STIFF-Diagramm des Sickerwassers der Bergematerialien der Zeche Erin (Mittelwert aus 52 Analysen)

Wassertyp (1) Natrium-Chlorid

Wassertyp (2) Natrium-Chlorid-Sulfat

MILLEQUIVALENTS PERCENT

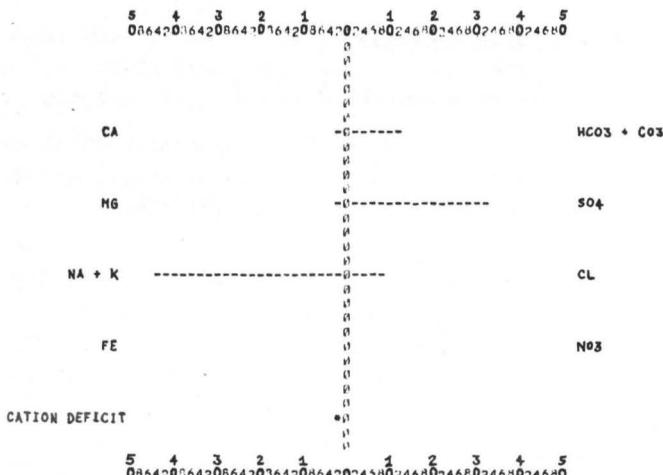


Abb. 25: STIFF-Diagramm des Sickerwassers der Bergematerialien der Zeche Niederberg (Mittelwert aus 52 Analysen)

Wassertyp (1) Natrium-Sulfat

Wassertyp (2) Natrium-Sulfat-Hydrogenkarbonat

MILLEQUIVALENTS PERCENT

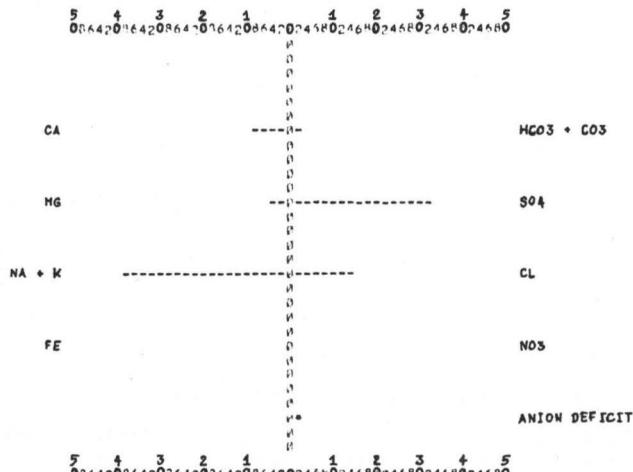


Abb. 26: STIFF-Diagramm des Sickerwassers der Bergematerialien der Zeche Auguste-Victoria (Mittelwert aus 49 Analysen)

Wassertyp (1) Natrium-Sulfat

Wassertyp (2) Natrium-Sulfat-Chlorid

Abb. 27:

PIPER-Diagramm der Kationen in den Sickerwässern der Bergematerialien der Zeche Osterfeld (Werte aus 52 Analysen)

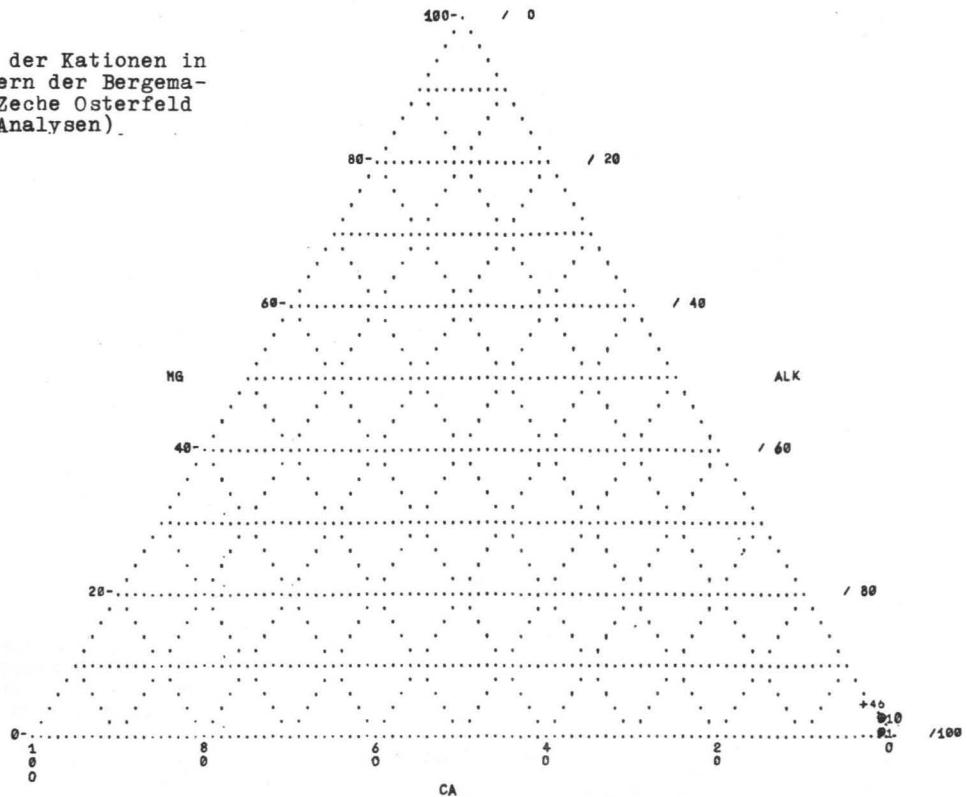


Abb. 28:

PIPER-Diagramm der Anionen in den Sickerwässern der Bergematerialien der Zeche Osterfeld (Werte aus 52 Analysen)

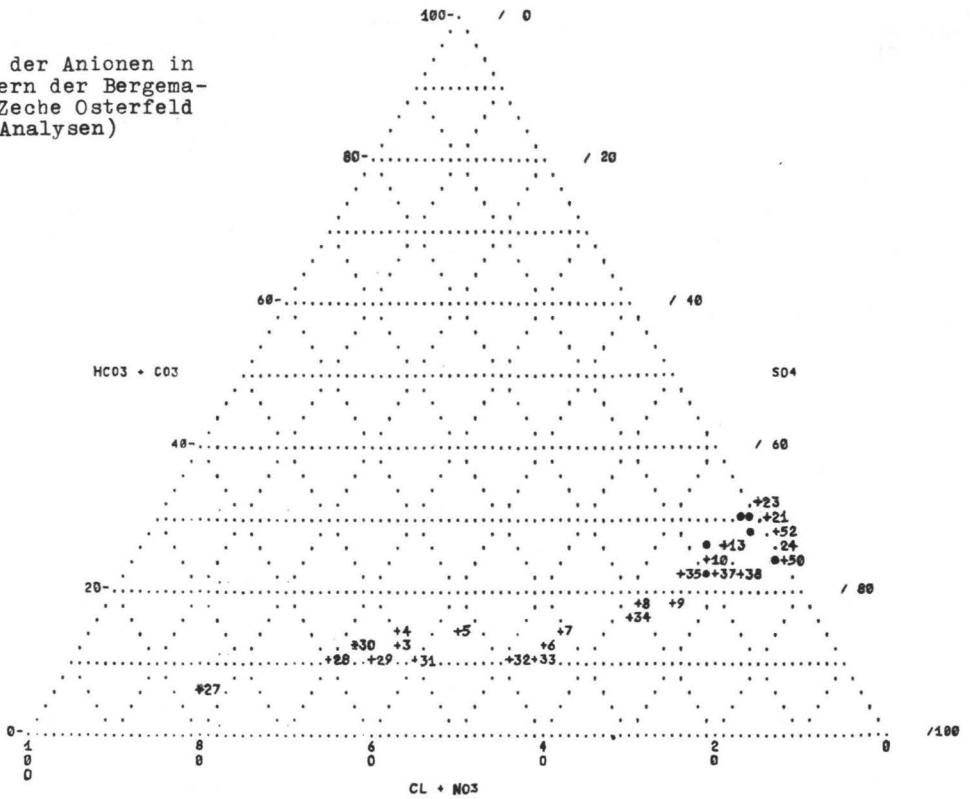


Abb. 29:

PIPER-Diagramm der Kationen in den Sickerwässern der Bergmaterialien der Zeche Erin
(Werte aus 52 Analysen).

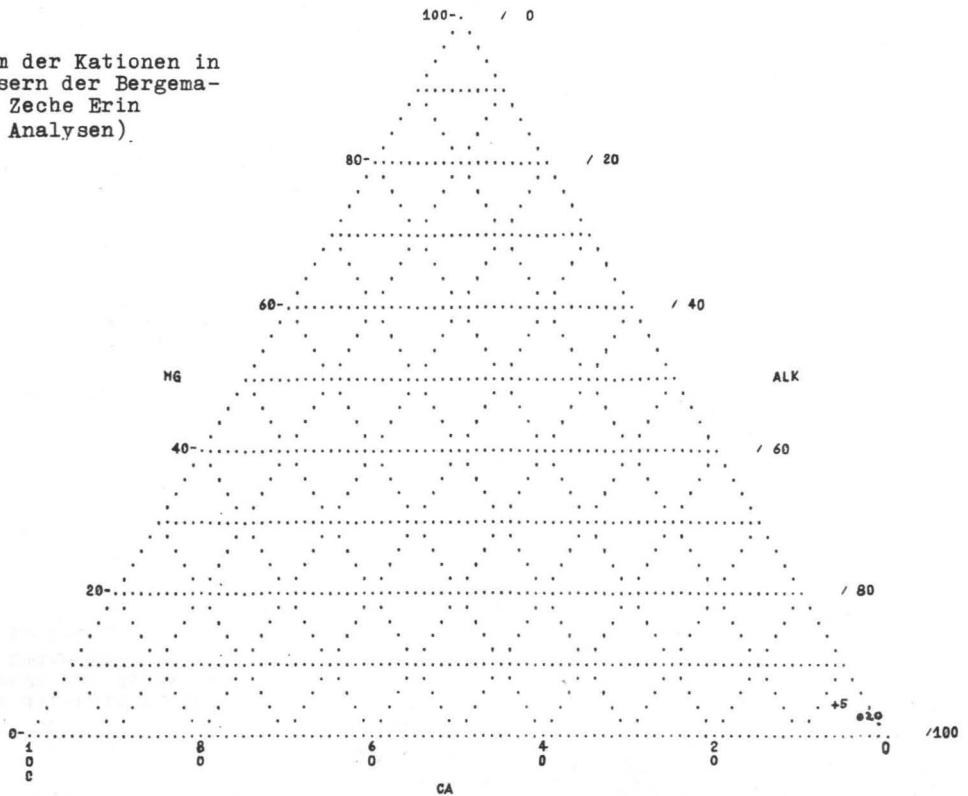


Abb. 30:

PIPER-Diagramm der Anionen im
den Sickerwässern der Bergema-
terialien der Zeche Erin
(Werte aus 52 Analysen)

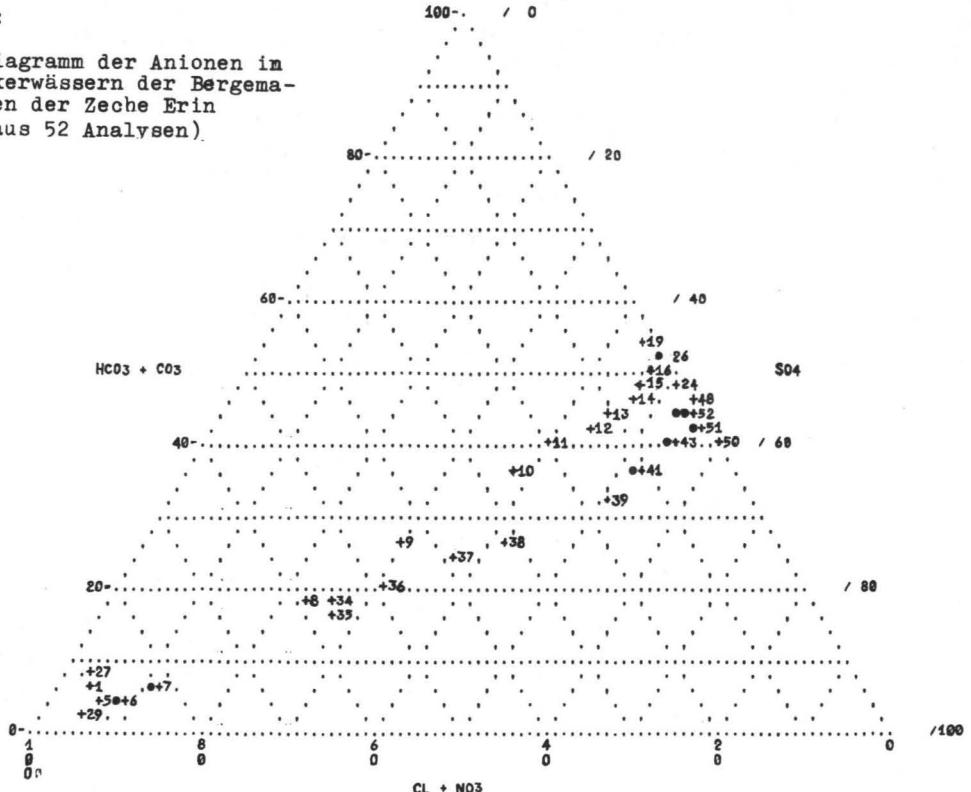


Abb. 31:

PIPER-Diagramm der Kationen in den Sickerwässern der Bergmaterialien der Zeche Niederberg
(Werte aus 52 Analysen)

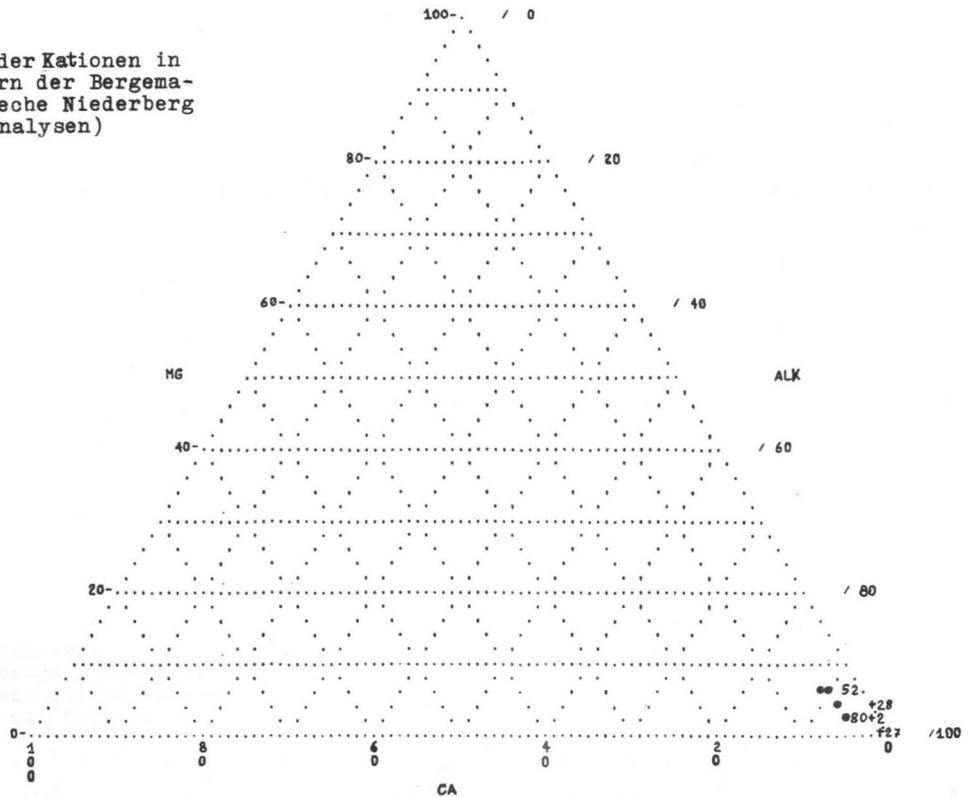


Abb. 32:

PIPER-Diagramm der Anionen in den Sickerwässern der Bergematerialien der Zeche Niederberg (Werte aus 52 Analysen).

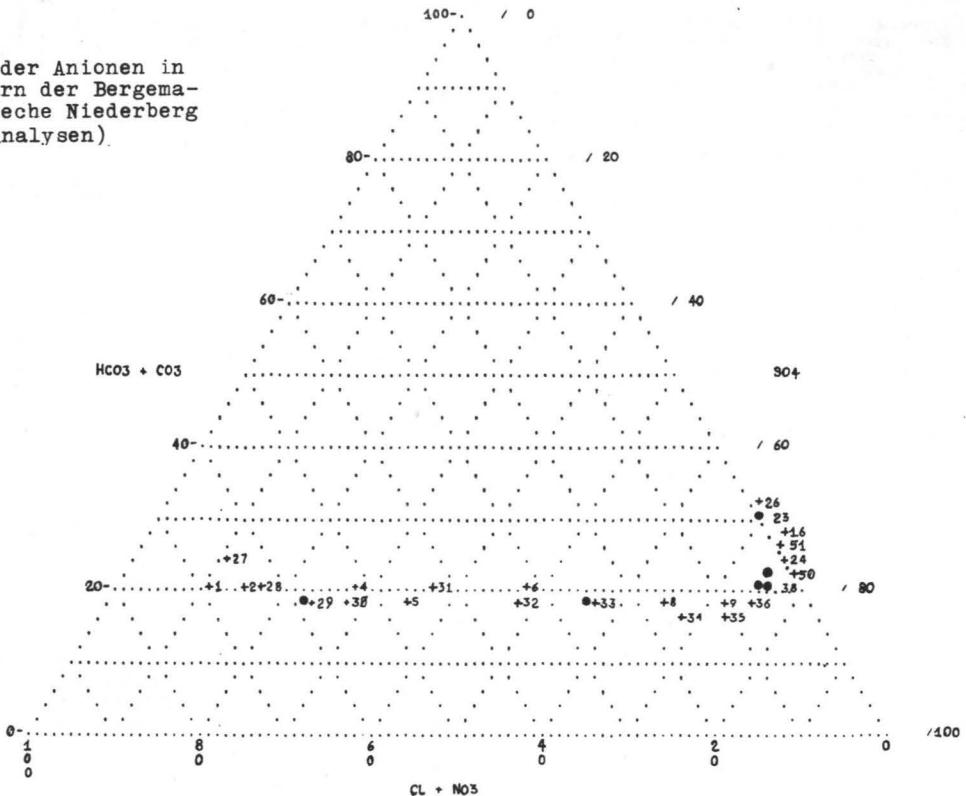


Abb. 33:

PIPER-Diagramm der Kationen in
den Sickerwässern der Bergema-
terialien der Zeche Auguste-
Victoria
(Werte aus 49 Analysen).

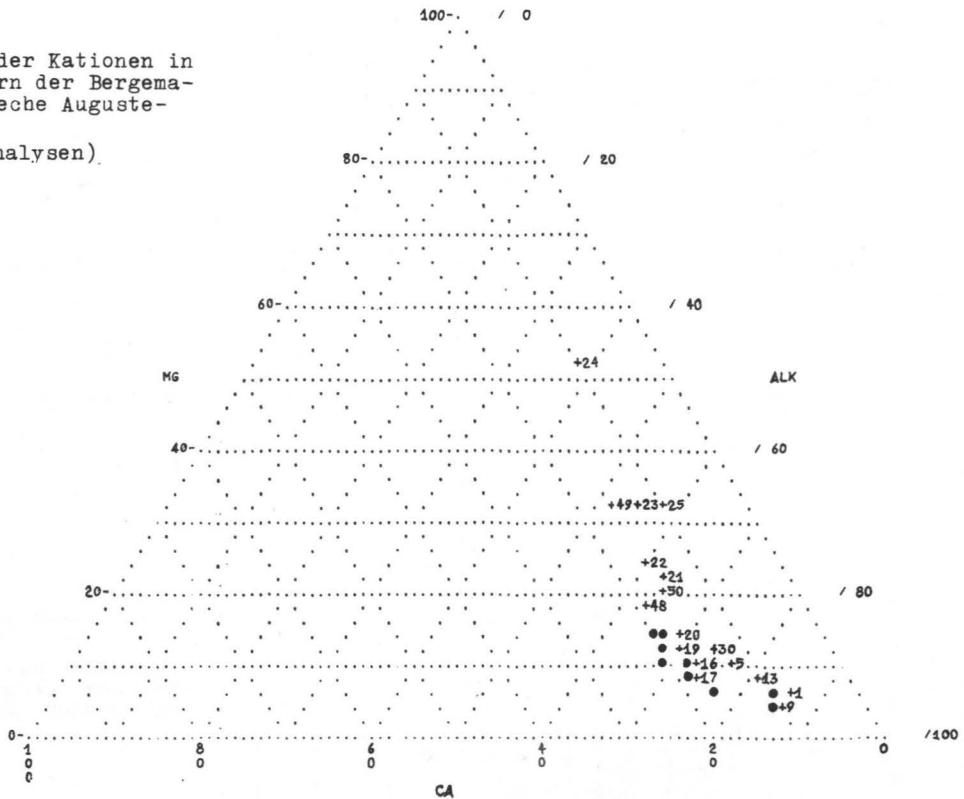
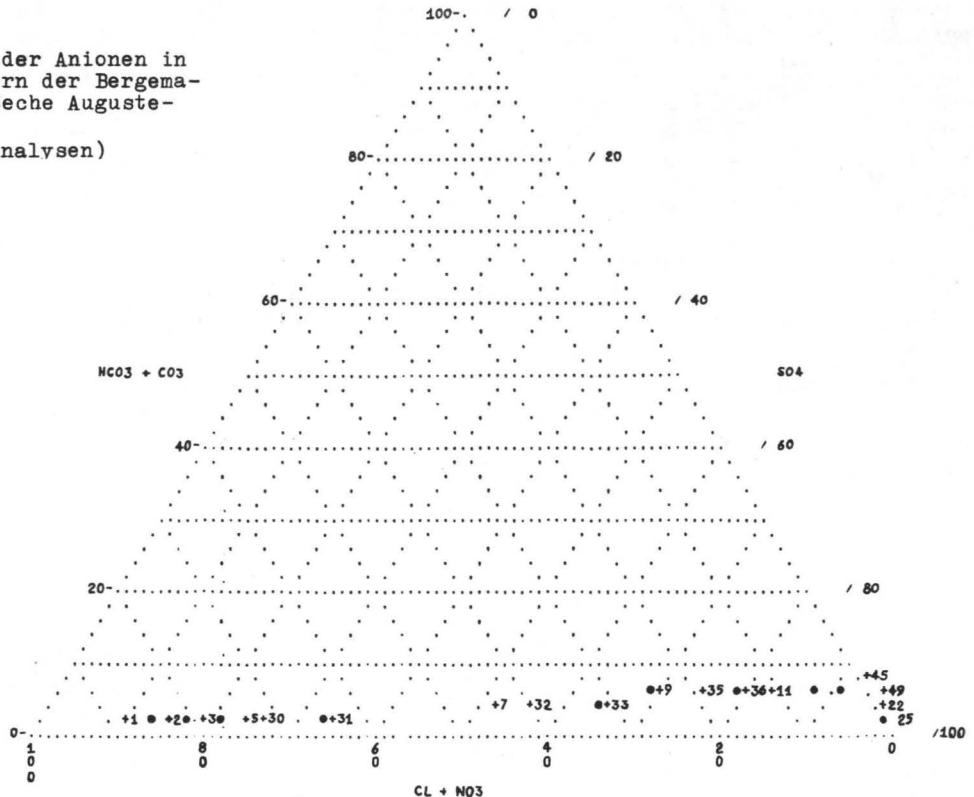


Abb. 34:

PIPER-Diagramm der Anionen in
den Sickerwässern der Bergema-
terialien der Zeche Auguste-
Victoria
(Werte aus 49 Analysen)



5. Zusammenfassung

Der Einfluß von Bergematerialien und einer Hochofenschlacke auf das Sickerwasser wurde durch Messungen an Labor-Großlysimetern, durch Auslaugversuche und durch Bestimmung der Bindungsformen im Laboratorium untersucht.

1. Die Sickervorgänge in den Labor-Großlysimetern wurden durch hydrologische Messungen erfaßt:

Die für die Verdunstung ermittelten Werte zeigen eine eindeutige Abhängigkeit von der Korngröße. Je größer das Material ist, um so niedriger ist der "Verdunstungs"-Verlust. Für die Bergematerialien wurden Verdunstungswerte bestimmt, die denen von sandigen Böden nahe kommen, während die gleichkörnige Hochofenschlacke eine ähnlich hohe Verdunstung wie Lehmboden aufweist.

Die Tritiumsickergeschwindigkeiten liegen zwischen $1,3 - 3,5$ ($\times 10^{-5}$) cm/s, die Dispersionskoeffizienten zwischen $13,8 - 57,2$ ($\times 10^{-5}$) cm²/s. Die höchsten Geschwindigkeiten und Dispersionskoeffizienten weist das grobe Material der Zeche Niederberg auf, die niedrigsten die Hochofenschlacke.

Die Feuchtigkeitsgehalte liegen mit 3 - 6 % (Bergematerialien) und 9 - 10 % (Hochofenschlacke) möglicherweise als Folge der Verdunstungsverluste und langsamem Sickerwasserbewegungen unter den Werten der Feldkapazität.

2. Die Kationenaustauschkapazitäten liegen mit 5 - 10 mmol Äquivalentteilchen (eq)/100 g Material im Bereich der Austauschkapazitäten der Tonminerale Kaolinit und Halloysit $\times 2$ H₂O. Die höchsten prozentualen Anteile am Gesamtkationenbelag hat bei den Bergematerialien das Natrium (47 - 73 %) und bei der Hochofenschlacke das Calcium (96 %).

3. Die durchgeführten Analysen der Bergematerialien und der Hochofenschlacke sowie die vorhandenen Unterlagen weisen nach, daß diese Substanzen grundsätzlich auswaschbare oder mobilisierbare Bestandteile enthalten. Die in den einschlägigen Richtlinien gegebenen Vorbehalte gegenüber der Verwendung dieser Stoffe werden insofern bestätigt.

Dabei unterliegen etwaige Schadstoffe in den Straßendämmen und im Untergrund folgenden chemischen und physikalischen Veränderungen:

Durch Lösung, Zersetzung und Hydratation wird der ursprüngliche Stoffbestand umgewandelt, wobei leichtlösliche, mobile Komponenten (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) mit dem Sickerwasser in das Grundwasser gelangen können.

Durch Überschreitung der Löslichkeit beim Zusammentreffen verschiedener Wässer oder Änderungen der Eh-pH-Bedingungen kommt es zu Ausfällungen, wobei Spurenelemente mitgefällt werden können. Schwerlösliche Bestandteile (Silikate, Schwermetallhydroxide, Phosphate) bleiben zurück und sind z.T. in der Lage, durch Adsorption und Ionenaustausch andere Stoffe festzulegen.

Die in den o.g. Alternativbaustoffen enthaltenen Schwermetalle erfordern zu ihrer Lösung vorhergehende, meist oxidative Verwitterungsvorgänge. In den Eluaten der Labor-Großlysimeter treten im allgemeinen nur sehr geringe Konzentrationen unterhalb der gültigen Grenzkonzentrationen auf. Als Ursache dafür ist die Festlegung in schwerlöslichen Verbindungen und die Sorption an Untergrundmaterialien anzusehen.

Gasförmige Zersetzungprodukte (z.B. CO_2 und N_2) werden durch den Gasaustausch mit der Atmosphäre entfernt, der umgekehrt die für die Redoxverhältnisse entscheidende Sauerstoffzufuhr steuert.

Ein verstärkter Einfluß der Hochofenschlacke auf die Sickerwässer, vorgegeben durch eine Einstellung der Eluate auf pH 12, hat nur eine geringfügig stärkere Löslichkeit des Pb zur Folge.

CO_2 -gesättigte Lösung hat nach vollständiger Oxidation der Materialien keine eindeutige zusätzliche Mobilisationswirkung auf die Schwermetalle.

Anorganische und organische Komplexbildner können z.T. die Löslichkeit erhöhen, bilden jedoch auch schwerlösliche Verbindungen (Chelatbildung), durch die z.B. Schwermetalle wie Cu, Zn und Cd festgelegt werden. Als Chelatbildner sind in dem interessierenden Bereich die Humussäuren von Bedeutung.

Eine Gefährdung des Grundwassers bzw. oberirdischen Wassers durch Bergematerialien und Hochofenschlacke ist so, bei einer realistischen Betrachtung, kurzfristig auf eine Erhöhung der Na^+ - und Cl^- -Gehalte, längerfristig auch der Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und SO_4^{2-} -Gehalte bei kleinen Einzugsgebieten begrenzt, bei denen die von den Straßendämmen eingenommenen Flächen einen wesentlichen Anteil an der gesamten Einzugsfläche ausmachen. Die veränderten Stoffkonzentrationen im Grundwasser werden in der Regel durch Vermischung mit neugebildetem und nicht beeinflußtem Grundwasser den örtlichen natürlichen Konzentrationen mehr und mehr angepaßt.

Insgesamt laufen die geschilderten Vorgänge also auf eine räumliche und zeitliche Begrenzung einer etwaigen Grundwasserbelastung oder -verunreinigung hinaus. Somit kann die Verwendung der untersuchten Alternativbaustoffe (Bergematerial als Damm schüttmassen, Hochofenschlacke als Frostschutzschicht) anstelle umweltneutraler Schüttmassen (Sand und Kies) selbst in schutzbedürftigen Bereichen aus naturwissenschaftlicher Sicht vertretbar sein, vorausgesetzt, daß beim Einbau bestimmte Maßnahmen zum Schutze des Grundwassers beachtet werden (MATTHESS et al. 1979, unveröff.).

Allerdings liegen bei den verschiedenen Bergematerialien z.T. große Unterschiede in ihrer chemischen Beschaffenheit und der Auswaschbarkeit der Elemente vor, die in der Praxis berücksichtigt werden sollten.

Von den in den Labor-Großlysimetern untersuchten Bergematerialien heben sich die der Zeche Auguste-Victoria mit den niedrigsten pH-Werten (6,08 - 7,22) und den höchsten Gehalten an gelöster Spezies (höchste spezifische elektrische Leitfähigkeiten) in den Sickerwässern deutlich ab.

Bei den Auslaugversuchen weisen die Materialien der Zeche Westerholt meist die höchsten Gehalte an gelösten Schwermetallen auf. Auch hier sind es die in der Regel niedrigsten pH-Werte, die die Eluate im Stabilitätsfelddiagramm in den Bereich der gelösten Spezies verschieben.

Die Eluate der Bergematerialien der Zeche Lohberg weisen dagegen mit den meist höchsten pH-Werten in den Auslaugversuchen die geringsten Anteile an gelösten Schwermetallen auf.

Bei den Sickerwässern der Hochofenschlacke deuten die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten auf relativ geringe Anteile an gelösten Bestandteilen hin. So sind nur in Lösung befindliches Kalium, Calcium und die Schwefelverbindungen von Bedeutung, wobei allerdings bei den Schwefelverbindungen festzuhalten ist, daß sie z.T. in an der Erdoberfläche instabilen Formen vorliegen, deren Auswirkungen in einem natürlichen System noch zu untersuchen wären.

4. Die statistische Auswertung der gewonnenen Daten mit Hilfe der Faktorenanalyse und der STIFF- und PIPER-Diagramme läßt die folgenden Aussagen für die Bergematerialien zu:

1. Als Haupteinflußgröße sind wahrscheinlich die in den Nordrhein-Westfälischen Steinkohlenlagerstätten zirkulierenden Mineralwässer anzusehen.

Als zweite und dritte Einflußgröße sind die reduzierenden Verhältnisse des Bildungsmilieus der Bergematerialien bzw. die oxidierenden Bedingungen im Sickerwasserbereich der Labor-Großlysimeter zu betrachten.

Die drei Einflußgrößen erfassen 89 - 97 % der Vorgänge im System Bergematerial - Sickerwasser.

2. Die Klassifizierung nach dem Lösungsinhalt wies die Sickerwässer der Bergematerialien als Natrium-Sulfat- bzw. Natrium-Chlorid-Wässer aus.

3. Die Sickerwässer der Bergematerialien liegen im PIPER-Diagramm während des gesamten Untersuchungszeitraumes im Bereich hoher Alkalikonzentrationen. Für die Chloridionen ist ein zeitlicher Gang von anfänglich hohen Konzentrationen zu sehr niedrigen erkennbar.

6. Schriftenverzeichnis

6.1 Veröffentlichungen

ALBERTSEN, M. (1977): Labor- und Felduntersuchungen zum Gasaustausch zwischen Grundwasser und Atmosphäre über natürlichen und verunreinigten Grundwässern. - Diss. Univ. Kiel: 143 S.; Kiel.

— & MATTHESS, G. (1977): Modellversuche zur Bestimmung des diffusionsbedingten Gastransportes in rolligen Lockergesteinen und ihre praktische Anwendung bei der Beurteilung belasteter Grundwässer. - Dt. Ges. Mineralölwiss. u. Kohlenchem., Forsch.-Ber., 146: 58 S.; Hamburg.

ALBERTSEN, M. & MATTHESS, G. (1980): Verhalten relevanter Radioisotope in drei typischen Sandböden des Norddeutschen Flachlandes. - Meyniana, 32; Kiel.

ALTHAUS, H. (1968): Gewässerverunreinigung durch Straßenbaustoffe. - Gas- und Wasserfach, 109 (44), Ausg. Wasser - Abwasser: 1251; München. - [Vortragskurzfassung]

ANNEN, G. & STALMANN, V. (1968): Die Eignung von Nebengestein des Kohlenbergbaus ('Waschberge') zum Bau von Deichen und Dämmen. - Techn. wiss. Mitt. Emschergen. u. Lippeverb., 7: 114 S.; Essen.

ATAKAN, Y., ROETHER, W., MATTHESS, G. & MÜNNICH, K.O. (1974): Felduntersuchungen von Fließvorgängen in einem Porengrundwasserleiter mittels Farbindikatoren. - Gas- u. Wasserfach, 115 (4), Ausg. Wasser - Abwasser: 159-164; München.

AURAND, K., HÄSSELBARTH, U., MÜLLER, G., SCHUMACHER, W. & STEUER, W. [Hrsg.] (1976): Die Trinkwasserverordnung - Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. - 255 S.; Berlin (Schmidt).

BAAS BECKING, L.G.M., KAPLAN, J.R. & MOORE, D. (1960): Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. - J. Geol., 68: 243-284; Chicago, Ill.

BLUME, H.P., ZIMMERMANN, U. & MÜNNICH, K.O. (1966): Das Verhalten des Wassers in einer Löß-Parabraunerde unter Laubwald. - Z. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenkd., 112 (2): 156-168; Weinheim/Bergstraße.

— , — , — (1967): Tritium Tagging of Soil Moisture: The Water Balance of Forest Soils. - IAEA, Isotope and Radiation Techniques in Soil Physics and Irrigation Studies: 316-332; Wien.

BUSCHENDORF, F., RICHTER, M. & WALTHER, H.W. (1957): Die Blei-Zink-Erzvorkommen des Ruhrgebietes und seiner Umrandung. C. Der Erzgang Christian Levin in den Blei-Erz - Feldern König Wilhelm III/IV und Rheinstahl (Zechen Christian Levin in Essen-Dellwig und Prosper in Bottrop). - Beih. geol. Jb., 28: 163 S.; Hannover.

- CARLSON, S. (1973): Die Begrenzung von Wasserinhaltsstoffen in Empfehlungen, Standards und Normen der Weltgesundheitsorganisation und verschiedener Länder. - Schr.-R. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., 40: 209-219; Stuttgart.
- EL-BASSAM, N. & TIETJEN, C. (1976): Untersuchungen mit Radioisotopen über die Mobilität von Arsen, Blei, Cadmium und Zink in ungestörten Bodensäulen. - Mitt. dt. bodenkdl. Ges., 23: 133-141; Braunschweig.
- FEITKNECHT, W. & HELD, F. (1944): Über die Hydroxichloride des Magnesiums. - Helv. Chim. Acta, 27: 1480-1495; Basel.
- FLOSS, R. & TOUSSAINT, A. (1976): Abfallstoffe und industrielle Nebenprodukte im Erd- und Straßenbau. - Straße und Autobahn, 8: 303-313; Bonn-Bad Godesberg.
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. - 255 S.; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- GARRELS, R.M. & CHRIST, Ch.L. (1965): Solutions, Minerals and Equilibria. - 450 S.; New York - Evanston - London (Harper & Row) - Tokyo (Weatherhill).
- GOHLKE, W. & UNGETHÜM, H. (1975): Zur Messung des Redoxpotentials im Grundwasser. - Z. angew. Geol., 21: 180-184; Berlin.
- GOLWER, A., KNOLL, K.-H., MATTHESS, G., SCHNEIDER, W. & WALLHÄUSER, K.H. (1976): Belastung und Verunreinigung des Grundwassers durch feste Abfallstoffe. - Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch., 73: 131 S.; Wiesbaden.
- & MATTHESS, G. (1972): Die Bedeutung des Gasaustausches in der Grundluft für die Selbstreinigungsvorgänge in verunreinigten Grundwässern. - Z. dt. geol. Ges., 123: 29-38; Hannover.
- GRIM, R.E. (1968): Clay Mineralogy. - 596 S.; New York (McGraw-Hill).
- GROOT, A.J. DE, GOEIJ, J.J.M. DE & ZENGERS, C. (1971): Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. - Geologie en Mijnbouw, 50: 393-398; Leiden.
- HABERER, K. & NORMANN, S. (1971): Metallspuren im Wasser - ihre Herkunft, Wirkung und Verbreitung. - Vom Wasser, 38: 157-182; Weinheim/Bergstraße.
- HARPE, T. VON (1975): Hydrochemische und hydrotechnologische Untersuchungen an huminstoffbelastetem Tiefen-Grundwasser unter Berücksichtigung seiner Aufbereitung zur Trinkwasserversorgung. - Diss. Univ. München: 134 S.; München.

- HAUSEN, B.M. & KUSSMAUL, H. (1973): Einfache und schnelle Bestimmung von Spurenmetallen mit der flammenlosen Atomabsorptions-Spektrophotometrie. - Vom Wasser, 40: 101-114; Weinheim/Bergstraße.
- HEINRICHS, H. (1975): Die Untersuchung von Gesteinen und Gewässern auf Cd, Sb, Hg, Tl, Pb und Bi mit der flammenlosen Atom-Absorptions-Spektralphotometrie. - Diss. Univ. Göttingen: 97 S.; Göttingen.
- HEM, J.D. (1970): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. - Geol. Surv. Water Supply Paper, 1473: 363 S.; Washington, D.C.
- (1972): Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater. - Water Res. Research, 8: 661-679; Washington, D.C.
- HERRMANN, A.G. (1975), mit Beitr. von SCHNEIDERHÖHN, P.M., unter Mitarb. von KNAKE, D.: Praktikum der Gesteinsanalyse - Chemisch-instrumentelle Methoden zur Bestimmung der Hauptkomponenten. - 204 S.; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- HESEMANN, J. & PILGER, A. (1949): Das Blei-Zinkerzvorkommen der Zeche Auguste-Victoria. - Z. Erzbergb. u. Metallhüttenwes., 2: 364-367; Stuttgart.
- , — (1951): Der Blei-Zink-Erzgang der Zeche Auguste-Victoria in Marl-Hüls (Westfalen). - Beih. geol. Jb., 3; Hannover.
- JESSEL, U. (1964): Mitteilung über eine auffällige Zunahme der Niederschlagsazidität in Europa in der Zeit von 1955 bis zur Gegenwart. - Fundamenta Balneo-Bioclimatologica, 3: 1-12; Stuttgart.
- KAYSER, K., JESSEL, U., KÖHLER, A. & RÖNICKE, G. (1974): Die pH-Werte des Niederschlages in der Bundesrepublik Deutschland 1967-1972. - Kommission zur Erforschung der Luftverunreinigung, Mitt. IX, Dt. Forsch.-Gem. (Meßstellen-Projekt): 29 S.; Bonn - Bad Godesberg.
- KEILL, F. (1963): Stahleisenbücher, 7, Hochofenschlacke. - 2. Aufl.: 391 S.; Düsseldorf (Stahleisen).
- KERN, H. (1968): Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Chroms und zur Mikroskopie und Genese der Chromerze. - Clausthaler Hefte z. Lagerstättenkde. u. Geochem. d. min. Rohstoffe, 6: 236 S.; Berlin - Stuttgart (Borntaeger).
- KOCH, O.G. & KOCH-DEDIĆ, G.A. (1974): Handbuch der Spurenanalyse, 1-2. - 2. Aufl.: XXIV + XII + 1597 S.; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- KORN, K. (1977): Metallgehalte im Sickerwasser von Mülldeponien. - Veröff. Inst. Stadtbauwes., 23: 175 S.; Braunschweig.

- KRASS, K. & VINKLOE, R. (1975): Hochofenschlacke und ihr Einsatz im Straßenbau. - Tiefbau-Ingenieurbau-Straßenbau, 302-305; Gütersloh.
- KUKUK, P. & HAHNE, C. (1962): Die Geologie des niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebietes (Ruhrreviers). - 60 S.; Herne (Kartenberg).
- LANGMUIR, D. (1971): Particle size effect on the reaction Geothite = Hematite + water. - Amer. J. Sci., 271: 147-156; New Haven, Conn.
- LEININGER, D. & SCHIEDER, T. (1975): Die Verwertung von Wasch- und Grubenbergen. - Glückauf, 111: 904-908; Essen.
- LIBICKI, J. (1977): Determination of feasibility and conditions for storage of coal-fired power-plants' ashes and coal mining wastes in old open-pits with considerations for groundwater protection against pollution. - 281 S.; Wrocław (Poltegor).
- MAAS, H. & SCHWOLOW, K. (1974): Hochofenschlacke - Entstehung und Verwendung. - Hochofenschlacke heute, 2: 4 S.; Duisburg.
- MATTHESS, G. (1961): Die Herkunft der Sulfat-Ionen im Grundwasser. - Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch., 35: 85 S.; Wiesbaden.
- (1970): Beziehungen zwischen geologischem Bau und Grundwasserbewegung in Festgesteinen. - Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch., 58: 105 S.; Wiesbaden.
- (1972): Hydrogeologic criteria for the self-purification of polluted groundwaters. - Int. Geol. Congr., 11: 296-304; Montreal.
- (1973): Die Beschaffenheit des Grundwassers. - In: RICHTER, W. [Hrsg.]: Lehrbuch der Hydrogeologie, 2: XII + 324 S.; Berlin - Stuttgart (Borntraeger).
- (1974): Heavy metals as trace constituents in natural and polluted groundwaters. - Geologie en Mijnbouw, 53: 149-155; Leiden.
- , MOSER, H., PEKDEGER, A. RAST, H. RAUERT, W. & SCHULZ, H.D. (1976): Tritium as a tracer in hydrogeochemical studies of the unsaturated zone. - 3rd Int. Symp. Underground Water Tracing: 149-156; Ljubljana (University Press).

- MEERMAN, P.G. (1955): Die Eigenschaften des Waschwassers und ihre Bedeutung in der Kohleaufbereitung. - Glückauf, 91: 652-655; Essen.
- MEHLICH, A. (1942): Determination of cation- and anion-exchange properties of soils. - Soil Sci., 66: 429-445; Baltimore, Maryland.
- MICHEL, G. (1965): Zur Mineralisation des tiefen Grundwassers in Nordrhein-Westfalen, Deutschland. - J. Hydrol., 3 (2): 73-87; Amsterdam.
- , RABITZ, A. & WERNER, H. (1974): Betrachtungen über die Tiefenwässer im Ruhrgebiet. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 20, 215-236; Krefeld.
- & RÜLLER, K.H. (1964): Hydrochemische Untersuchungen des Grubenwassers der Zechen der Hüttenwerke Oberhausen AG. - Bergb.-Arch., 25: 21-27; Essen.
- MÜLLER, G. (1971): Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa. - Schr.-R. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., 14 b, 2. Aufl.: 50 S.; Stuttgart.
- NAKKEL, E. (1976): Entwicklungen im Straßenbau - Vorschriften, Richtlinien und neue Überlegungen. - Strabag Bau-AG Schr.-R., 9: 7-26.
- ONG, L.H. & BISQUE, R.E. (1968): Coagulation of humic colloids by metal ions. - Soil Sci., 106: 220-224; Baltimore, Maryland.
- PATCHINEELAM, S.R. & FÖRSTNER, U. (1977): Bindungsformen von Schwermetallen in marinen Sedimenten. Untersuchungen an einem Sedimentkern aus der Deutschen Bucht. - Senckenbergiana marit., 9: 75-104; Frankfurt/M.
- PEKDEGER, A. (1977): Labor- und Felduntersuchungen zur Genese der Sicker- und Grundwasserbeschaffenheit. - Diss. Univ. Kiel: 228 S.; Kiel.
- PUCHELT, H. (1964): Zur Geochemie des Grubenwassers im Ruhrgebiet. - Z. dt. geol. Ges., 116: 167-203; Hannover.
- QUENTIN, K.-E. (1969): Beurteilungsgrundsätze und Anforderungen an Mineral- und Heilwässer. - In: Handb. Lebensmittelchem., 8 (2): 1043-1056; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- RASHID, M.A. (1971): Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals. - Soil Sci., 111: 298-306; Baltimore, Maryland.

- RICK, K. (1973): Feste Abfallstoffe des Steinkohlenbergbaus im Ruhrgebiet und ihre Bewirtschaftung. - Schr.-R. Lagerst.-Erforsch. u. -Darst., Bodenbeweg. u. Bergschäden, Ing.-Verm., Umweltschutz u. Bergb., 2: 151-168; Clausthal-Zellerfeld.
- (1974): Feste Abfallstoffe des Steinkohlenbergbaus im Ruhrgebiet und ihre Bewirtschaftung. - Techn. Mitt., 67: 44-46; Essen.
- RÖSLER, H. & LANGE, H. (1976): Geochemische Tabellen. - 674 S.; Stuttgart (Enke).
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1976): Lehrbuch der Bodenkunde. - 9. Aufl.: 394 S.; Stuttgart (Enke).
- SCHLICHTING, E. & BLUME, H.P. (1966): Bodenkundliches Praktikum. 209 S.; Hamburg, Berlin (Parey).
- SCHÖNE-WARNEFELD, G. (1973): Geotechnische Probleme bei Lagerung und Verwendung von Gruben- und Waschbergen. - Bund dt. Baumeister, Architekten u. Ing. e.V., Ortsgruppe Witten, Festschrift: 4-9; Witten. - [Sonderdruck n. Vortrag]
- SCHOFIELD, R.K. (1940): Clay mineral structures and their physical significance. - Trans. brit. ceram. soc., 39: 147-158; Stoke-on-Trent/GB.
- (1949): Calculation of surface area of clays from measurement of negative absorption. - Trans. brit. ceram. soc., 48: 207-213; Stoke-on-Trent/GB.
- SCHULZ, H.D. (1977): Die Grundwasserbeschaffenheit der Geest Schleswig-Holsteins - Eine statistische Auswertung. - Besondere Mitt. z. Dt. Gewässerkdl. Jb., 40 (IV): 141 S.; Kiel.
- SCHULZ, M. (1979): Hydrochemische Felduntersuchungen zum Auslaugeverhalten verschiedener Bergematerialien des Nordrhein-Westfälischen Steinkohlengebietes und einer Hochofenschlacke. - Diss. Univ. Kiel: 150 S.; Kiel.
- SCHWARZ, D. (1977): Eine Gewässerverunreinigung durch Hochofenschlacke. - Veröff. Inst. Wasserforsch. GmbH Dortmund u. hydrol. Abt. Dortmunder Stadtwerke AG, 11: 1-13; Dortmund.
- SCHWILLE, F. (1976): Anthropogenically reduced groundwater. - IAGC-IAHS Int. Symp. Geochem. nat. waters, Burlington/Ont. 1975, Bull. Inst. Ass. Hydr. Sci., 21 (4): 629-645; Reading/GB.
- SEMMLER, W. (1958): Die Halden - ein hydrologisches Problem. - Schlägel u. Eisen, 9: 694-698; Düsseldorf.
- SIEBERT, G. & WERNER, H. (1969): Bergeverkippung und Grundwasserbeeinflussung am Niederrhein. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 17: 263-278; Krefeld.

- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1970): Aquatic Chemistry. - 583 S.; New York - London - Sydney - Toronto (Wiley).
- TISCHENDORF, G. & UNGETHÜM, H. (1965): Zur Anwendung von Eh-pH-Beziehungen in der geologischen Praxis. - Z. angew. Geol., 11 (2): 57-67; Berlin.
- TÖLG, G. (1973): Zur Frage systematischer Fehler in der Spurenanalyse der Elemente. - Vom Wasser, 40: 181-206; Weinheim/Bergstraße.
- TUREKIAN, K.K. (1969): The oceans, streams and atmosphere. - In: K.H. WEDEPOHL: Handbook of Geochemistry, 1: 297-323; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- & WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. - Bull. geol. soc. Amer., 72: 175-192; New York.
- ULLMANN's Encyclopaedie der Technischen Chemie (1978): Sonderband Rohstoff Kohle. - Weinheim/Bergstraße - New York (Chemie).
- VOGEL, H.U. VON (1956) unter Mitwirkung von BUBAM, W. & NAHME, H.: Chemiker-Kalender. - 560 S.; Berlin - Göttingen - Heidelberg (Springer).
- WAGNER, R. (1971): Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Wässern. - Vom Wasser, 38: 27-48; Weinheim/Bergstraße.
- WEDEPOHL, K.H. (1967): Geochemie. - 221 S.; Berlin (De Gruyter).
- WEISS, A. & AMSTUTZ, G.C. (1966): Ion-exchange reactions on clay minerals and cation selective membrane properties as possible mechanisms of economic metal concentrations. - Mineralium Deposita, 1: 60-66; Berlin - Heidelberg - New York.
- WOLTERS, N. (1965): Alterung, Verwitterung und Auslaugung abgelagerter Feststoffe. - Wasser, Luft u. Betrieb, 9: 154-156; Mainz.
- EUROPEAN STANDARDS for drinking water (1970). - 2. Aufl.: 58 S.; Genf (World Health Organisation).
- FACHGRUPPE WASSERCHEMIE in d. Ges. dt. Chem. [Hersg.] (1975): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammm-Untersuchung, physikalische, chemische und bakteriologische Verfahren. - 7. Lief.; Weinheim/Bergstraße.
- INTERNATIONAL STANDARDS for drinking water (1971). - 3. Aufl.: 206 S.; Genf (World Health Organisation).
- PROGRAMMERS MANUAL IBM (1970): FORTRAN IV-Programm, Scientific Subroutine Package.

6.2. Verschriften und Richtlinien

BUNDESANSTALT für Straßenwesen (1971): Verwendbarkeit des Nebengesteins der Steinkohle als Schüttmaterial für den Straßenbau. - BASt-Empfehlungen 9, Ausg. März 1971: 5 S.; Köln.

BUNDESMINISTER für Verkehr (1976): Verwendung bituminöser Baustoffe in der Zone III von Wasserschutzgebieten; Bonn-Bad Godesberg.

DIN 4301 (1962): Hochofenschlacke und Metallhüttenschlacke für den Straßenbau - Technische Lieferbedingungen. - 3 S.; Berlin, Köln (Beuth).

DIN 18123 (1971): Baugrund, Untersuchung von Bodenproben, Korngrößenverteilung. - 9 S.; Berlin, Köln (Beuth). - [Vornorm]

FORSCHUNGSGESELLSCHAFT für das Straßenwesen e.V., Arbeitsgruppe Untergrund (1971): Merkblatt für bautechnische Maßnahmen an Straßen in Wassergewinnungsgebieten. - 22 S.; Köln.

STAHL-EISEN-PRÜFBLATT 1760-67 (1967): Prüfung des Auslaugungsverhaltens von stückigem und körnigem Gut über 2 mm. - Stahl-Eisen-Prüfbl. d. Ver. dt. Eisenhüttenleute: 2 S.; Düsseldorf (Stahleisen).

STAHL-EISEN-PRÜFBLATT 1780-71 (1971): Untersuchung des Auslaugungsverhaltens von Hochofenschlacke. - Stahl-Eisen-Prüfbl. d. Ver. dt. Eisenhüttenleute: 3 S.; Düsseldorf (Stahleisen).

STAHL-EISEN-PRÜFBLATT 1781 (1972): Prüfung des Auslaugungsverhaltens von Hüttenstoffen und -nebenprodukten. - Stahl-Eisen-Prüfbl. d. Ver. dt. Eisenhüttenleute, 1. Ausg.: 2 S.; Düsseldorf (Stahleisen).

GESETZ zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) vom 27.7.1957. - Bundesgesetzblatt I, Nr. 42: 1110-1118; Bonn.

GESETZ zur Änderung des WHG vom 19.2.1959. - BGBl. I, Nr. 7: 37; Bonn.

2. GESETZ zur Änderung des WHG vom 15.8.1964. - BGBl. I, Nr. 42: 611-613; Bonn.

3. GESETZ zur Änderung des WHG vom 15.8.1967. - BGBl. I, Nr. 52: 909-910; Bonn.

4. GESETZ zur Änderung des WHG vom 26.4.1976. - BGBl. I, Nr. 48/9: 1109; Bonn - Bad Godesberg.

NEUFASSUNG DES GESETZES zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) vom 16.10.1976. - BGBl. I, Nr. 128: 3017; Bonn - Bad Godesberg.

VERORDNUNG über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung) vom 31.1.1975. -
BGBl. I, Nr. 16: 453-462; Bonn - Bad Godesberg.

6.3 Unveröffentliche Unterlagen

ALTHAUS, H. (1969): Gewässerverunreinigung durch Straßenbau-
stoffe. - Vortrag anl. d. Tagung "Grundwasserverunreini-
gung", Haus der Technik, 25.3.1969, Essen.

— (1979). - Briefl. Mitt. an Prof. Dr. G. MATTHESS
vom 5.9.1979: 4 S.; Gelsenkirchen.

GRASSHOFF, H. & SCHÜTZ, H. (1968): Beurteilung des Materials
dreier Halden in Essen und Gelsenkirchen hinsichtlich
seiner Eignung als Dammbaustoff. - Gutachten: 18 S.;
Wuppertal-Elberfeld.

MATTHESS, G., OETTING, R. & SCHULZ, M. (1979) unter Mitarbeit
von WERNER, H., PIETZNER, H. & SUCHAN, K.H.: Einfluß
von Berge- und Schlackenmaterialien im Straßenbau auf
das Grundwasser. - Gutachten: 208 S.; Kiel.

SCHÖNE-WARNEFELD, G. (1964): Beurteilung von Grubenbergen der
Steinkohlenzechen des Ruhrreviers im Hinblick auf ihre
Verwendung als Deichbaumaterial. - Westf. Berggewerkschafts-
kasse, Bergmänn. Schul-, Prüf- u. Forsch.-Anst., Geol. Abt.:
39 S.; Krefeld.

SESSLER, W. (1976): Schwermetalle und ihre Bindungsformen in
fluviatilen Sedimenten. - Dipl.-Arbeit: 264 S.; Universität
Heidelberg.

SIEBERT, G. & WERNER, H. (1971): Gutachten über die mögliche
Beeinflussung des Grundwassers durch die geplante Erwei-
terung der Bergehalde Pattberg. - Krefeld [keine Seitenang.].

BAUSTOFFPRÜFSTELLE DREILÄNDERECK GmbH (1970): Ergänzungsgutachten
Wäschbergmaterial aus der Zeche Zollverein für Baumaß-
nahme Emscherschnellweg in Gelsenkirchen-Heßler. - 5 S.;
Haiger, Horrem.

INSTITUT FÜR GEWERBLICHE WASSERWIRTSCHAFT UND LUFTREINHALTUNG
(1976): Gutachtliche Stellungnahme über das voraussichtli-
che Deponieverhalten von Abfallstoffen. - Köln [keine
Seitenang.].

7. Anhang

7.1 Ergebnistabellen zu den Auslaugversuchen

Tabelle I-X: Ergebnisse der Auslaugversuche in 1:5
Eluaten.

7.2 Ergebnistabellen zur Bestimmung der Bindungsformen

Tabelle XI-XXI: Bindungsformen der Metalle in den
Bergematerialien und der Hochofenschlacke. Die Ergebnisse der sechs
Bindungsformen wurden auf den Gesamtmetallgehalt im Bodenkörper
(\approx 100 %) prozentual umgerechnet.
Abweichungen der Gesamtsumme von
100 % beruhen auf Analysenfehlern.

Tabelle I: pH-Werte der Eluate in den Auslaugversuchen (bestimmt in 1:5 Eluaten)

	aqua dest.	NaOH	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /NaOH	H ₂ O ₂ /CO ₂	H ₂ O ₂ /Humus-säure	H ₂ O ₂ /EDTA
Osterfeld	8,78	12,0	4,50	12,0	7,1	4,53	4,1
Erin	8,49	12,0	5,29	12,0	7,7	5,53	4,5
Niederberg	8,00	12,0	7,15	12,0	8,1	6,40	6,4
Auguste-Victoria	7,99	12,0	4,90	12,0	7,7	3,98	4,3
Friedrich-Heinrich	9,22	12,0	5,20	12,0	8,2	4,36	6,6
Lohberg	11,33	12,0	7,26	12,0	7,9	7,35	6,9
Nordstern	9,69	12,0	5,12	12,0	8,1	5,66	6,05
Pattberg	8,26	12,0	5,33	12,0	8,0	5,47	4,7
Prosper II	8,53	12,0	5,26	12,0	7,7	4,98	4,65
Walsum	8,75	12,0	3,08	12,0	5,4	3,98	4,2
Westerholt	7,45	12,0	2,62	12,0	2,9	2,78	3,5
Hochofenschlacke	11,56	12,0	9,50	12,0	8,1	9,40	9,4

Tabelle II: Ergebnisse der Eisen-Auslaugversuche in 1:5-Eluaten (in mg/100g Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Eisens bezogen auf Gesamteisengehalt im Bodenkörper)

Tabelle III: Ergebnisse der Mangan-Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (in mg/100g Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Mangans bezogen auf Gesamt mangangehalt im Bodenkörper)

	aqua dest.		NaOH		H_2O_2		$H_2O_2/NaOH$		H_2O_2/CO_2		$H_2O_2/Humussäure$		$H_2O_2/EDTA$	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
Osterfeld	0,02	0,02	0,02	0,02	6,7	6,2	n.n.	-	3,4	3,1	11,5	10,5	1,0	0,9
Erin	0,02	0,06	0,01	0,02	1,9	4,8	n.n.	-	2,0	5,0	3,2	8,1	0,1	0,2
Niederberg	0,01	0,01	0,02	0,02	4,2	5,4	n.n.	-	4,1	5,2	12,5	16,0	0,05	0,06
Auguste-Victoria	n.n.	-	n.n.	-	9,2	17,8	n.n.	-	3,8	7,4	14,5	27,9	1,9	3,7
Friedrich-Heinrich	0,02	0,02	0,02	0,02	9,7	13,2	n.n.	-	5,2	7,1	18,5	25,4	0,6	0,8
Lohberg	n.n.	-	n.n.	-	0,02	0,02	n.n.	-	0,05	0,06	0,07	0,09	0,1	0,2
Nordstern	n.n.	-	n.n.	-	3,1	4,3	n.n.	-	1,7	2,4	6,8	9,4	0,3	0,4
Pattberg	n.n.	-	n.n.	-	11,5	19,5	n.n.	-	5,8	9,8	17,0	29,7	2,5	4,2
Prosper II	0,02	0,04	0,01	0,02	6,0	11,2	n.n.	-	1,9	3,6	7,8	14,5	1,1	2,1
Walsum	0,01	0,03	n.n.	-	8,4	31,2	n.n.	-	4,8	17,5	11,5	42,4	1,9	7,0
Westerholt	0,02	0,06	n.n.	-	4,2	11,7	n.n.	-	6,6	18,3	16,5	45,8	1,7	4,7
Hochofenschlacke	n.n.	-	0,01	0,002	0,01	0,002	0,01	0,002	0,1	0,02	0,02	0,003	0,03	0,005

Tabelle IV: Ergebnisse der Cadmium-Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (in $\mu\text{g}/100\text{g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Cadmiums bezogen auf Gesamtcadmiumgehalt im Bodenkörper)

	aqua dest.		NaOH		H_2O_2		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Humussäure}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}$	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	0,4	1,3	0,01	0,03	5,5	18,3	0,5	1,7	1,6	5,2	1,0	3,3	0,2	0,5
Erin	0,5	5,0	0,04	0,4	n.n.	-	0,1	1,2	n.n.	-	n.n.	-	0,8	7,5
Niederberg	0,4	0,8	0,04	0,08	n.n.	-	0,08	0,2	0,4	0,9	n.n.	-	4,0	8,0
Auguste-Victoria	0,4	2,2	0,02	0,08	1,0	5,0	0,1	0,6	0,8	4,0	n.n.	-	0,2	0,8
Friedrich-Heinrich	0,8	1,9	n.n.	-	4,5	1,1	0,1	0,3	0,6	1,5	n.n.	-	1,0	2,4
Lohberg	0,05	0,1	0,04	0,1	n.n.	-	0,08	0,2	n.n.	-	n.n.	-	0,8	1,5
Nordstern	0,4	0,9	0,02	0,05	n.n.	-	0,08	0,2	1,0	2,4	n.n.	-	1,4	3,4
Pattberg	0,5	0,5	0,01	0,01	2,5	2,5	0,5	0,5	1,5	1,5	2,0	2,0	0,9	0,9
Prosper II	0,2	0,5	n.n.	-	3,5	7,0	0,2	0,4	0,2	0,4	n.n.	-	0,4	0,8
Walsum	0,2	0,8	0,01	0,03	n.n.	-	0,1	1,4	1,8	5,8	n.n.	-	0,8	2,5
Westerholt	n.n.	-	0,03	0,03	3,0	2,7	0,2	0,1	10,0	9,1	20,0	18,2	3,0	2,7
Hochofenschlacke	n.n.	-	0,02	0,2	n.n.	-	0,2	1,7	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-

Tabelle V: Ergebnisse der Zink-Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (in µg/100g Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Zinks bezogen auf Gesamtzinkgehalt im Bodenkörper)

Tabelle VI: Ergebnisse der Chrom-Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (in $\mu\text{g}/100\text{g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Chroms bezogen auf Gesamtchromgehalt im Bodenkörper)

	aqua dest.		NaOH		H_2O_2		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Humus-}\text{säure}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}$	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	n.n.	-	n.n.	-	46	0,6	n.n.	-	25	0,3	35	0,5	12,5	0,2
Erin	17,5	0,2	17,5	0,2	25	0,3	n.n.	-	22,5	0,3	17,5	0,2	7,5	0,1
Niederberg	20	0,3	n.n.	-	11,5	0,2	12,5	0,2	n.n.	-	n.n.	-	10	0,1
Auguste-Victoria	20	0,3	7,5	0,1	26,5	0,4	7,5	0,1	22,5	0,4	20	0,3	7,5	0,1
Friedrich-Heinrich	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	17,5	0,2	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-
Lohberg	n.n.	-	22,5	0,2	30	0,2	10	0,1	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-
Nordstern	62,5	0,3	n.n.	-	40	0,2	22,5	0,1	n.n.	-	12,5	0,1	n.n.	-
Pattberg	n.n.	-	n.n.	-	12,5	0,1	15	0,2	n.n.	-	n.n.	-	10	0,1
Prosper II	n.n.	-	12,5	0,1	50	0,5	18,5	0,2	n.n.	-	40	0,4	n.n.	-
Walsum	42,5	0,4	15	0,2	40	0,4	19	0,2	20	0,2	32	0,3	n.n.	-
Westerholt	n.n.	-	n.n.	-	102,5	1,0	17,5	0,2	20	0,2	140	1,3	20	0,2
Hochofenschlacke	10	0,3	n.n.	-	10	0,3	24	0,8	15	0,5	n.n.	-	n.n.	-

Tabelle VII: Ergebnisse der Kupfer-Auslaugversuche (Konzentration $\mu\text{g/l}$ in 1:5 Eluaten; prozentualer Anteil des gelösten Kupfers bezogen auf Bodenkörper)

	aqua dest.		NaOH		H_2O_2		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Humussäure}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}$	
	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%
Osterfeld	38	1,2	1	0,03	1.150	34,8	n.n.	-	n.n.	-	50	1,5	n.n.	-
Erin	49	1,0	1	0,02	800	15,7	10	0,2	n.n.	-	95	1,9	55	1,1
Niederberg	14,5	0,4	1	0,03	n.n.	-	n.n.	-	10	0,3	n.n.	-	120	3,3
Auguste-Victoria	12	0,3	1	0,02	520	12,4	n.n.	-	10	0,2	n.n.	-	n.n.	-
Friedrich-Heinrich	30	0,5	3	0,05	210	3,5	10	0,2	n.n.	-	n.n.	-	220	3,7
Lohberg	36	0,6	1,5	0,03	n.n.	-	n.n.	-	10	0,2	n.n.	-	20	0,3
Nordstern	35	0,5	1,5	0,02	825	11,5	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	205	2,8
Pattberg	11	0,2	2	0,03	400	6,1	10	0,2	n.n.	-	n.n.	-	75	1,1
Prosper II	37,5	0,5	1,5	0,02	850	12,9	25	0,4	65	1,0	60	0,9	15	0,2
Walsum	15,5	0,2	1	0,01	850	10,6	25	0,3	65	0,8	70	0,9	17,5	0,2
Westerholt	8	0,1	1	0,01	175	2,5	10	0,1	580	8,4	1.200	17,7	70	1,0
Hochofen-schlacke	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-

Tabelle VIII: Ergebnisse der Kobalt-Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (in $\mu\text{g}/100\text{g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Kobalts bezogen auf Gesamtkobaltgehalt im Bodenkörper)

	aqua dest.		NaOH		H_2O_2		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Humussäure}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}$	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	6,5	0,4	n.n.	-	700	43,8	15	0,9	145	9,1	700	43,8	42,5	2,7
Erin	5,5	0,5	n.n.	-	215	19,5	n.n.	-	82,5	7,5	200	18,2	17,5	0,2
Niederberg	n.n.	-	1	0,05	325	18,0	10	0,06	60	3,3	400	22,2	18,5	0,1
Auguste-Victoria	n.n.	-	n.n.	-	575	41,1	55	3,9	87,5	6,2	550	39,3	22,5	1,6
Friedrich-Heinrich	4,4	0,6	n.n.	-	550	68,8	60	7,5	75	9,4	500	62,5	50	6,2
Lohberg	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	15	1,0	n.n.	-	n.n.	-
Nordstern	3,4	0,2	n.n.	-	450	25,0	40	2,2	82,5	4,6	450	25,0	11	0,6
Pattberg	n.n.	-	0,8	0,05	400	25,0	30	1,9	62,5	3,9	250	15,6	15	0,9
Prosper II	8,0	0,6	1	0,07	400	30,8	n.n.	-	67,5	5,2	400	30,8	32,5	2,5
Walsum	2,6	0,2	n.n.	-	500	38,5	n.n.	-	250	19,2	600	46,2	80	6,2
Westerholt	2,4	0,1	0,9	0,05	750	39,5	30	1,6	345	18,2	900	47,4	85	4,5
Hochofenschlacke	n.n.	-	0,25	0,05	n.n.	-	5	1,0	7,5	1,5	n.n.	-	n.n.	-

Tabelle IX: Ergebnisse der Nickel-Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (in $\mu\text{g}/100\text{g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Nickels bezogen auf Gesamtnickelgehalt im Bodenkörper)

	aqua dest.		NaOH		H_2O_2		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Humus-}\text{säure}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}$	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	n.n.	-	n.n.	-	1.350	18,5	250	3,4	390	5,3	1.400	19,2	90	1,2
Erin	n.n.	-	n.n.	-	390	5,4	140	1,9	280	3,8	400	5,5	65	0,9
Niederberg	n.n.	-	n.n.	-	365	4,7	250	3,2	100	1,3	350	4,6	50	0,6
Auguste-Victoria	n.n.	-	n.n.	-	1.100	14,1	45	0,6	265	3,4	950	12,2	105	1,4
Friedrich-Heinrich	n.n.	-	n.n.	-	900	20,0	50	1,1	200	4,4	500	11,1	n.n.	-
Lohberg	n.n.	-	36	0,1	n.n.	0,4	25	0,4	100	0,8	n.n.	-	n.n.	-
Nordstern	n.n.	-	n.n.	-	1.050	31,8	50	1,5	150	4,6	600	18,2	60	1,8
Pattberg	n.n.	-	n.n.	-	900	19,2	275	5,8	250	5,3	800	17,0	155	3,3
Prosper II	n.n.	-	n.n.	-	530	8,7	50	0,8	240	3,9	700	11,5	110	1,8
Walsum	n.n.	-	n.n.	-	1.150	12,2	150	1,6	540	5,7	1.200	12,8	165	1,8
Westerholt	n.n.	-	n.n.	-	2.250	56,2	40	1,2	1.050	26,0	2.000	50,0	150	3,8
Hochofenschlacke	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	60	6,7	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-

Tabelle X: Ergebnisse der Blei-Auslaugversuche in 1:5 Eluaten (in $\mu\text{g}/100\text{g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gelösten Bleis bezogen auf Gesamtbleigehalt im Bodenkörper)

	aqua dest.		NaOH		H_2O_2		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Humus-}\text{säure}$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}$	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	3	0,1	4,6	0,1	60	1,4	25	0,6	40	1,0	35	0,8	20	0,5
Erin	31	0,6	5,4	0,1	n.n.	-	70	1,5	15	0,3	n.n.	-	5	0,1
Niederberg	17	0,3	4,8	0,1	n.n.	-	60	1,2	100	2,0	65	1,3	7,5	0,2
Auguste-Victoria	11	0,2	5,8	0,1	n.n.	-	50	0,9	45	0,8	45	0,8	60	1,1
Friedrich-Heinrich	20,5	0,3	6	0,1	50	0,8	50	0,8	35	0,5	90	1,4	52,5	0,8
Lohberg	7	0,04	9,2	0,05	n.n.	-	35	0,2	90	0,5	100	0,6	7,5	0,04
Nordstern	21	0,7	4,9	0,2	n.n.	-	40	1,3	30	1,0	140	4,7	47,5	1,6
Pattberg	13	0,1	3,5	0,03	30	0,2	110	0,8	80	0,6	n.n.	-	45	0,4
Prosper II	33	0,4	5,4	0,1	n.n.	-	60	0,8	15	0,3	25	0,3	40	0,5
Walsum	16	0,1	5,4	0,03	n.n.	-	50	0,3	45	0,3	60	0,4	90	0,6
Westerholt	21,5	0,2	6,5	0,05	n.n.	-	90	0,7	25	0,2	80	0,6	5	0,04
Hochofenschlacke	11	0,7	4,5	0,3	n.n.	-	60	4,0	35	2,3	100	6,7	50	3,3

Tabelle XI: Bindungsformen des Kaliums in den Bergematerialien und in der Hochofenschlacke
 (in mg/100 g Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Kaliums bezogen auf
 Gesamtkaliumgehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch/ organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
Osterfeld	69	5	43,1	3	20,2	1	13,1	1	14,1	1	1.275	88
Erin	109	6	59	3	33,5	2	17,5	1	42	2	1.541	86
Niederberg	126	8	54	4	24	2	21	1	19	1	1.250	81
Auguste- Victoria	84	6	50	4	20,9	2	18,2	1	19,8	1	1.155	85
Friedrich- Heinrich	103,5	7	55,7	4	27,6	2	17,3	1	17,3	1	1.242	84
Lohberg	57	4	38,3	3	21,4	2	13,5	1	13,5	1	1.200	90
Nordstern	58	4	37,7	3	15,4	1	11,6	1	12,5	1	1.310	91
Pattberg	50	3	46,5	3	19,7	1	17,1	1	14,2	1	1.370	91
Prosper II	85	6	59	4	25,4	2	15,9	1	15,9	1	1.250	84
Walsum	66	5	45	3	21,5	2	14	1	18	1	1.180	84
Westerholt	42	5	30	3	16,2	2	9,6	1	12	1	780	85
Hochofen- schlacke	21	7	21,8	7	2,8	1	227,5	74	15,9	5	22,5	7

Tabelle XIII: Bindungsformen des Calciums in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
 (in mg/100 g Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Calciums bezogen auf
 Gesamtcalciumgehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch / organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
Osterfeld	37	6	28,2	5	127,8	21	357,5	58	33	5	16,5	3
Erin	42	36	0,25	0,2	2,5	2	45	39	11,5	10	15	13
Niederberg	45	13	23,5	7	83,5	24	153	43	16,7	5	20,7	6
Auguste- Victoria	90	38	13	6	29,5	13	80	34	6,6	3	14,6	6
Friedrich- Heinrich	65	10	250	38	187,5	28	105	16	13	2	15	2
Lohberg	19	12	18	11	50	31	51	32	9,2	6	12,5	8
Nordstern	30,5	7	26	6	89	22	189	46	49,9	12	18,4	5
Pattberg	69	8	15	2	525	62	187,5	22	15	2	18	2
Prosper II	22	14	68,7	43	19,3	12	27,5	17	6,6	4	16,5	10
Walsum	49,5	13	78,7	20	173,2	44	81	21	4	1	9	2
Westerholt	87	41	17	8	29,2	14	45,8	22	8,4	4	24,2	11
Hochofen- schlacke	780	3	2.375	8	1.500	5	20.667	78	666,7	2	610	2

Tabelle XIII: Bindungsformen des Eisens in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
(in mg/100 g Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Eisens bezogen auf
Gesamteisengehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch / organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
Osterfeld	n.n.	-	356	11	1.164	37	1.350	34	395	13	164	5
Erin	n.n.	-	204	14	480	32	346	23	298	20	153	10
Niederberg	n.n.	-	363	16	1.073	47	453	20	240	10	157	7
Auguste- Victoria	n.n.	-	295	17	820	48	290	17	125	7	138	8
Friedrich- Heinrich	n.n.	-	234	11	1.000	48	270	13	207	10	333	16
Lohberg	n.n.	-	215	14	695	46	310	20	150	10	115	8
Nordstern	n.n.	-	180	8	788	34	690	30	442	19	166	7
Pattberg	n.n.	-	330	16	870	42	407	20	220	11	204	10
Prosper II	n.n.	-	235	15	360	22	280	17	345	21	370	23
Walsum	n.n.	-	120	11	670	63	60	8	75	7	120	11
Westerholt	n.n.	-	310	21	705	49	110	8	115	8	190	13
Hochofen- schlacke	n.n.	-	70	11	103	16	270	43	51,5	8	140	22

Tabelle XIV: Bindungsformen des Mangans in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
(in mg/100 g Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Mangans bezogen auf
Gesamt mangangehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch/ organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
Osterfeld	0,1	0,1	13,5	12	30,1	28	42,8	39	17,8	16	2	2
Erin	0,1	0,2	8,2	21	13,2	34	6,6	17	6,6	17	3,2	2
Niederberg	0,2	0,3	17,5	22	38	49	12,4	16	7	9	3,5	4
Auguste- Victoria	0,4	0,8	15,3	29	23,7	48	6,7	13	3,3	5	2,3	4
Friedrich- Heinrich	0,2	0,3	13,4	18	30,3	42	14,7	20	10	14	4,4	5
Lohberg	0,3	0,4	16,5	20	28,5	35	20,2	25	11,5	14	3,3	4
Nordstern	0,09	0,1	6	8	15	21	26,5	37	22	31	2,2	3
Pattberg	0,3	0,5	8,4	14	31,6	54	9,9	16	5,5	9	1,6	3
Prosper II	0,4	0,8	15	28	13	24	5	9	10	19	5,6	15
Walsum	0,3	1	5,8	21	16,4	61	0,5	2	1,5	6	1,4	5
Westerholt	1,8	5	11,2	31	13,9	39	2,2	6	4,5	12	2,7	7
Hochofen- schlacke	n.n.	-	9	2	8,7	2	414	88	25,8	6	5,5	2

Tabelle XV: Bindungsformen des Cadmiums in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
(in $\mu\text{g}/100\text{ g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Cadmiums bezogen auf
Gesamtcadmiumgehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch/ organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	n.n.	-	4	13	0,5	2	12	40	9	30	4,8	16
Erin	n.n.	-	2,5	25	n.n.	-	3,9	39	2	20	1,5	15
Niederberg	n.n.	-	8,5	17	1,5	3	20,8	41	12,9	26	7	14
Auguste- Victoria	0,6	3	5	25	5	25	2,2	11	3,1	15	4,1	21
Friedrich- Heinrich	n.n.	-	7,5	19	8,5	21	15	38	4,5	11	4,2	11
Lohberg	0,4	1	6	15	10,5	26	9,5	24	4,9	12	8,3	21
Nordstern	n.n.	-	5,5	14	4	10	10,5	26	13,6	34	5	13
Pattberg	n.n.	-	5,5	6	27,5	28	42,3	42	10	10	13,5	14
Prosper II	n.n.	-	7,5	14	10,5	21	10,5	21	17	34	4,5	9
Walsum	0,7	2	6,5	22	0,5	2	13,2	44	4,2	14	4,8	16
Westerholt	4,4	4	22,5	20	n.n.	-	39,5	36	30,5	28	11	10
Hochofen- schlacke	n.n.	-	2,4	22	1,5	17	n.n.	-	2,5	28	2,4	27

Tabelle XVI: Bindungsformen des Zinks in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
 (in/ug/100 g Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Zinks bezogen auf
 Gesamtzinkgehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch / organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	/ug/100g	%	/ug/100g	%	/ug/100g	%	/ug/100g	%	/ug/100g	%	/ug/100g	%
Osterfeld	n.n.	-	620	7	1.010	12	3.470	42	2.140	26	1.130	14
Erin	n.n.	-	315	11	630	22	770	26	540	19	630	22
Niederberg	n.n.	-	2.450	12	3.630	17	8.360	40	2.870	14	2.700	13
Auguste- Victoria	n.n.	-	840	9	1.260	14	4.120	46	1.700	19	1.010	11
Friedrich- Heinrich	n.n.	-	960	9	2.480	23	2.190	21	2.080	20	2.700	25
Lohberg	n.n.	-	1.250	10	2.620	21	3.040	24	2.400	19	3.420	27
Nordstern	n.n.	-	1.080	9	1.720	15	4.680	41	1.730	15	2.390	21
Pattberg	n.n.	-	1.090	8	2.440	17	4.630	33	2.860	20	3.270	23
Prosper II	n.n.	-	1.150	12	2.410	24	2.400	24	1.900	19	1.920	19
Walsum	n.n.	-	1.680	13	2.780	22	2.900	23	1.710	14	3.560	28
Westerholt	226	1	1.200	5	2.720	12	6.980	31	7.460	33	4.160	18
Hochofen- schlacke	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-

Tabelle XVII: Bindungsformen des Chroms in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke (in $\mu\text{g}/100\text{ g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Chroms bezogen auf Gesamtchromgehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch/ organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	n.n.	-	2.500	33	450	6	225	3	508	7	3.900	51
Erin	n.n.	-	2.600	33	250	3	400	5	600	8	4.075	51
Niederberg	n.n.	-	1.800	24	467	6	n.n.	-	342	5	4.870	65
Auguste-Victoria	n.n.	-	2.500	38	417	6	n.n.	-	250	4	3.350	52
Friedrich-Heinrich	n.n.	-	7.100	59	500	4	117	1	425	4	3.900	32
Lohberg	n.n.	-	8.400	60	700	5	333	2	367	3	4.250	30
Nordstern	n.n.	-	12.900	63	750	4	650	3	550	3	5.275	26
Pattberg	n.n.	-	5.100	51	650	6	n.n.	-	375	4	3.865	39
Prosper II	n.n.	-	5.500	58	475	5	n.n.	-	308	3	3.183	34
Walsum	n.n.	-	6.000	63	483	5	n.n.	-	183	2	2.900	30
Westerholt	n.n.	-	6.600	63	483	5	n.n.	-	233	2	3.167	30
Hochofenschlacke	38	1	500	16	200	7	700	23	200	7	1.400	47

Tabelle XVIII: Bindungsformen des Kupfers in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
 (in $\mu\text{g}/100\text{ g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Kupfers bezogen auf
 Gesamtkupfergehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch/ organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	n.n.	-	240	7	220	7	1.660	50	810	25	240	7
Erin	n.n.	-	250	5	320	6	3.100	61	1.100	21	350	7
Niederberg	n.n.	-	150	4	150	4	2.140	59	710	20	470	13
Auguste- Victoria	n.n.	-	100	2	350	8	2.520	60	1.000	24	300	7
Friedrich- Heinrich	n.n.	-	750	13	750	13	2.620	44	920	15	700	12
Lohberg	n.n.	-	300	5	330	6	2.620	45	1.640	28	960	16
Nordstern	n.n.	-	290	4	620	9	2.900	41	2.100	29	1.150	16
Pattberg	n.n.	-	410	6	410	6	2.520	38	1.660	25	1.520	23
Prosper II	n.n.	-	200	3	600	9	2.980	45	1.580	24	1.100	17
Walsum	n.n.	-	390	5	680	9	3.840	48	1.850	23	970	12
Westerholt	n.n.	-	950	14	280	4	2.720	39	1.800	26	1.150	17
Hochofen- schlacke	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-

Tabelle XIX: Bindungsformen des Kobalts in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
 (in $\mu\text{g}/100\text{ g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Kobalts bezogen auf
 Gesamtkobaltgehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch/ organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	40	3	475	30	650	41	50	3	160	10	200	13
Erin	40	4	380	35	450	41	n.n.	-	82	7	150	13
Niederberg	40	2	945	53	550	31	50	3	80	4	125	7
Auguste-Victoria	40	3	610	44	550	39	n.n.	-	100	7	100	7
Friedrich-Heinrich	n.n.	-	270	34	225	28	25	3	92	11	190	24
Lohberg	n.n.	-	450	30	575	38	65	4	175	12	225	15
Nordstern	n.n.	-	675	37	800	44	75	4	140	8	125	7
Pattberg	30	2	450	28	550	35	50	3	165	11	200	13
Prosper II	70	5	400	31	450	35	50	4	150	11	180	14
Walsum	20	2	475	37	483	37	50	4	125	10	150	12
Westerholt	70	4	450	25	750	42	175	10	90	5	250	14
Hochofenschlacke	n.n.	-	n.n.	-	150	30	140	28	93	19	95	19

Tabelle XX: Bindungsformen des Nickels in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
 (in $\mu\text{g}/100\text{ g}$ Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Nickels bezogen auf
 Gesamtnickelgehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch/ organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%	$\mu\text{g}/100\text{g}$	%
Osterfeld	n.n.	-	695	10	685	9	1.680	23	650	9	3.380	46
Erin	n.n.	-	810	11	790	11	900	12	1.300	18	3.400	47
Niederberg	n.n.	-	810	11	975	13	1.000	13	1.000	13	3.500	46
Auguste- Victoria	n.n.	-	1.075	14	1.225	16	850	11	450	6	3.900	50
Friedrich- Heinrich	n.n.	-	590	13	615	14	600	13	425	9	2.300	51
Lohberg	n.n.	-	1.490	12	1.780	14	1.800	14	1.200	10	6.200	50
Nordstern	n.n.	-	450	14	450	14	400	12	550	17	1.450	44
Pattberg	n.n.	-	625	13	575	12	200	4	250	5	3.100	66
Prosper II	n.n.	-	700	12	710	12	500	8	700	12	3.430	56
Walsum	140	1	1.350	14	1.050	11	1.500	16	300	3	4.750	51
Westerholt	180	4	625	16	650	16	300	8	350	9	1.900	47
Hochofen- schlacke	n.n.	-	180	20	130	14	200	22	210	23	180	20

Tabelle XXI: Bindungsformen des Bleis in den Bergematerialien und der Hochofenschlacke
(in µg/100 g Gestein; prozentualer Anteil des gebundenen Bleis bezogen auf
Gesamtbleigehalt im Bodenkörper)

	adsorptiv		oxidhydrat. (amorphe + krist. Phase)		sulfidisch / organisch		karbonatisch		oxidisch		silikatisch	
	µg/100g	%	µg/100g	%	µg/100g	%	µg/100g	%	µg/100g	%	µg/100g	%
Osterfeld	n.n.	-	1.500	36	2.000	48	n.n.	-	350	8	375	9
Erin	n.n.	-	3.300	69	750	16	n.n.	-	250	5	500	10
Niederberg	n.n.	-	2.150	43	2.000	40	50	1	550	11	250	5
Auguste- Victoria	40	1	2.750	50	1.500	27	75	1	600	11	750	13
Friedrich- Heinrich	n.n.	-	2.750	42	2.500	38	50	1	550	8	675	10
Lohberg	n.n.	-	6.000	35	7.500	44	n.n.	-	1.400	8	1.800	11
Nordstern	n.n.	-	1.350	45	1.300	43	n.n.	-	130	4	225	8
Pattberg	n.n.	-	3.750	30	4.250	34	n.n.	-	2.250	18	2.000	16
Prosper II	n.n.	-	3.920	49	2.670	33	n.n.	-	230	3	115	14
Walsum	n.n.	-	5.500	34	5.750	36	n.n.	-	300	19	1.550	10
Westerholt	70	1	4.000	30	3.500	26	100	1	2.750	20	2.500	19
Hochofenschlacke	n.n.	-	800	53	510	34	n.n.	-	75	5	45	3

