

## **Abschlussbericht zum BMBF-Verbundvorhaben**

### **ROBEHA**

## **Nutzung des Rohstoffpotenzials von Bergbau und Hüttenhalden unter Berücksichtigung der Nachhaltigkeit am Beispiel des Westharzes (FKZ 033R105C)**

Gefördert durch das BMBF im Rahmen des „r<sup>3</sup> - Innovative Technologien für Ressourceneffizienz - Strategische Metalle und Mineralien“

ERSTELLT DURCH

**Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH**

Clausthal-Zellerfeld



## **Abschlussbericht zum BMBF-Verbundvorhaben ROBEHA**

### **Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH**

Leibnizstr. 21 + 23  
38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel.: 05323 933-206  
Fax: 05323 933-100  
E-Mail: [torsten.zeller@cutec.de](mailto:torsten.zeller@cutec.de)  
Web: [www.cutec.de](http://www.cutec.de)

### **Unter Mitwirkung von**

Dr. rer. nat. Torsten Zeller  
Dipl.-Ing. Anne Dittmar  
M.Sc. Thore Stein

Clausthal-Zellerfeld, 2016

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurze Darstellung zu .....</b>	<b>6</b>
1.1	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>6</b>
1.2	<b>Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....</b>	<b>7</b>
1.3	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens.....</b>	<b>7</b>
1.4	<b>Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere.....</b>	<b>8</b>
1.4.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden.....	8
1.4.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informationssysteme und Dokumentationsdienste .....	8
1.5	<b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Eingehende Darstellung.....</b>	<b>9</b>
2.1	<b>Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....</b>	<b>9</b>
2.1.1	Allgemeine Problemstellung.....	9
2.1.2	Probenahme.....	21
2.1.3	Charakterisierung.....	43
2.1.4	Verarbeitung.....	72
2.1.5	Vergleichende ökobilanzielle Betrachtung der Verfahrenstechniken .....	99
2.1.6	Entwicklung eines Expertensystems zur Aufbereitung von Rückständen der Metallgewinnung für das Urban Mining.....	109
2.1.7	Einhaltung der vorgegebenen Ziel bzw. Vergleich mit diesen.....	114
2.2	<b>Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....</b>	<b>114</b>
2.3	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....</b>	<b>114</b>
2.4	<b>Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortschreitenden Verwertungsplans.....</b>	<b>114</b>
2.5	<b>Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....</b>	<b>115</b>

---

2.6	<b>Erfolgte oder geplante Veröffentlichung des Ergebnisses nach Nr. 6 .....</b>	<b>115</b>
<b>3</b>	<b>Anlage: Erfolgskontrollbericht .....</b>	<b>116</b>
3.1	<b>Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen.....</b>	<b>116</b>
3.2	<b>Wissenschaftlich-technische Ergebnisse, Nebenergebnisse, gesammelte wesentlich Erfahrungen.....</b>	<b>116</b>
3.3	<b>Fortschreibung des Verwertungsplanes.....</b>	<b>116</b>
3.3.1	Erfindingen/Schutzrechanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten .....	116
3.3.2	Wissenschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende, Nutzen am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien .....	116
3.3.3	Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende .....	117
3.3.4	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse .....	117
3.4	<b>Arbeiten die zu keiner Lösung geführt haben.....</b>	<b>117</b>
3.5	<b>Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer .....</b>	<b>117</b>
3.6	<b>Einhaltung der Kosten und Zeitpläne.....</b>	<b>117</b>
<b>4</b>	<b>Berichtsblatt.....</b>	<b>117</b>
4.1	<b>ISBN oder ISSN .....</b>	<b>118</b>
4.2	<b>Berichtsart .....</b>	<b>118</b>
4.3	<b>Titel.....</b>	<b>118</b>
4.4	<b>Autoren .....</b>	<b>118</b>
4.5	<b>Abschlussdatum des Vorhabens.....</b>	<b>118</b>
4.6	<b>Veröffentlichungsdatum .....</b>	<b>118</b>
4.7	<b>Form der Publikation.....</b>	<b>118</b>
4.8	<b>Durchführende Institutionen .....</b>	<b>118</b>

---

---

<b>4.9 Ber. Nr. Durchführende Institutionen .....</b>	<b>119</b>
<b>4.10 Förderkennzeichen .....</b>	<b>119</b>
<b>4.11 Seitenzahl .....</b>	<b>119</b>
<b>4.12 Fördernde Institutionen .....</b>	<b>119</b>
<b>4.13 Literaturangaben .....</b>	<b>119</b>
<b>4.14 Tabellen .....</b>	<b>123</b>
<b>4.15 Abbildungen .....</b>	<b>124</b>
<b>4.16 Zusätzliche Angaben .....</b>	<b>127</b>
<b>4.17 Vorgelegt bei .....</b>	<b>127</b>
<b>4.18 Kurzfassung .....</b>	<b>127</b>
4.18.1 Derzeitiger Stand von Wissenschaft und Technik.....	127
4.18.2 Begründung/Zielsetzung der Untersuchungen.....	127
4.18.3 Methode .....	128
4.18.4 Ergebnis .....	128
4.18.5 Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten.....	128
<b>4.19 Schlagwörter .....</b>	<b>128</b>
<b>4.20 Verlag .....</b>	<b>128</b>
<b>4.21 Preis .....</b>	<b>128</b>

# 1 Kurze Darstellung zu

## 1.1 Aufgabenstellung

Mit dem beantragten Forschungsvorhaben soll eine umfassende Bewertung von Bergbau- und Hüttenhalden möglich werden, für die einerseits aus rohstoffwirtschaftlicher Sicht und andererseits aus einer umweltbezogenen Betrachtung ein Haldenrückbau in Frage kommt. Der Harz wurde als Beispielraum für diese Vorhaben ausgewählt, weil über diesen Raum gute Datengrundlagen vorliegen und die verschiedenen Aspekte der Bewertung von Halden exemplarisch berücksichtigt werden können. Eine besondere Bedeutung erlangt das beantragte Forschungsvorhaben durch die mögliche Übertragung der Ergebnisse auf Haldenstandorte in anderen Ländern sowie mit anderen Rohstoffinhalten.

Die nachfolgend beschriebene Struktur des Forschungsvorhabens ist deshalb vor allem darauf ausgerichtet, die unterschiedlichen Aspekte des Haldenrückbaus aus rohstoffwirtschaftlicher und umweltbezogener Sicht zu einer Gesamtbewertung im Sinne der Nachhaltigkeit zusammenzuführen. Zentraler Baustein des Vorhabens ist vor diesem Hintergrund die Entwicklung und der Aufbau eines multikriteriellen Bewertungskonzeptes im Arbeitspaket (AP) 4.1.

Grundlage für diese Bewertung im Sinne der Nachhaltigkeit sind dabei Informationen

- ▶ zum Wertstoffpotential der Halden (Arbeitspaket 1),
- ▶ zu den Indikatoren aus dem ökologisch-/gesellschaftlichen Bereich (Arbeitspaket 2) und
- ▶ zu den rückbau- und aufbereitungsbezogenen Randbedingungen (Arbeitspaket 3).

Im Rahmen des Forschungsvorhabens ROBEHA sollen für die Gewinnung dieser Daten umfangreich neue Techniken entwickelt und getestet werden. Abschließend sollen die für eine umfassende Bewertung von Halden geeigneten Methoden in einem Methodenhandbuch zusammengetragen werden (alle APs).

Das CUTEC Institut hat dabei im Besonderen das Arbeitspaket 3, im Bereich der Charakterisierung und Aufbereitung von Haldenmaterial, gearbeitet.

Geplant waren über die Projektlaufzeit die folgenden Arbeiten:

- ▶ 2012:
  - Identifikation von Haldenstandorten
  - Probennahme, Mineral- und Gesteinsdiagnostik mit Feldmethoden
  - Schwingmahlung, Festkörperreaktionen (für die Metallfraktion), Vorbereitung der Flotation
- ▶ 2013/2014:
  - Metallhaltige Konzentrate: Durchführung der Flotation, ergänzende Feinkornzerkleinerungsverfahren für den Aufschluss,

- vergleichende Ökobilanzierung der Verfahrenstechniken
- Entwicklung eines Expertensystems zur Aufbereitung von Rückständen der Metallgewinnung für das Urban Mining
- ▶ 2015:
  - Auswertung und Zusammenfassung der Ergebnisse
  - Abschlussbericht

## 1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben baut auf Voruntersuchungen der Verbundpartner auf. Aus ähnlich gelagerten Projekten standen entsprechende Analysegeräte zur Verfügung. Für das CUTEC Institut mussten somit keine neuen Geräte angeschafft werden, zur Durchführung reichten übliche Verbrauchsmaterialien.

## 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Den geplanten Ablauf des Vorhabens kann man der Abbildung 1 entnehmen. In der oberen Reihe werden die Merkmale beschrieben, die vom Projektverbund, teils nur exemplarisch, erfasst werden und die gemeinsam in ein Haldenressourcenkataster, den multikriteriellen Bewertungsansatz und schließlich das Methodenhandbuch einfließen.

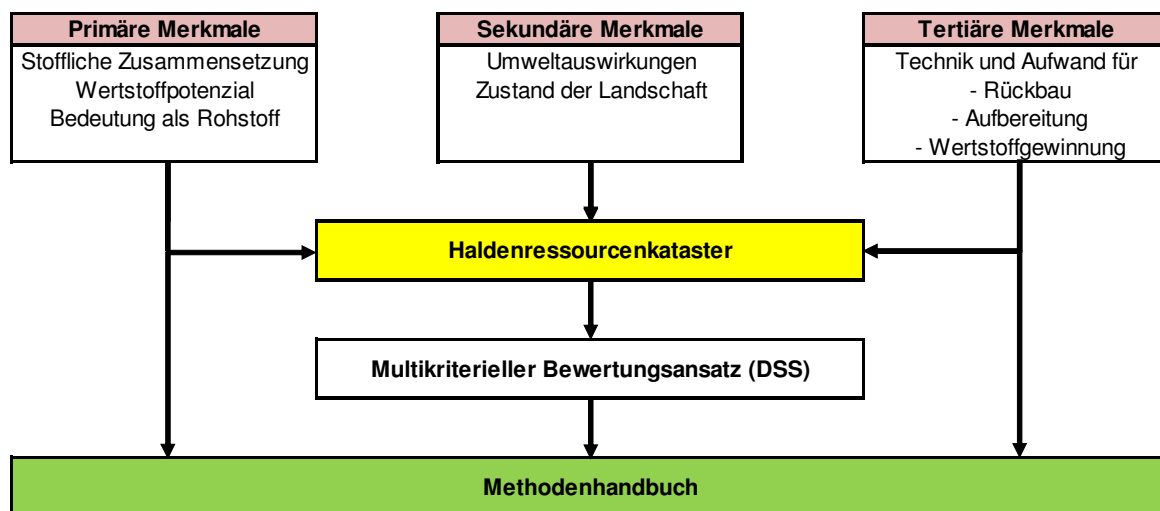


Abbildung 1: Planung des Vorhabens ROBEHA

Das Hauptarbeitspaket, an dem das CUTEC Institut beteiligt war, lag in der Aufbereitung mit zugehörigen Analysen und Betrachtungen („tertiäre Merkmale“). Dabei hat sich das CUTEC Institut (gemeinsam mit weiteren Verbundpartnern) mit folgenden Punkten beschäftigt:

- ▶ Probennahme, Mineral- und Gesteinsdiagnostik
- ▶ Metallhaltige Konzentrate: Entwicklung von Aufbereitungs- und Konditionierungsverfahren zur Herstellung marktfähiger Produkte

- ▶ Vergleichende Ökobilanzierung der Verfahrenstechniken als entwicklungsbegleitender und bestimmender Prozess sowie Gesamtbilanz Sekundärrohstoff vs. Primärrohstoff
- ▶ Entwicklung eines Expertensystems zur Aufbereitung von Rückständen der Metallgewinnung für das Urban Mining

## 1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere

### 1.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Es wurde im Rahmen der Projektbearbeitung auf die bereits vorhandene Infrastruktur des CUTEC Instituts zurückgegriffen.

Schutzrechte Dritter waren von dem Teilprojekt des CUTEC Instituts nach unserem Kenntnisstand nicht betroffen.

### 1.4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informationssysteme und Dokumentationsdienste

Für das Vorhaben waren keine außergewöhnlichen Informationsquellen, wie neue Datenbanken oder spezielle Fachbücher, nötig. Die verwendete Literatur ist unter Punkt 4.13 ab Seite 119 angegeben. Zur Recherche wurden Standardinstrumente wie Internet-, Bibliothekssuchen oder Patentrecherchen verwendet, sowie auf Datenbanken des Landkreises Goslar und des Landesamtes für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) in Niedersachsen zurückgegriffen.

## 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes erfolgte eine Zusammenarbeit mit den folgenden Projektpartnern:

- ▶ Wissenschaftliche Partner:
  - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)
  - RWTH Aachen, Lehr- und Forschungsgebiet Abfallwirtschaft (LFA)
  - Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal (IFAD)
- ▶ KMU-Partner:
  - Dorfner Analysenzentrum und Anlagenplanungsgesellschaft mbH
- ▶ Industriepartner:
  - Xstrata Zink GmbH
  - Aurubis AG
  - PPM Pure Metals GmbH

Die Industriepartner gehören dem Industriebegleitkreis an, durch deren Beratung auch für die Industrie verwertbare Verfahren und Produkte entstehen sollen.

Darüber hinaus wurde das Projekt ROBEHA gemeinsam mit den r<sup>3</sup>-Verbundvorhaben „SMSB – Gewinnung strategischer Metalle und anderer Mineralien aus sächsischen Bergbauhalden“ und „REStrateGIS – Konzeption und Entwicklung eines



Ressourcenkatasters für Hüttenhalden durch Einsatz von Geoinformationstechnologien und Strategieentwicklung zur Wiedergewinnung von Wertstoffen“ im sogenannten „r<sup>3</sup>-Haldencluster“ bearbeitet.

Es wurde mit keinen weiteren Stellen zusammengearbeitet.

## 2 Eingehende Darstellung

### 2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die Arbeitspakete, die im CUTEC bearbeitet wurden haben zum Teil vor- und nachgelagerte Schritte durch andere Projektpartner. Die erzielten Ergebnisse des CUTEC Instituts werden nachfolgend im Einzelnen dargestellt. Hierbei handelt es sich zum größten Teil um Arbeiten, die im Arbeitsplan des Antrags unter 3.2 Aufbereitung aufgeführt sind.

#### 2.1.1 Allgemeine Problemstellung

##### 2.1.1.1 Einführung

Der Begriff des Urban Mining bezeichnet den geordneten Rückbau von anthropogenen Rohstofflagern, wie Gebäuden und Infrastrukturen. Der Unterbegriff des Landfill Mining bezieht sich speziell auf die Nutzung des Rohstoffpotenzials von Deponien, Bergbau- und Hüttenhalden. In Abbildung 2 ist dies grafisch dargestellt.

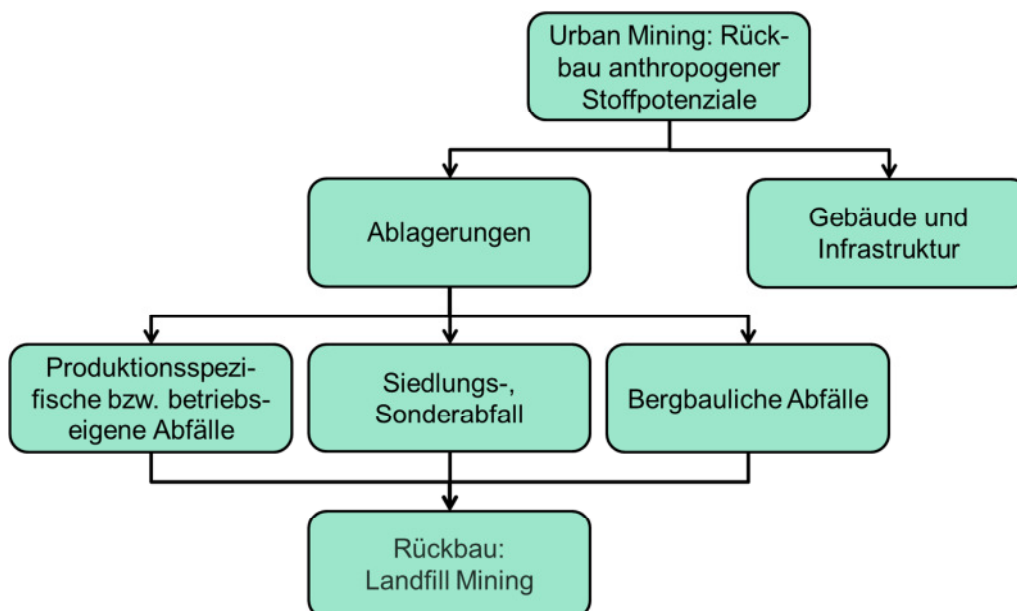


Abbildung 2: Landfill Mining als Kategorie des Urban Mining (nach [1])

Im Zeitraum von 1988 bis 2008 sind Landfill Mining Projekte hauptsächlich zur Gewinnung

von freiem Deponievolumen oder aus Umwelt- beziehungsweise Grundwasserschutzgründen durchgeführt worden. Bemühungen, die deponierten Stoffe zu verwerten, richteten sich bislang hauptsächlich auf kompostierbare Komponenten oder brennbare Fraktionen zur Energiegewinnung. Das Recycling von Eisen- und Nichteisenmetallen war bisher aus wirtschaftlichen Gründen zweitrangig [2].

Durch die derzeitige rohstoffwirtschaftliche Lage werden jedoch auch diese Bestandteile immer interessanter. Das starke Wirtschaftswachstum der Schwellen- und Entwicklungsländer und der damit verknüpfte Rohstoffbedarf bewirken einen Anstieg der Rohstoffpreise. Damit wird ein größerer finanzieller Aufwand für das Gewinnen von Sekundärrohstoffen vertretbar und es kommt zu einer Intensivierung von Urban Mining-Aktivitäten.

Folgende Entwicklungen tragen ebenfalls zu dem steigenden Interesse am Landfill Mining bei:

- ▶ Steigender Bedarf an früher unbedeutenden Elementen (beispielsweise seltenen Erden, Indium, Gallium, Cadmium, Arsen, Tellur und Selen)
- ▶ Neue und effizientere Aufbereitungsverfahren
- ▶ Wertstoffe in Erzen oder beibrechenden Komponenten, die zur Zeit der Erzgewinnung aufgrund des geringen Wertstoffgehaltes oder der Erzart nicht gewonnen wurden [3].

Dieses strategische Interesse wird auch durch ein Förderprogramm des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) „r<sup>3</sup> - Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien“ belegt. In diesem Kontext führt die Prof. Burmeier Ingenieurgesellschaft mbH in Zusammenarbeit mit vier wissenschaftlichen Partnern – darunter der CUTEC-Institut GmbH – das Forschungsprojekt „Nutzung des Rohstoffpotentials von Bergbau- und Hüttenhalden unter Berücksichtigung der Nachhaltigkeit am Beispiel des Westharzes (ROBEHA)“ durch.

Ein weiterer Grund für einen Haldenrückbau können Umweltaspekte sein, wie z.B. im Fall der Harzer Halden die Belastung des Grundwassers durch Sickerwasser und die Verfrachtung fester Schadstoffe durch Erosionsvorgänge. So lassen sich in den Aueböden des Harzvorlandes bis hin zu den Ufersedimenten der Aller und der Weser, aus dem Harz stammende Schwermetalle nachweisen [4] [5] [6]. Die verschiedenen Faktoren, die eine Entscheidung für ein Landfill Mining positiv beeinflussen, sind in Abbildung 3 dargestellt.

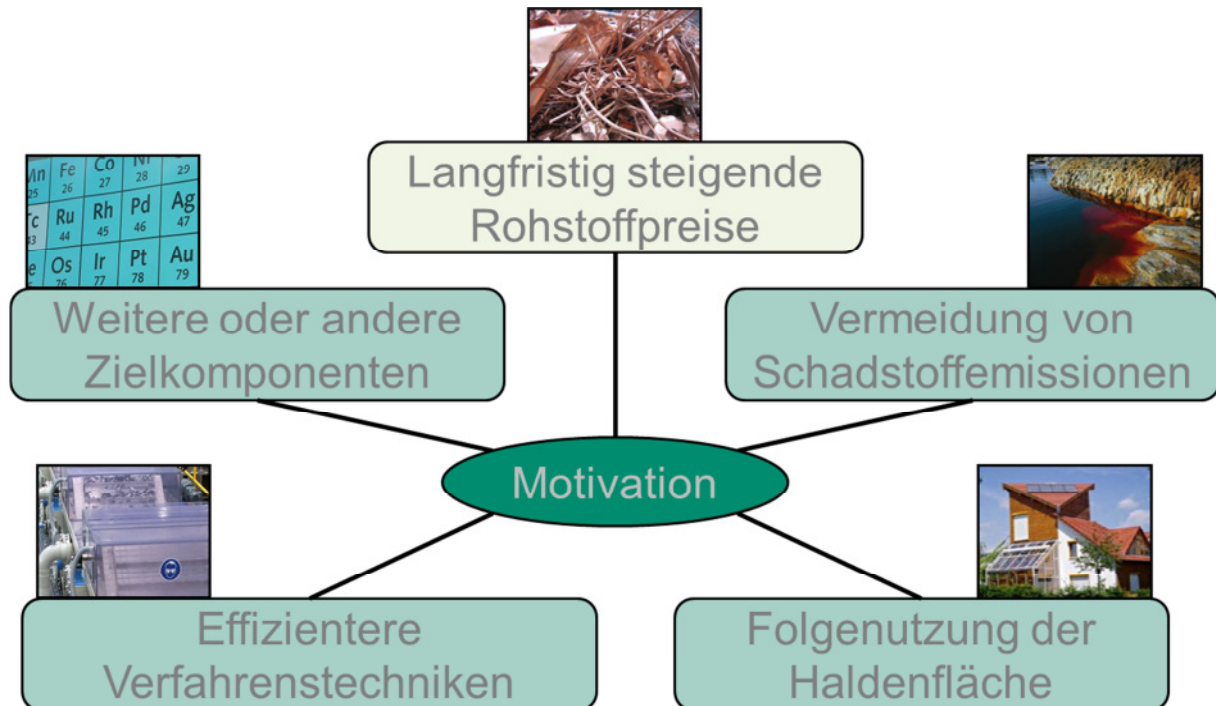


Abbildung 3: Motivation für das Landfill Mining (nach [1])

Für die rohstoffliche Nutzung der Halden ist eine genaue Erfassung der Zusammensetzung und Qualität des Deponats erforderlich. Auch die aus dem Rückbau resultierenden Umweltbelastungen und Veränderungen der Natur- und Kulturlandschaft sind zu berücksichtigen [3] [7].

Die Halden des Westharzes verteilen sich auf 2.000 bis 3.000 Halden, wobei viele kleine Halden mit geringem Volumen darunter sind (vergleiche auch Tabelle 2, Seite 20). Die Halden liegen oft entlang von Flüssen (z.B. Innerste, Oker), die Vorfluter sind, so dass ausgewaschene Schwermetalle auch nach langer Lagerzeit des Haldenmaterials noch bis in Anschlussflüsse wie Aller getragen werden und dort in Sedimenten nachgewiesen werden können.

Die Halden werden, entsprechend ihrer Entstehung, in Bergehalden, Aufbereitungshalden und Verhüttungshalden untergliedert. Berge sind teils taube Gesteine, die mit dem Erz gefördert, aber aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht weiter verarbeitet werden. Die Aufbereitung umfasst die Behandlung der bergbaulichen Rohstoffe, mit dem Ziel der Anreicherung nutzbarer Minerale, der Abreicherung an Störstoffen und eine eventuelle Erzeugung einer erforderlichen Korngrößenverteilung für die Weiterverarbeitung. Verhüttungshalden sind Aufhäufungen von Rückständen der Verhüttung, wie zum Beispiel Schlacke [8].

### 2.1.1.2 Harzer Lagerstätten

Der Stoffbestand der Harzer Lagerstätten ist als vorbereitende Grundlage der späteren Probenahmen von hohem Interesse (AP 1.1). Deshalb sind die geologisch-mineralogischen

Charakteristika untersucht worden.

Die Erzlagerstätten des Harzes lassen sich wie folgt untergliedern:

- ▶ die Blei-Zink-Kupfer-Lagerstätte des Rammelsberges
- ▶ die Gangerzlagerstätten
- ▶ die Harzer Eisenerzlagerstätten [9]

Die Blei-Zink-Kupfer-Lagerstätte des Rammelsberges ist hydrothermal-exhalativ-submarin sulfidischer Genese. Dabei schlugen sich die an Metallionen übersättigten Lösungen syndesimentär in Tiefseetonen nieder und bildeten die zwei linsenförmigen Erzkörper, welche bis zu 40 m mächtig waren und sich, bis zu 500 m in Längsrichtung erstreckten. Der Abbau erzielte circa 28 Mio. t Erz. Das Meliert- beziehungsweise Reicherz ist dicht und massig (Abbildung 4a), das Bändererz besteht aus feinen meist nur wenigen Millimeter mächtigen Erzbändern, die sich scharf vom Tonstein abheben (Abbildung 4b). Das zuletzt um 1980 gewonnene Melierterz wies 12 bis 14 % Zink, 11 bis 14 % Eisen, 5 bis 6 % Blei, 1 % Kupfer, 120 ppm Silber und 1 ppm Gold auf. Die Gehalte von Bändererzen liegen entsprechend niedriger. Außerdem sind als Nebengemengteile bis zu 30 weitere Spurenelemente wie Antimon, Quecksilber, Bismut, Cadmium, Indium und Selen vertreten [10].

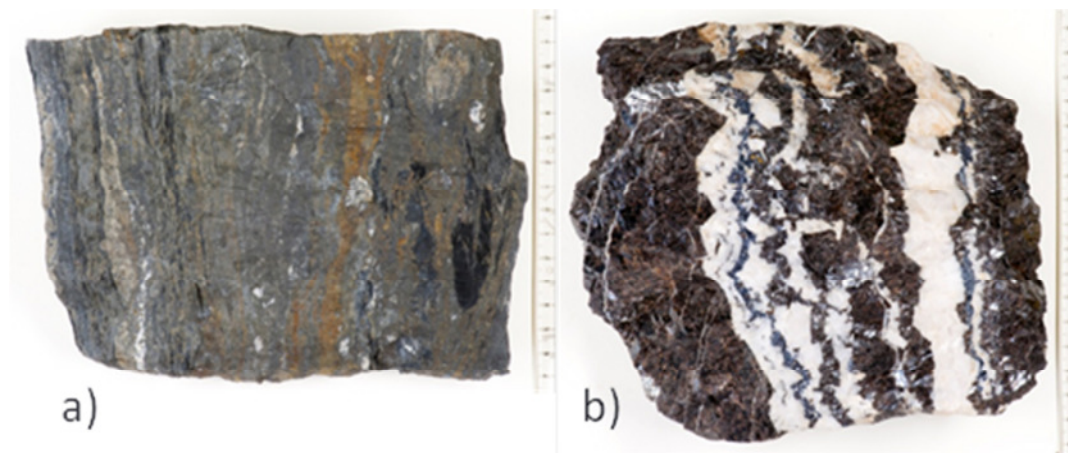


Abbildung 4: Erze der Lagerstätten aus dem Harz: a) Melierterz, b) Bändererz

Die Entstehung der Gangerzlagerstätten begann zum Ende des Faltvorgangs im Oberkarbon. Während der asturischen Phase kam es zu Magmaintrusionen, die den zweiten magmatischen Zyklus charakterisieren. Die Hydrothermen der Magmaintrusionen drangen in Schwächezonen ein, die infolge tektonischer Beanspruchung, in Form von mylonitisiertem Gestein, entstanden. Die übersättigten Lösungen kondensierten und schlugen sich als Vererzungen und Gangart nieder. Die so gebildeten sulfidischen Blei-Zink-Kupfer-Erzgänge streichen bevorzugt hercynisch (in WNW-OSO-Richtung), waren bis zu 80 m mächtig und bis zu mehrere hundert Meter lang. So entstanden allein im Oberharz circa 60 Gänge, die zu 19 Gangzügen zusammengefasst werden [11]. Ein in Bezug auf seinen Stoffbestand

typischer Gang kann beispielsweise zu 40 % aus Kalkspat, 20 % Quarz und 40 % Erzminerale bestehen. Die Erzminerale setzen sich wiederum, bezogen auf den gesamten Mineralbestand, aus 25 % Bleiglanz, 10 % Zinkblende und 5 % Kupferkies zusammen. Sehr seltene Minerale treten nur lokal und häufig fein verwachsen auf. Sie können jedoch vereinzelt auch den Hauptanteil einiger Gangzonen bilden [9].

Die Harzer Eisenerzlagerstätten können wie folgt unterteilt werden:

- ▶ Vulkanogen-sedimentär gebildete, lagerförmige Roteisensteinvorkommen
- ▶ Hydrothermal gebildete, hämatitische Roteisengänge
- ▶ Hydrothermal gebildete, sideritische Spateisengänge [12]

Roteisensteine des Oberharzer Diabaszuges setzen sich unter anderem aus Hämatit, Quarz, Calcit, Chlorit, Pyrit, Impsonit und als Sekundärbildung Goethit zusammen. Kalkhaltige Erze enthalten zwischen 18 und 30 % Eisen, kiesige Erze zwischen 20 und 35 %. Die hydrothermalen Roteisenerzgänge und vulkanogen-sedimentären Roteisensteinlagerstätten zwischen Wieda und Zorge weisen einen Eisengehalt von 22 bis 30 % auf. Am Iberg bei Bad Grund und im Gegental bei Langelsheim stößt man auf Siderit, Goethit, Lepidokrokit, Limonit, Manganit, Psilomelan, Pyrolusit, Wad, Pyrit und Baryt. Der sideritische Spatstein kann über 35 % Eisen und der Braunstein (Limonit) über 50 % Eisen enthalten [12].

In Abbildung 5 sind die Oberharzer Erzgänge im Gesamtkontext des Harzes dargestellt.

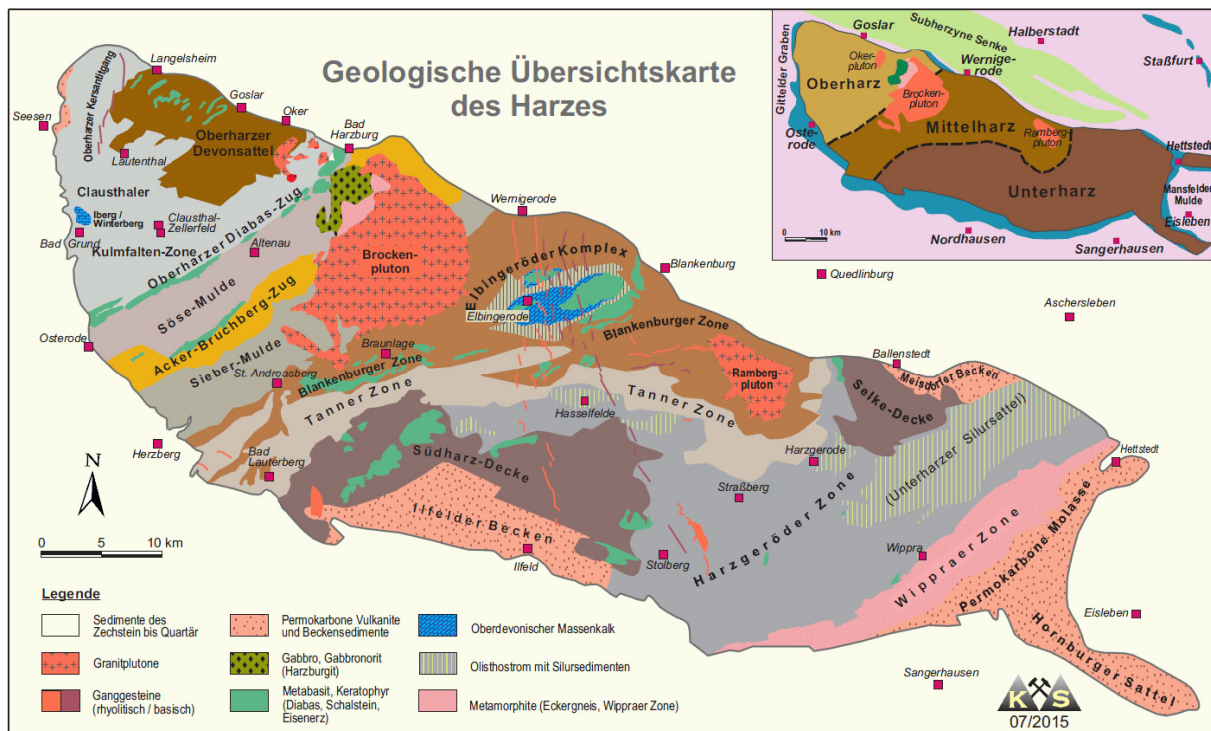


Abbildung 5: Geologische Übersichtskarte des Harzes [13]

### Minerale / Gangarten des Westharz

Hier erfolgt eine Auflistung der im Harz bekannten Minerale. Zusammengetragen wurden die einzelnen Daten in der Dissertation von T. Zeller [9], die einzelnen Quellen sind den Lagerstätten zugeordnet. Der Stoffbestand und das entsprechende Gefüge von Mineralen und Mineralisationen ermöglichen eine zielgerichtete Vorauswahl von Aufbereitungsverfahren aus diesen.

### ***Erzlagerstätte Rammelsberg*** [10] [14] [15] [16]

#### Blei-, Zink-, Kupfersulfide

- Bleiglanz (Galenit) **PbS**
- Kupferkies (Chalkopyrit) **CuFeS<sub>2</sub>**
- Zinkblende (Sphalerit) **(Zn,Fe)S**
- Bournonit **PbCuSbS<sub>3</sub>**

#### Eisensulfide

- Pyrit **FeS<sub>2</sub>**
- Markasit **FeS<sub>2</sub>**
- Magnetkies **FeS**

#### Sonstige

- Arsenkies (Arsenopyrit) **FeAsS**
- Baryt **BaSO<sub>4</sub>**
- Linneit **Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>**
- Wismutglanz **Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**
- Boulangerit **Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>**
- Gudmundit **FeSbS**
- Magnetit **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**
- Vallerit **[(Fe,Cu)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]\*[(Mg,Al)(OH<sub>2</sub>)]**

### ***Oberharzer Erzgänge*** [11] [14] [17] [18] [19]

#### Primäre Erzmineralisation

- Galenit **PbS**
- Chalkopyrit **CuFeS<sub>2</sub>**
- Marakasit **FeS<sub>2</sub>**
- Hämatit **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**
- Tetraedrit **(Cu,Fe)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>**
- Boulangerit **Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>**
- Stephanit **Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>**
- Argenit **AgS**
- Antimonit **Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**
- Arsenopyrit **FeAsS**
- Tiemannit **HgSe**
- Sphalerit **ZnS**
- Pyrit **FeS**
- Magnetopyrit **FeS**
- Bournonit **PbCuSbS<sub>3</sub>**
- Jamesonit **Pb<sub>4</sub>CuSb<sub>6</sub>S<sub>14</sub>**
- Pyragyrit **Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>**
- Polybasit **(Ag,Cu)<sub>16</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>11</sub>**
- Silber, ged. **Ag**
- Colbaltin **CoAsS**
- Clausthalit **PbSe**
- Zinnober **HgS**
- Millerit **NiS**

#### Gangart

- Quarz **SiO<sub>2</sub>**
- Baryt **BaSO<sub>4</sub>**
- Aragonit **CaCO<sub>3</sub>**
- Ankerit **Ca(Fe,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**
- Calcit **CaCO<sub>3</sub>**
- Dolomit **(Ca,Mg)CO<sub>3</sub>**
- Anhydrit **CaSO<sub>4</sub>**
- Siderit **FeCO<sub>3</sub>**
- Coelestin **SrSO<sub>4</sub>**
- Strontianit **SrCO<sub>3</sub>**

Sekundärbildungen

- Brauneisen **FeOOH**
- Azurit **Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>**
- Cuprit **Cu<sub>2</sub>O**
- Tenorit **CuO**
- Anglesit **PbSO<sub>4</sub>**
- Manganoxide **Mn<sub>n</sub>O<sub>n</sub>**
- Kupferindig **CuS**
- Pyromorphit **Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl**
- Kupfer, ged. **Cu**
- Chrysokoll **(Cu,Al)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>\*nH<sub>2</sub>O**
- Malachit **Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>**
- Chalkosin **CuS<sub>2</sub>**
- Bornit **Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>**
- Cerussit **PbCO<sub>3</sub>**

**Andreasberger Revier** [20] [21]Blei-, Zink-, Kupfersulfide

- Bleiglanz (Galenit) **PbS**
- Kupferkies (Chalkopyrit) **CuFeS<sub>2</sub>**
- Bournonit **PbCuSbS<sub>3</sub>**
- Zinkblende (Sphalerit) **ZnS**
- Tetraedrit **(Cu,Fe)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>**

Eisensulfide

- Pyrit **FeS<sub>2</sub>**
- Markasit **FeS<sub>2</sub>**
- Magnetkies **FeS**

Eisen-, Kobalt-, Nickelarsenide und -antimonide

- Arsenkies (Arsenopyrit) **FeAsS**
- Safflorit-Rammelsbergit **NiAs<sub>2</sub>**
- Rotnickelkies **NiAs**
- Gersdorffit **NiAsS**
- Millerit **NiS**
- Löllingit **FeAs<sub>2</sub>**
- Spieskobalt-Chloanthit **CoAs<sub>2</sub>**
- Breithauptit **NiSb**
- Ullmannit **NiSb<sub>5</sub>**

Silbererze

- Dyskrasit **Ag<sub>3</sub>Sb**
- Stephanit **Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>**
- Silberglanz (Argentit) **Ag<sub>2</sub>S**
- Silberkies (Argyropyrit **Ag<sub>2</sub>Fe<sub>7</sub>S<sub>11</sub>**, Sternbergit **AgFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**)
- Pyrargyrit **Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>**
- Polybasit **(Ag,Cu)<sub>16</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>11</sub>**
- Samsonit **Ag<sub>4</sub>MnSb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>**
- Miargyrit **AgSbS<sub>2</sub>**
- Proustit **Ag<sub>3</sub>As**

Selenerze

- Clausthalit **PbSe**
- Tiemannit **HgSe**
- Guanajuatit **Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Sonstige

- Jamesonit **Pb<sub>4</sub>FeSb<sub>6</sub>S<sub>14</sub>**
- Realgar **AsS**
- Boulangerit **Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>**
- Auripigment **As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**
- Antimonit **Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Die Erze der Harzer Reviere wurden zu den entsprechenden Zeiten aufgrund ihrer Gehalte an z.B. Zink, Blei, Silber oder Eisen ausgewählt und für die Zielelemente entsprechend verhüttet. Technologiemetalle wie Indium oder Gallium, die derzeit von Interesse sind, waren

zu der damaligen Zeit nicht bekannt oder technisch uninteressant, so dass deren Gewinnung nicht im Vordergrund stehen konnte. Die Vermutung und Grundlage zu diesem Projekt bestand darin, dass sich diese Metalle noch zu quantifizierenden Anteilen in den bergbaulichen und hüttentechnischen Rückständen befinden. Eine Analyse des mineralischen Stoffbestandes wird durch die Kenntnisse der Harzer Erzgänge in praktischer Weise ergänzt.

### ***Analysen zur Haldenauswahl:***

Am CUTEC Institut befindet sich ein Archiv mit Proben vieler Harzer Halden. Diese Proben bilden eine wertvolle Grundlage um Harzhalden sind auf ihren Gehalt an Wertmineralen zu untersuchen. Dabei spielen neben den hauptsächlich vorkommenden Mineralen für die Blei-, Zink- und Kupfergewinnung die seltener vorkommenden Minerale, die Kobalt, Nickel, Antimon, Indium und Silber enthalten, eine große Rolle. Das Vorkommen einiger Technologiemetalle ist häufig gekoppelt an die früher gewonnenen und verhütteten Buntmetallerze. Mittels feldanalytischer Methoden wurden die Proben untersucht und eine erste Eingrenzung des Probenumfangs vorgenommen. Mit analytischen Methoden wurde im Weiteren genauere Analysen der ausgewählten Proben und damit Halden durchgeführt. Die folgenden Elemente können aus den aufgeführten Erzen gewonnen werden. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um harzspezifische Zusammensetzungen handelt, weltweit können die entsprechenden Metalle natürlich auch anders vorkommen.

#### **Silber:**

Das meiste Silber wird aus Silbererzen gewonnen, die oft zusammen mit Blei-, Kupfer- und Zinkerzen als Sulfide oder Oxide vorkommen.

#### **Indium:**

Die größten Vorkommen von Indium liegen in Zinkerzen, insbesondere Sphalerit.

#### **Nickel:**

Der größte Teil der Nickelproduktion wird aus nickelhaltigen Erzen gewonnen, vor allem aus Garnierit, einem Gemenge aus Népouit (ca. 46 % Ni) und Willemseit (ca. 29 % Ni), und dem Mineral Pentlandit (ca. 34 % Ni). Darüber hinaus werden auch lateritische Nickelerze, Nickelmagnetkies (Verwachsungsaggregat aus Pyrrhotin und Pentlandit) sowie einige weitere Nickelminerale wie Millerit (ca. 64–65 % Ni) und Nickelin (ca. 44 % Ni) als Rohstoffe zur Nickelproduktion abgebaut. Insgesamt sind bisher (Stand: 2010) rund 200 Nickelminerale bekannt, und einige haben noch weit höhere Nickelgehalte als die bereits genannten, kommen jedoch im Gegensatz zu diesen viel seltener vor.

#### **Antimon:**

Dazu zählen gediegenes Antimon (Sb), trigonal, 100 % Sb; Antimonglanz (Antimonit,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), rhombisch, 71 % Sb; Antimonfahlerz (Tetraedit,  $(\text{Cu}_2, \text{Zn}, \text{Fe})_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ ), kubisch, 24 % Sb; Jamesonit ( $4\text{Pb} \cdot \text{FeS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), monoklin, 29 % Sb; Pyrargyrit (Rotgültigerz,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), trigonal, 22 % Sb; Valentinit (Weißspießglanz,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), rhombisch, 83 % Sb; Bindheimit ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), kubisch, 22 % Sb. Das Antimonerz wird auf den Gruben zu Konzentraten



von 40 - 50% angereichert. Bei der wegen der kleinen Lagerstätten vielfach üblichen Handscheidung müssen die Erze 8 % Sb enthalten, bei Anwendung der Flotation geht die Bauwürdigkeitsgrenze bis zu 3 % herab.

### **Cobalt:**

In vielen Mineralen ist Cobalt vertreten, kommt jedoch meist nur in geringen Mengen vor. Das Element ist stets mit Nickel, häufig auch mit Kupfer, Silber, Eisen oder Uran vergesellschaftet. Nickel ist dabei etwa drei- bis viermal so häufig wie Cobalt. Beide Metalle zählen zu den siderophilen Elementen und sind für basische und ultrabasische Magmatite charakteristisch.

Es gibt eine Reihe Cobalterze, in denen sich das Cobalt durch Verwitterung oder andere Prozesse angereichert hat. Die wichtigsten sind: Cobaltit (veraltet *Kobaltglanz*,  $\text{CoAsS}$ ), Linneit und Siegenit (veraltet und irreführend *Kobaltnickelkies*),  $(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$ ), Erythrin (veraltet *Kobaltblüte*), Asbolan (veraltet *Erdkobalt*), Skutterudit (*Speiskobalt*, *Smaltin*,  $\text{CoAs}_3$ ) und Heterogenit ( $\text{CoOOH}$ ).

#### **2.1.1.3 Geschichte der Metallgewinnung**

Der historische Bergbau war im Harz Jahrhunderte lang auf Münzmetalle (Silber und Kupfer) und Werkmetalle (Eisen und Blei) konzentriert. Ein Beispiel für beibehaltende, aber damals nicht als Wertmineral eingestufte, Erze ist der Sphalerit (Zinkblende), der über einen großen Zeitraum auf Halde verstäubt wurde [22]. Erst ab dem 19. Jahrhundert gewann Zink als Korrosionsschutz und Werkstoff an wirtschaftlicher Bedeutung.

Dies und die damals angewendete, aus heutiger Sicht insuffiziente, Aufbereitungstechnik sind Gründe für den heutigen Wertstoffgehalt der Halden. So betrug in der Zeit bis 1825 das Ausbringen von Blei aus Bleiglanz zwischen 70 und 80 %. Um circa 1860 erfolgte, durch die Entwicklung und Anwendung kontinuierlich arbeitender Setzmaschinen und Rundherde, eine Steigerung auf 90 % und um 1923 durch das Flotationsverfahren eine erneute Steigerung auf über 98 % [23].

Auch die Effizienz und Selektivität der Verhüttung hat sich im Laufe der technischen Entwicklung stark gesteigert. So wurden die Erze früher in direkter Umgebung der Tagesöffnung dezentral auf Rennfeuerplätzen oder in kleinen Rennöfen verhüttet. Im 13. und 14. Jahrhundert entstanden große zentrale Hütten nahe den benötigten Energieträgern, Wasserkraft für Blasebälge und Holz beziehungsweise Holzkohle für die Reduktion [24]. Eine weitere Zentralisierung der Weiterverarbeitung und Verhüttung fand in der Neuzeit im Zuge des Einsatzes neuer, komplexer und kostspieliger Verfahrenstechnik statt, weil die Umsetzung dieser Technik nur in großen Anlagen wirtschaftlich möglich war.

#### **2.1.1.4 Stoffliche Ersteinschätzung für das Landfill Mining**

Der Stoffbestand einer Halde und somit die wirtschaftliche Nutzung im Sinne von Urban Mining ist abhängig von dem Haldentyp, der Art und Zusammensetzung der Lagerstätte (Nebengestein, Gangart, Erzmineral) und der, zur Zeit des Abbaus der Lagerstätte verfügbaren, Aufbereitungs- beziehungsweise Verhüttungstechnik.

Berge können, wie bereits erwähnt, aus Nebengestein, Gangart oder auch Erzen bestehen.

Aufbereitungshalden haben eine ähnliche Zusammensetzung wie Bergehalden, nur aufgrund der Abreicherung des Erzminerals eine geringere Wertmetallkonzentration.

Schlacken können als erstarrte Gemische, bestehend aus Silikaten, Oxiden, Sulfiden, Neubildungen und reliktschen Einschlüssen charakterisiert werden. Ihre Textur ist vergleichbar mit glasigen Vulkaniten, die je nach Bildungsbedingungen glasige und kristalline Komponenten aufweisen. Neubildungen sind sekundäre Mineralphasen, die sich bevorzugt an der Schlackenoberfläche bilden können. Reliktische Komponenten sind nicht aufgeschmolzene Einschlüsse, wie Erze, Zuschlagstoffe, Nebengestein oder Fremdkörper, die den Verhüttungsprozess als Durchläufe passiert haben.

Eine erste systematische Erfassung niedersächsischer Halden wurde 1983 im Rahmen eines Forschungsprojektes vom Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung (NLfB) durchgeführt. Nach dieser Erhebung ergeben sich die, in folgender Tabelle 1 dargestellten, Mittelwerte für Wertstoffkonzentrationen in Berge-, Aufbereitungs- und Verhüttungshalden. Für Schlacken aus Nichteisenmetallschmelzen standen 12 Analysen und für Berge- und Aufbereitungshalden 6 Analysen zur Verfügung. Aufgrund der kleinen Datenbasis und der großen Schwankungsbreite der Gehalte sind die Werte lediglich als Orientierung zu verstehen [25].

Tabelle 1: Mittelwerte der Feststoffgehalte von Schlacken und Bergematerial ermittelt aus [25]

Haldentyp	Cu / %	Pb / %	Zn / %
Schlacken aus NE-Schmelzen	3,3	1,5	8,0
Berge aus Bergbau und Aufbereitung	0,2	1,0	2,2

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes des NLfB [25] wurden 308 Halden in Niedersachsen untersucht und in einem Katalog registriert. 236 dieser Halden liegen im Harz. Weitere 14 Harzer Halden wurden 1996 im Rahmen des Forschungsprojektes „Schwermetallhaltige Halden des Harzes“ durch das CUTEC Institut katalogisiert [8]. Als Basis für die Abschätzung des Gefährdungspotentials dieser 250 Harzer Halden war ein Ziel dieses Projektes die Abschätzung des Haldenvolumens. Im Laufe dieser Erhebung wurde festgestellt, dass 92 Halden entweder keinem der oben genannten Haldentypen zugeordnet oder aus technischen Gründen nicht vermessen werden konnten. Einige dieser Halden befinden sich teilweise unter Wasser oder sind überbaut worden. Für die restlichen 158 Halden wurde ein Gesamtvolumen von rund 11 Mio. m<sup>3</sup> abgeschätzt (siehe Tabelle 2). In Abbildung 6 sind die Standorte der Erze und hauptsächlich gewonnenen Elemente im Oberharzer Revier eingezeichnet, die Halden der Metallgewinnung liegen in der Regel nahe diesen Orten.

Im Harz stellen sich die Halden typischerweise wie in Abbildung 7 dar. Die Halden sind teils überwachsen, manche bereits teilweise zurückgebaut (z.B. Schlacke in Straßenbau) oder schlecht zugänglich.

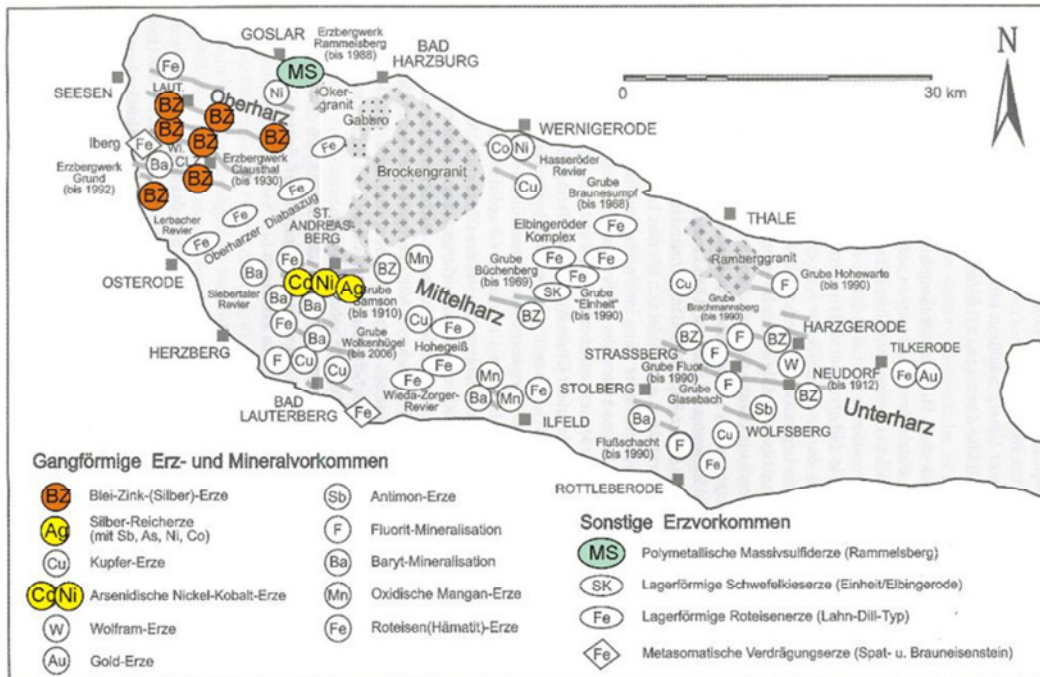


Abbildung 6: Gangförmige Erz- und Mineralvorkommen im Harz. Farblich markiert sind die im Projekt ROBEHA relevanten Standorte (nach [26])

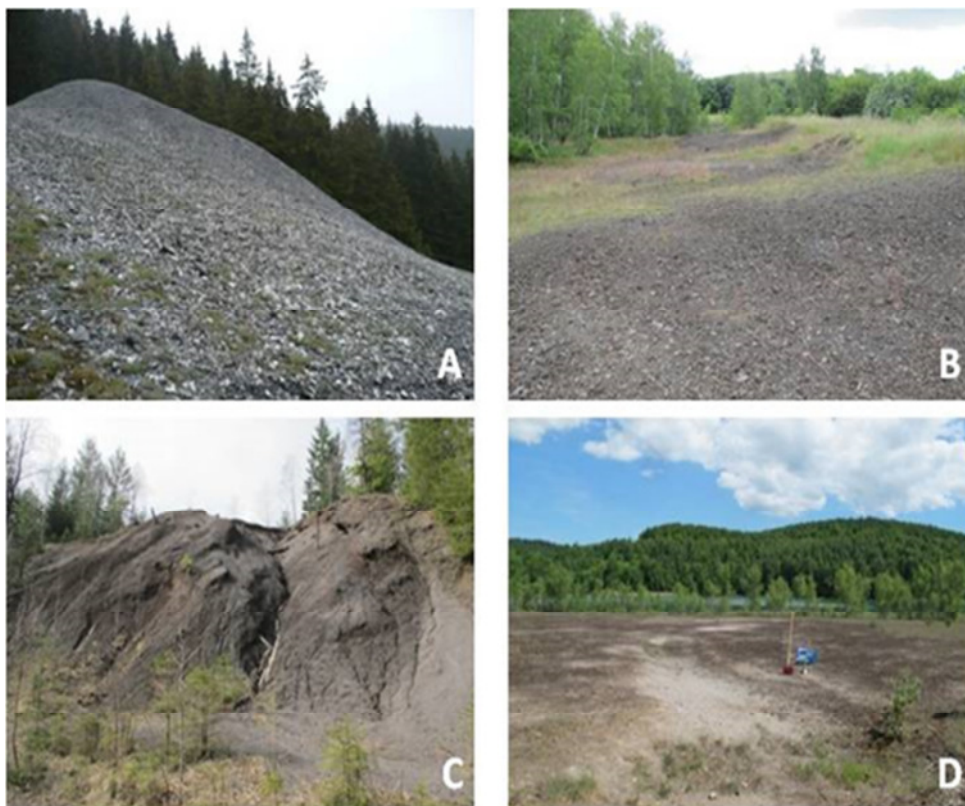


Abbildung 7: Typische Vertreter Harzer Halden: A) Bergehalde, B) Schlackehalde, C) Pochsand, D) Flotationsrückstände

Erläuterung zu Tabelle 2: Art, Anzahl und Volumen bergbaulicher Ablagerungen im Harz [8]

- A Halden aus Aufbereitungsrückständen
- B Halden aus Rückständen bergbaulicher Tätigkeit (Berge)
- V Halden aus Verhüttungsrückständen (Schlacke)
- F Halden aus Rückständen der Flotation

Tabelle 2: Art, Anzahl und Volumen bergbaulicher Ablagerungen im Harz [8]

Haldentyp	Anzahl	Gesamtvolumen / m <sup>3</sup>	Volumenanteil / %
A	1	500.000	5
B	90	3.921.030	37
V	55	1.818.000	17
A + B	3	1.011.000	9
A + F	2	3.369.775	32
B + V	6	57.000	1
A + V + F	1	5.000	0
Σ	158	10.691.805	100

Über 60 % der erfassten Halden haben Volumina von weniger als 5.000 m<sup>3</sup>. 82 % des Gesamtvolumens stammen von den 10 größten Halden, mit einem Volumen von jeweils über 100.000 m<sup>3</sup>.

Unter Zugrundelegung einer konservativ angesetzten Dichte von  $\rho \approx 2 \text{ t/m}^3$  sind durch das geschätzte Haldenvolumen alles in allem rund 22 Mio. t Haldenmaterial erfasst worden.

Für Berge- und Aufbereitungshalden beträgt das geschätzte Volumen laut Tabelle 2 rund 5,4 Mio. m<sup>3</sup>. Auf Basis der angenommenen Dichte und der, in Tabelle 1 gezeigten, groben Abschätzung der durchschnittlichen Metallgehalte, ergibt sich ein Wertstoffpotenzial von 22.000 t Kupfer, 109.000 t Blei und 239.000 t Zink. Auf Basis der Kurse der Londoner Metallbörse (LME [27]) für Kupfer, Blei und Zink zum Zeitpunkt der Antragstellung und einem Euro/Dollar-Kurs von 0,76 (Stand 03.05.2012) entspricht dies einem Wert von rund 682 Mio. €. Aktuell erzielen die gleichen abgeschätzten Tonnagen auf Basis der Londoner Metallbörse für Kupfer, Blei und Zink (1 US\$ = 0,923 EUR, 25.01.2016) nur noch einem Wert von rund 588 Mio. €.

Für die Verhüttungshalden, sowie Mischhalden, die Verhüttungsmaterialien enthalten, beträgt das geschätzte Volumen rund 1,9 Mio. m<sup>3</sup>. Dies entspricht einem, wie oben ermittelten, Wertstoffpotenzial von 132.000 t Kupfer, 60.000 t Blei und 320.000 t Zink. Daraus errechnet sich nach obigen Randbedingungen eine zusätzlicher Geldwert von rund 1,3 Mrd. € für Mai 2012 und 1,08 Mrd. € für Januar 2016.

Die Abschätzungen des Geldwertes der Halden sind mit Vorsicht zu beurteilen, da die Voraussetzungen sind, dass die angenommenen Metall-Gehalte auch richtig sind und das Metall zu 100 % aus dem Haldenmaterial gewonnen werden kann. Die 100 %-ige Gewinnung wird nicht umzusetzen sein. Die Preise pro Tonne Metall beziehen sich auf hochreine Metalle, keine Legierungen oder Vorprodukte. Im Vergleich der Preise zwischen 2012 und 2016 zeigt sich auch der Rückgang der Rohstoffpreise in den letzten Jahren, was zunächst als eher kurzfristiger als langfristiger Trend eingeschätzt wird.

Mit zu betrachten sind die weiteren relevanten Haldenvolumina, welche aufgrund nicht durchführbarer Volumenabschätzung in dieser Rechnung nicht enthalten sind sowie noch nicht als Halden registrierte Ablagerungen. Beispielsweise sollte sich neben jeder Tagesöffnung eine Halde befinden. Diese zwischen 2.000 und 3.000 Halden sollten sich zumeist in der Größenklasse kleiner als 5.000 m<sup>3</sup> bewegen. Auch nicht zu vernachlässigen sind strategische Metalle wie zum Beispiel Indium, welches im Rammelsbergerz zu 20 bis 30 ppm enthalten ist, Germanium und Gallium, die im Sphalerit vorkommen, sowie Kobalt und Nickel. Diese Metalle waren keine Zielkomponenten bei der Metallgewinnung aus Harzer Erzen. Ihre Potenziale sollen in diesem Vorhaben (ROBEHA) bestimmt werden. Ein zusätzliches Wertstoffpotenzial kann in der Aufbereitung des aufgehaldeten Nebengesteins, der Gangart und in den Rückständen gesehen werden. Auch die erworbenen Kenntnisse um die zu entwickelnden Aufbereitungstechniken und deren Prozessketten stellen einen erheblichen Wert dar, der im Zuge des Vorhabens geschaffen wird, da vergleichbare Analytik und Verfahrenstechnik durch Transfer auch an anderen Standorten zum Einsatz kommen können.

### 2.1.2 Probenahme

Für die Probenahmen wurde zunächst aufgrund verschiedener Faktoren eine Vorauswahl getroffen. Eingegangen in die Überlegungen sind u.a.

- ▶ Vermuteter Wertmetallgehalt (Grundlage Untersuchungen in [9], [28] und Probenarchiv CUTEC)
- ▶ Jeder Haldentyp sollte vertreten sein (Aufbereitung, Schlacke, Bergehalde)
- ▶ Haldenvolumen groß genug (für weiterführende Gedanken zur Wirtschaftlichkeit)
- ▶ Freier Zugang bzw. Genehmigungen müssen vorliegen
- ▶ Halde darf möglichst nicht überwachsen sein und sollte offen liegen

Aufgrund der genannten Überlegungen kam es zu mehreren Probenahmen an verschiedenen Haldenkörpern, deren Zeiten und Orte im Folgenden aufgeführt sind.

### 2.1.2.1 Erste Probenahme

Die erste Probenahme wurde durch: C. Poggendorf (BIG), H. Saheli (TU Clausthal), T. Zeller (CUTEC), D. Rammelmair (BGR), Jeannet Meima (BGR), Kerstin Kuhn (BGR) gemeinsam durchgeführt. Insgesamt wurden 5 Objekte befahren; nachfolgend wird aus dem Protokoll der BGR vom 27.09.2012 wörtlich zitiert:

#### 1. Halde oberhalb der ehemaligen Turnhalle (Lautental)

Halden Kataster LK-Goslar: 663204-04/029H

Fläche: 1,63 ha

Tabelle 3: Probenahme Standort 1

Probennummer	Bemerkung	UTM Koordinaten
1 A		N51° 51.755 / E010° 17.043
1 B	(tonige Lagen)	N51° 51.763 / E010° 17.032
1 C		N51° 51.766 / E010° 17.043
1 D		N51° 51.770 / E010° 17.058
1 E		N51° 51.765 / E010° 17.069
1 F		N51° 51.765 / E010° 17.054

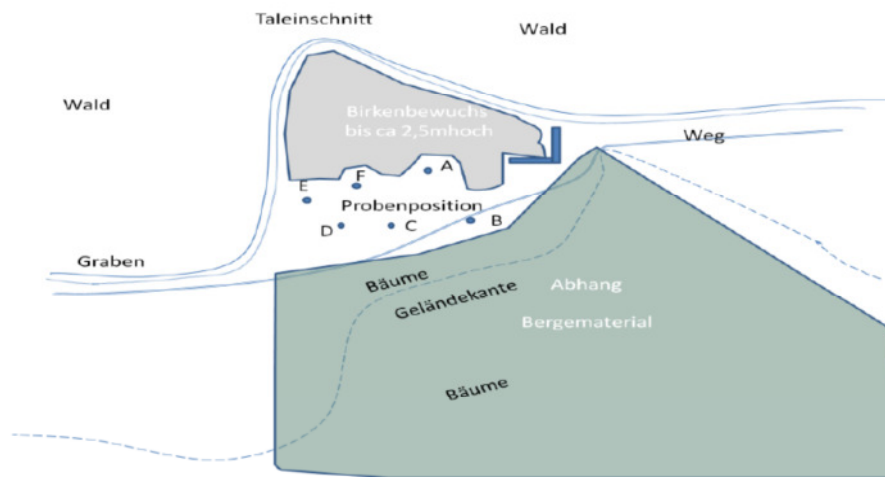


Abbildung 8: Skizze der Probenahmestandorte 1

## 2. Halde Erzaufbereitung Kranichsberg

Halden Kataster LK-Goslar: 663204-04/086A

Fläche: 4,15 ha



*Abbildung 9: Halde Erzaufbereitung Kranichsberg*

Charakteristika:

- stark bewachsen
- einfache Probenahme nur an wenigen unbewachsenen Stellen am Hang möglich gewesen
- großes Korngrößenspektrum
- Halde ungeeignet für weitere Arbeiten

### 3. Flotationshalde am Sparenberg

Halden Kataster LK-Goslar: 663204-04/013Ha; CUTEC-Nr.: 307

Fläche: 4,28 ha großes Haldengelände mit verschiedenen Haldentypen im nordwestlichen Teil: alte Dachschieferhalde, die zu Forstamt Seesen (Revierförsterei Lautental) gehört; im südöstlichen Teil: Flotationshalde (Absatzbecken) dieser Bereich ist eingezäunt und mit Fremdmaterial abgedeckt worden, ca. 30 Jahre alte Nadelwaldbepflanzung, jetziger Eigentümer des Absatzbecken: Rümenapp Gesellschaft für Grundbesitz GmbH, Jerstedter Str. 7, 38685 Langelsheim, es konnten keine Proben genommen werden.



Abbildung 10: Flotationshalde am Sparenberg



#### 4. Sekundärhalden südl. d. Bruchchaussee am Rammelsberg

Halden Kataster LK-Goslar: 663204-01/232H

Kleiner Haldenkomplex am Straßenrand, Fläche: 0,69 ha



Abbildung 11: Sekundärhalde südl. der Bruchchaussee am Rammelsberg

Charakteristika:

- Mit Feldmethoden nicht ermittelbare Materialzusammensetzung
- Korngrößenbeschreibung: Sand-Kiesgemisch
- viele Bruchstücke, z.T. anthropogen
- mit Gruppen von kleineren Bäumen bewachsen, sonst frei.

Tabelle 4: Probenahme Standort 4

Probennummer	Bemerkung	UTM Koordinaten
4 A		N51 ° 53.618 / E010 ° 25.562
4 B		N51 ° 53.622 / E010 ° 25.562
4 C		N51 ° 53.627 / E010 ° 25.540

## 5. Pochsandhalde südwestlich Ottiliae-Schacht

Halden Kataster LK-Goslar:

Ort der Probenahme nicht im Kataster des LK Goslar.



Abbildung 12: Pochsandhalde südwestlich Ottiliae-Schacht

Großteil der Halden begrünt, kaum Haldenmaterial aufgeschlossen.

Im Gebiet der Probenahme kleiner Hang mit gleichkörnigen Pochsanden (Feinkiesgröße) und einigen groben Bruchstücken; in einigen Bereichen grobe Blöcke und Schlackenreste aufliegend.

Tabelle 5: Probenahme Standort 5

Probennummer	Bemerkung	UTM Koordinaten
5 A	Mischung aus hellem und dunklem Material (Gangart/Nebengestein)	N51 ° 48.415 / E010 ° 18.462
5 B	Mischung aus hellem und dunklem Material (Gangart/Nebengestein)	N51 ° 48.412 / E010 ° 18.461
5 C	Mischung aus hellem und dunklem Material (Gangart/Nebengestein)	N51 ° 48.410 / E010 ° 18.470
5 D	größerer Anteil an dunklem Material	N51 ° 48.406 / E010 ° 18.483

Charakteristika:

- alle Proben der ersten Probenahme befinden sich am CUTEC Institut
- von jeder Probe wurden 500 g abgenommen
- der Rest aller Proben einer Halde wird zu einer Gesamtprobe vermischt

- diese Gesamtprobe wird geteilt und ein Teil für RFA Analysen zur BGR geschickt
- von einem anderen Teil werden ICP-MS Analysen in Clausthal am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik, TU Clausthal oder am CUTEC Institut durchgeführt
- Rückstellproben verbleiben im CUTEC Institut

### 2.1.2.2 Zweite Probenahme

Eine zweite Probenahme mit mehreren Projektpartnern fand im November 2014 statt. Proben dieser Probenahme wurden nach Siebung/Klassierung bei der BGR in Hannover im CUTEC Institut durch Eluattests auf Anreicherungen in den einzelnen Siebfraktionen untersucht (Ergebnisse ab Seite 76). Es wurden die Halden Kahnstein (Schlacke) und Ochsenhütte beprobt. Für die Schlackehalde Kahnstein sind in Tabelle 6 die entsprechenden Entnahmewerte aufgeführt. Auffällig sind die stark unterschiedlichen Farben der Proben von KS-5 braun über KS-8 rötlich bis KS-9 schwarz.

Tabelle 6: Zweite Probenahme: Entnahmestellen Schlackehalde Kahnstein (KS)

Proben- bezeichnung	Ort	X- Koordinate / Rechtswert	Y- Koordinate / Hochwert	Tiefe der Probenah- me	Datum Probenah- me
		(m E)	(m N)	(cm)	
KS-5	Schlackehalde Kahnstein	592538	5755136	60	27.11.2014
KS-8	Schlackehalde Kahnstein	592534	5755007	30	27.11.2014
KS-9	Schlackehalde Kahnstein	592694	5755380	20	27.11.2014

### 2.1.2.3 Dritte Probenahme

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden vom CUTEC Institut weitere Proben gewonnen und untersucht (Korngrößenverteilungen, Zusammensetzung, Eluate: vor und nach Aufbereitung/Laugung; Ergebnisse ab Seite 43).

#### A) Frankenscharrnhütte

Pochsand; NlFB-Katalog Nr.: 207;

Rechtswert: 3590100, Hochwert: 5741900

(Lat: 51°48'14,366124"; Lon: 10°18'18,548208")



Abbildung 13: Probenahmestelle A Frankenscharrnhütte

Proben in ca. 20 cm (Probe A1, siehe Abbildung 13) und in ca. 50 cm (Probe A2) Tiefe genommen.

**B) Nördlich der Silberhütte bei Altenau**

Schlacke (+Grauwacke + Schiefer); NLfB-Katalog Nr.: 233;

Rechtswert: 3599200, Hochwert: 5743300

(Lat: 51°48'54,112932"; Lon: 10°26'14,783892")

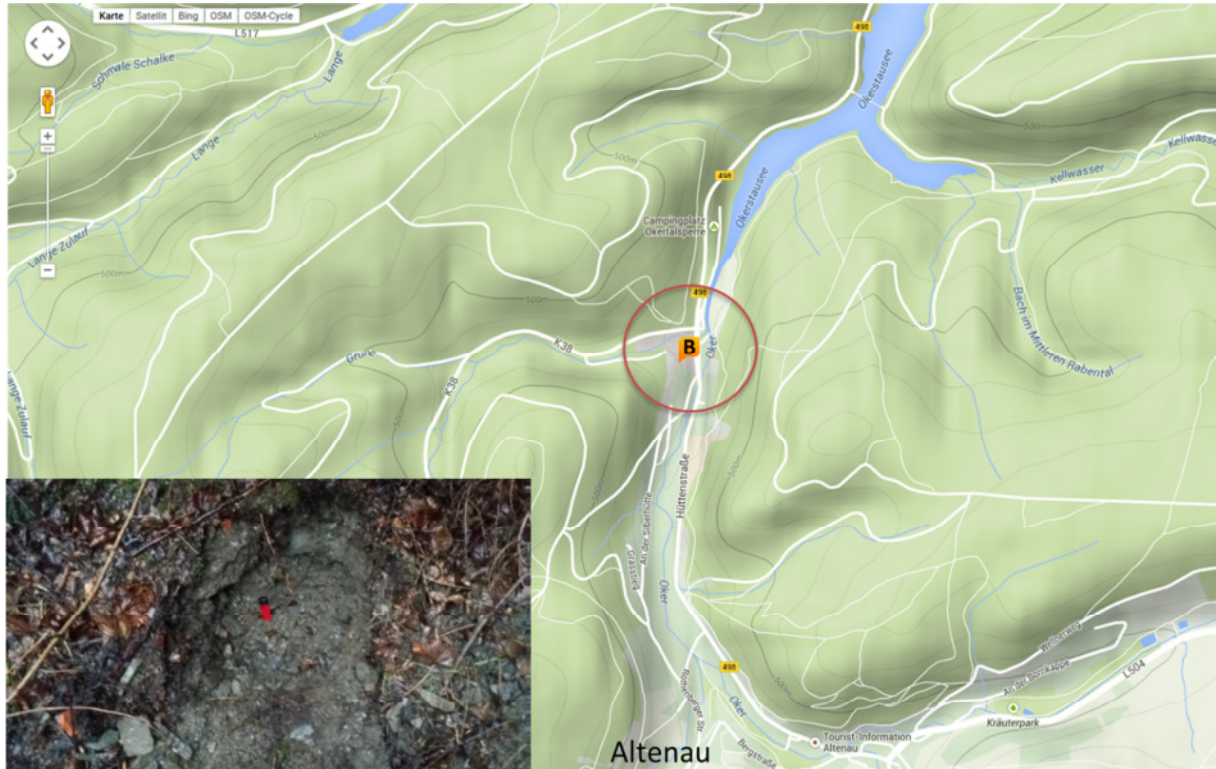


Abbildung 14: Probenahmestelle B Silberhütte

Die Probe wurde an einer Böschung in ca. 50 cm Tiefe genommen.

#### 2.1.2.4 Probenarchiv Harzer Halden am CUTEC Institut

Im CUTEC Institut ist ein umfangreiches Probenarchiv zu Harzer Halden vorhanden. Aus diesem Archiv wurden nach sorgfältiger Auswahl nach Kriterien wie

- Haldenart (Bergematerial, Pochsand, Schlacke)
- Haldenvolumen
- Vermutete Ziel-/Wertmetalle
- Ergänzenden Bestimmungen mit Feldmethoden und petrographischer Gesamtbefund
- Zugänglichkeit der heutigen Halde

als relevant eingeschätzte Proben mittels ICP-OES untersucht und die gesammelten Erkenntnisse in die vorhandene Datenbank eingepflegt. Tabelle 7 (12 teilig) stellt dar für welche Halden Material vorlag, wo sich die Halde befindet bzw. der Probenahmeort, welche Elemente aufgrund der aufbereiteten und verhütteten Erzmineralisationen in der Halde vermutet werden und in der Spalte Analysen für welche Materialien (neue = CUTEC neu) Analysen vorliegen. Zudem werden Angaben zum Bewuchs, Restmengen (falls zwischenzeitlich rückgebaut indem z.B. Schlacken in den Straßenbau gegangen sind) und Eigentumsverhältnissen gemacht, soweit diese bekannt sind.

Zudem wurde eine vorhandene Probe von der Halde Silbernaal (an B242, Kraftzwerg, nahe Clausthal-Zellerfeld) die Korngrößenverteilung untersucht und Mahlversuche mittels Schwingmühle vorgenommen um die Mahlauswirkungen zu bestimmen.

Tabelle 7: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (1 von 12)

Probenbezeichnung	Koordinaten		Details		Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete
	Rechtswert	Hochwert	Ortsbezeichnung	Hochwert						
003 / 01	3602600	5753000	Bleihütte Oker der Preussag AG		Schlacken		Buntmetallergussverfüttung	Nur Leseschlacken, Gebiet bebaut		Pb, Cu, Zn, Sb, As, Bi
004 / 01	3592000	5752800	Im Krähenetal		Schlacken		Rammelsberger Erz	Mengen nicht abschätzbar, Gelände bewachsen		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
005 / 01	3586260	5744320	Am alten Pandelbach nördl. Bad Grund		Schlacken (Cu)		Rammelsberger Erz			
011 / 01	3586200	5745300	Am Pandelbach zw. Pferdekopf und Decherberg		Schlacken und große Roteisensteinstücke	1000 m³				
020 / 02	3601200	5743900	Unterhalb Einmündung des Oberen Rabentals ins Keilwassertal		Schlacken (Cu)			Nur 2 kleine Halden, Menge nicht abschätzbar		
020 / 309 / 01	3601200	5743900	Unterhalb Einmündung des Oberen Rabentals ins Keilwassertal		Schlacken (Cu)			Nur 2 kleine Halden, Menge nicht abschätzbar		
027 / 01	3596900	5745900	Südlich Silberbachkopf		Schlacken (Pb)	L=5m B=2m H=0.5m	Rammelsberger Erz	Reste mittelalterlicher Hütten		
043 / 01	3598820	5745170	An der Mündung des Riesenbachs in den Okerstauee		Schlacken	L=90m B=40m H=2m		Nur noch einzelne Schlackenfunde lassen auf Eisenerzverhütt. schließen		
048 / 01	4407000	5751900	Südlich Bahnhof Eckertal		Schlacken (Cu)					
050 / 01	3587300	5739300	Zwischen dem Großen und dem Kleinen Steintal		Schlacken (Fe+Cu)					
051 / 01	3590000	5739300	Am oberen Innerste Zechenhaus		Schlacken (Pb)					
051 / A / 01	3590000	5739300	Am oberen Innerste Zechenhaus; Hütte tom Noderen Galm		Schlacken (Pb)					
054 / 01	3587500	5737700	Am kleinen Uferbach		Schlacken (Cu)					
058 / 01	3588500	5740700	Am Paulwasser		Schlacken					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
059 / 01	3586900	5741000	Am Eichelbach		Schlacken	L=15m B=10m H=6m; V=900m³	Laubhütter Gangzug	Roteisenstein-Brocken	CUTEC neu: Ag <0,005; Co <0,001; Cu 0,18; Hg <0,005; Mg 5,8; Mn 2,9; Ni 0,03; Pb 4,4; Sb 0,02; Zn 1,4; In 0,13 [mg/g]	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
060 / 01	3586380	5741100	Oberhalb des Eichelbachtals (am Wendeplatz)		Schlacken z.T. angewittert; einige Aschenbrocken	10800 m³		Die Halde liegt neben einer Pinge (ca. 20 m tief) ; stark bewachsen		
060 / 02	3586380	5741100	Oberhalb des Eichelbachtals (am Wendeplatz)		Schlacken z.T. angewittert; einige Aschenbrocken	10800 m³		Die Halde liegt neben einer Pinge (ca. 20 m tief) ; stark bewachsen		
061 / 01	3593500	5737700	Südöstlich Buntenbock an der Quelle des kleinen Limpig		Schlacken					
067 / 01	3602650	5731000	Andreasberg; Abteilung 55 der Oberförsterei Sieber		Schlacken (Cu+Fe)	L=75m B=25m H=2m				
067 / 02	3602650	5731000	Andreasberg; Abteilung 55 der Oberförsterei Sieber		Schlacken (Cu+Fe)	L=75m B=25m H=2m				
068 / 01	3602100	5730550	Beim Forsthaus Königshof		Schlacken					Pb, Zn, Cu, Sb, Ag, Co, Ni, As, Bi, Hg

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (2 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten	Detaills	Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
071 / 01 R	Rechtswert: 3591800 Hochwert: 5729800	Ortsbezeichnung: Großes Steinental zwischen Osterode und Herzberg	Schlacken	L=90m B=25m H=0.5m	Buntmetall- und Eisenerzverhüttung			
073 / 01	Rechtswert: 4405800 Hochwert: 5723600	Ortsbezeichnung: Harzer Werke in Zorge	Schlacken (Fe)	L=30m B=15m H=0.4m	Buntmetall- und Eisenerzverhüttung			
074 / 01	Rechtswert: 4402500 Hochwert: 5720900	Ortsbezeichnung: Zwischen Ottersberg und Burghagen; ehem. Obere Gowischehütte-Hütte zur Toldetut	Schlacken (Fe+Cu)	L=130m B=90m H=2m	Rammelsberger Erz	Die Halde ist örtlich bewachsen; mit Gesteinsstücken gemischt	Cu 1.35%; Zn 12.5%; Pb 1.6%; Ag 0.008%; Au Spuren	
076 / 01	Rechtswert: 3589800 Hochwert: 5754300	Ortsbezeichnung: Zwischen dem Breiten Torvon Goslar und dem Sudmerberg	Schlacken (Fe)		Buntmetallerzverhüttung	Halde material zu Wegebauzwecken genutzt?		
080 / 01 R	Rechtswert: 3600800 Hochwert: 5754400	Ortsbezeichnung: Südlich Schachtrupps Mühle an der Oker	Schlacken (Fe)		Rammelsberger Erz		Cu 0.85 - 1.25%; Zn 9.0 - 18.0%; Pb 0.9 - 2.2%; Fe 28.76 - 32.94%; S 3.57 - 8.9%	
083 / 01	Rechtswert: 3602500 Hochwert: 5755200	Ortsbezeichnung: Südlich Schachtrupps Mühle an der Oker	Schlacken (Pb)		Rammelsberger Erz		Cu 0.85 - 1.25%; Zn 9.0 - 18.0%; Pb 0.9 - 2.2%; Fe 28.76 - 32.94%; S 3.57 - 8.9%	
084 / 01	Rechtswert: 3602500 Hochwert: 5755200	Ortsbezeichnung: Südlich Schachtrupps Mühle an der Oker	Schlacken (Pb)		Rammelsberger Erz			
084 / 02	Rechtswert: 3602500 Hochwert: 5755200	Ortsbezeichnung: Südlich Schachtrupps Mühle an der Oker	Schlacken (Pb)		Rammelsberger Erz			
086 / 01	Rechtswert: 4406900 Hochwert: 5753400	Ortsbezeichnung: Nahe der Eckermühle am Ostrand des Schimmerwaldes; Wiedereöder Hütte Meinersberghütte - an der Mündung des Unteren Auerhahntales ins Innerste-Tal	Schlacken	Unter 10000 t	Buntmetallerzverhüttung		Cu 12.28%; Pb 1.40%; BaO 1.44%	
090 / 01	Rechtswert: 3588300 Hochwert: 5743100	Ortsbezeichnung: Meinersberghütte - an der Mündung des Unteren Auerhahntales ins Innerste-Tal	Schlacken (Fe)	L=30m B=25m H=?	Rammelsberger Erze / Buntmetallerzverhüttung (14. Jhd.)			
090 / A	Rechtswert: 3588300 Hochwert: 5743100	Ortsbezeichnung: Meinersberghütte - an der Mündung des Unteren Auerhahntales ins Innerste-Tal	Schlacken (Fe)	L=30m B=25m H=?	Rammelsberger Erze / Buntmetallerzverhüttung (14. Jhd.)			
095 / 01	Rechtswert: 3588800 Hochwert: 5749300	Ortsbezeichnung: Lautenthaler Hütte im Innerste-Tal	Schlacken (Fe+Cu)		Rammelsberger Erz	Nur Leseschlacken (14. Jhd.)		
098 / 01	Rechtswert: 3587200 Hochwert: 5745700	Ortsbezeichnung: Nahe der Mündung des Hüttschenthal's im Innerste-Tal; Gropenhütte Im Variaytal gegenüber dem Hirschbocksgrund; Hütte "Zum Südekum"	Schlacken (Pb, Cu, Fe)		Rammelsberger Erz; im Innerste-Tal Schlacken (14. Jhd.) vers. Herkunft	Halde material zu Wegebauzwecken genutzt?	CUTEC neu: Ag <0.005; Co <0.001; Cu 0.36; Hg <0.005; Mg 6.7; Mn 2.5; Ni 0.03; Pb 7.7; Sb 0.08; Zn 1.4; In 0.11 [mg/g]	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
099 / 01	Rechtswert: 3592500 Hochwert: 5751300	Ortsbezeichnung: Nahe der Mündung des Hüttschenthal's im Innerste-Tal; Gropenhütte Im Variaytal gegenüber dem Hirschbocksgrund; Hütte "Zum Südekum"	Schlacken (Pb, Cu, Fe)		Buntmetallerzverhüttung / Rammelsberger Erze	Halde mit Bäumen bewachsen	1) Cu 1%; Zn 13.1%; Pb 0.7%; Ag 0.005%; Au Spuren 2) Cu 0.7%; Zn 14.23 %; Pb 2.56%; Au Spuren; CUTEC neu: Ag 0.04; Co <0.001; Cu 9.2; Hg <0.004; Mg 3.5; Mn 11; Ni 0.01; Pb 19; Sb 0.14; Zn 117; In 0.47 [mg/g]	
101 / 01	Rechtswert: 3594500 Hochwert: 5751500	Ortsbezeichnung: Ochsenhütte im Granetal östl vom Grotenberg	Schlacken (Pb)	L=150m B=60m H=4m	Rammelsberger Erz		1) Cu 1%; Zn 13.1%; Pb 0.7%; Ag 0.005%; Au Spuren 2) Cu 0.7%; Zn 14.23 %; Pb 2.56%; Au Spuren; CUTEC neu: Ag 0.04; Co 0.14; Cu 17; Hg <0.004; Mg 3.1; Mn 15; Ni 0.03; Pb 39; Sb 0.40; Zn 149; In 0.44 [mg/g]	
101 / 02	Rechtswert: 3594500 Hochwert: 5751500	Ortsbezeichnung: Ochsenhütte im Granetal östl vom Grotenberg	Schlacken (Pb)	L=150m B=60m H=4m	Rammelsberger Erz			



Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (3 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten		Details		Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
	Rechtswert	Hochwert	Ortsbezeichnung							
102 / 01	3601400	5742200	Im Tischtal bei Altenau; Hütte "Tor Althena"		Schlacken	L=40m B=12m H=?	Buntmetallzerverhüttung	Das Haldenmaterial ist z.T. abgefahren		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
103 / 01	3602000	5745100	An der Mündung der großen Hune in die Kalbe		Schlacken (Cu)	L=50m B=3m H=2m	Rammelsberger Erze		Cu 0.6%; Zn 14%; Pb 1.2%; Fe 21.8%	
103 / 02	3602000	5745100	An der Mündung der großen Hune in die Kalbe		Schlacken (Cu)	L=50m B=3m H=2m	Rammelsberger Erze		Cu 0.6%; Zn 14%; Pb 1.2%; Fe 21.8%	
105 / 01	3596400	5743700	Südl. Oberschulenberg / nördl. des Langtals		Schlacken (Fe)		Rammelsberger Erze	Auf den deutlich Cu-haltigen Schlackenmassen lagert viel Schlutt		
110 / 01	3599500	5747900	Im Tal der großen Bramke		Schlacken (Fe)	L=80m B=24m H=0.4m	Buntmetallzerverhüttung	Auf den deutlich Cu-haltigen Schlackenmassen lagert viel Schlutt		
110 / 02	3599500	5747900	Im Tal der großen Bramke		Schlacken (Fe)	L=80m B=24m H=0.4m	Buntmetallzerverhüttung	Auf den deutlich Cu-haltigen Schlackenmassen lagert viel Schlutt		
111 / 01	3595700	5743400	Im unteren Abschnitt des Großen Mönchstals		Schlacken (Fe)		Rammelsberger Erz			
116 / 01	4399300	5747000	Am Tiefenbach unterhalb des Zusammenflusses von Specken- und Spitzensbach		Schlacken (Cu)	L=75m B=4-5m H=1-1.4m	Buntmetallzerverhüttung	Schlackenmaterial zwischen Gesteinsbruchstücken z.T. als Wegebaumaterial abgefahren		
118 / 01	4398600	5749100	An der Bleiche südl. Bündheim		Schlacken (Fe)		Buntmetallzerverhüttung			
121 / --	3589900	5740900	Im Innerstal unterhalb der Bleiweißfabrik südl. Clausthal		Schlacken		Buntmetallzerverhüttung			
123 / 01	3592700	5738900	Im Buntenbock; Hütte "Obere Galim"		Schlacken		Rammelsberger Erze (14. Jhd)			
126 / 01	3599900	5730800	Einmündung der Großen Kulmke in die Sieber		Schlacken (Fe)		Buntmetallzerverhüttung		Pb 1%; Ag 0.002%; SiO2 36%	
127 / 01	3601200	5724300	Ehemalige Kupferhütte nördl. Lauterberg		Schlacken (Fe o. Cu)		Lauterberger Kupfererzgänge / Buntmetallzerverhüttung	Die Halde gehört z.T. zum Garten der Oberförsterei		
129 / 01	4401100	5728100	Odertaler Sägemühle		Schlacken		Buntmetallzerverhüttung	Reste der Halde sind nur noch an der typ. Haldenflora zu erkennen		
149 / 01	3589400	5733600	Bei Scheerenberg im Sösetal oberhalb Osterode		Schlacken (Fe, Cu)		Eisensteinerz vom Grünsteinzug bei Lerbach / Osterode und vom Iberg	Keine Halde mehr vorhanden; vermutlich für die neue Teerstraße als Unterbau verwendet worden		
153 / 01	3603410	5733200	Mündung des Dreiprodtals ins Siebertal am Eisensteinsberg ("Steinrenner Hütte")		Schlacken	L=10m B=1m H=5m	Eisenerze vom Andreasberg und vom Königsberg (verhüttet 15.-18. Jhd.)	Kleine Halde an einer Straßenkreuzung	CUTEC neu: Ag <0,005; Co <0,001; Cu 0,01; Hg <0,005; Mg 6,1; Mn 1,5; Ni 0,03; Pb 0,04; Sb <0,005; Zn 0,06; in 0,06 [mg/g]	Pb, Zn, Cu, Sb, Ag, Co, Ni, As, Bi, Hg
157 / 01	4405000	5721500	Unterhütte unterhalb Zorge		Schlacken (Fe)		Eisenerzverhüttung	keine nennenswerten Mengen		

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (4 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten		Details		Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
	Rechtswert	Hochwert	Ortsbezeichnung	Details						
198 / 01	3587000	5753500	Gegental; ehemalige Hoffungsstollen		Berge; gelegentlich mit Brauneisenstein + Siderit + Braunem Glaskopf		Bis 20cm große Brauneisenstücke			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
199 / 01	3591900	5754600	Ehemaliger Heimberg-Stollen		Berge; gelegentlich mit Quarz + Calcit + Kupferkies + Pyrit + Brauneisenstein		Heimberg-Dröhneberger-Gangzug			
200 / 01	3592600	5754400	Auf dem Westerberg		Berge; gelegentlich mit Quarz + Calcit + Siderit + Kupferkies + Pyrit + Brauneisenstein		Beste-Hoffnung-Gang?			Pb, Cu, Zn, Sb, As, Bi
201 / 01	3594100	5754300	Auf dem Todberg		Berge; Grauwacke + Kupfererze + Quarz + Calcit enthaltend					Pb, Cu, Zn, Sb, As, Bi
202 / 01	3587250	5745500	Im Hüttschental nordw. Wildemann		Berge; Grauwacke + Schiefer + Hornfels als Hauptbestandteile; gelegentlich auch Zinkblende + Bleiglanz + Pyrit	1 Mio m <sup>3</sup>			CUTEc neu: Ag 0,04; Co <0,001; Cu 0,07; Hg <0,01; Mg 2,1; Mn 7,3; Ni 0,03; Pb 11; Sb 0,03; Zn 0,03; in <0,01 [mg/g]	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
202 / 02	3587250	5745500	Im Hüttschental nordw. Wildemann		Berge; Grauwacke + Schiefer + Hornfels als Hauptbestandteile; gelegentlich auch Zinkblende + Bleiglanz + Pyrit	1 Mio m <sup>3</sup>				Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
204 / 01	3589680	5743960	An der Straße Zellerfeld-Wildemann bis Johanneser Kurhaus		Berge; meist Grauwacke; gelegentlich Bleiglanz + Kupferkies + Limonit	100000 m <sup>3</sup>	Die Halden haben meist keinen Bewuchs			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
206 / 01 + 02	3583400	5742500	Bergwerk Bad Grund; bei den Klärteichen am Westschacht		Feinkörnige Schwimmerge		Die Halden am Klärteich I sind mit Moorboden rektiviert; die Halden am Klärteich II werden zur Vermeidung von Staubverwehungen berieselt		CUTEc neu: Ag <0,004; Co <0,001; Cu 0,04; Hg <0,004; Mg 26; Mn 1,0; Ni 0,03; Pb 0,03; Sb <0,004; Zn 0,19; in <0,01 [mg/g]	
206 / 02	3583400	5742500	Bergwerk Bad Grund; bei den Klärteichen am Westschacht		Feinkörnige Schwimmerge		Die Halden am Klärteich I sind mit Moorboden rektiviert; die Halden am Klärteich II werden zur Vermeidung von Staubverwehungen berieselt		CUTEc neu: Ag <0,005; Co <0,001; Cu 0,05; Hg <0,005; Mg 5,5; Mn 3,0; Ni 0,03; Pb 1,7; Sb 0,04; Zn 0,77; in 0,13 [mg/g]	
208 / 01	3586600	5744200	Ehemaliger Schacht Bärenhöhlerthal / Nähe grüner Platz		Berge; gelegentlich Limonit + Quarz + Kupferkies enthaltend		Zellerfelder Gangzug; westl Abschnitt Halde hin			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (5 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten	Hochwert	Details	Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
214 / 01	3588990	5748610	Maaßener Gaipel; oberhalb Lautenthal	Berge mit relativ viel ZnS + PbS + CuFeS <sub>2</sub>	L=150m B=50m H=2m; V=10000-15000 m <sup>3</sup>				Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
216 / 01	3588910	5748750	Am östl Stollenmundloch der ehemaligen Grube "Güte des Herm"; Lautenthal	Berge; gelegentlich mit ZnS und CuFeS <sub>2</sub>	V=1500-3000m <sup>3</sup>		Menge schwer abschätzbar; Halde ist in Hanglage und sehr stark bewachsen		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
216A / 01	3588910	5748750	Am östl Stollenmundloch der ehemaligen Grube "Güte des Herm"; Lautenthal	Berge; gelegentlich mit ZnS und CuFeS <sub>2</sub>	V=1500-3000m <sup>3</sup>		Halde ist in Hanglage und sehr stark bewachsen		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
218 / 01	3589200	5748500	Am östl Stollenmundloch der ehemaligen Grube "Güte des Herm"; Lautenthal	Berge					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
218 / 02	3589200	5748500	Am östl Stollenmundloch der ehemaligen Grube "Güte des Herm"; Lautenthal	Berge					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
219A / 01	3589550	5748440	Westl der Haupthalde der ehem "Schwarzen Grube"	Berge; noch ZnS und PbS enthaltend					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
220 / ?	3589620	5748260	Am ehemaligen Ostschacht; Lautenthal	Berge; deutlich ZnS und PbS enthaltend	L=100m B=2m? H=6m? V=1200m <sup>3</sup>		Halde direkt am Fahrweg		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
220 / 01	3589620	5748260	Am ehemaligen Ostschacht; Lautenthal	Berge; deutlich ZnS und PbS enthaltend	L=100m B=2m? H=6m? V=1200m <sup>3</sup>		Halde direkt am Fahrweg		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
223 / 02	3588490	5744000	Halde an der ehem. Grube "Ernst August" und unterhalb "Schöne Aussicht"	Berge			Nur noch einzelne Fundstücke auf Wegen; Gelände bebaut		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
224 / 01	3588630	5741880	Östlich des "Kleinen Kreuzbergs"; westl Silbermaai / Medingschacht	Berge mit grobem Material (0-200mm)	L=30m B=30m H=20m V=18000m <sup>3</sup>	Haus Braunschweiger Graben	Rohberge aus dem Jahr 1951		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
225 / 01	3588690	5741960	An der "Kreuzberg Hütte" im Silbermaai-Tal westl Clausthal	Berge und Pochsande	L=200m B=5m H=10m; V=10000m <sup>3</sup>	Haus Braunschweiger Graben und ehem. Nassaufbereitung Silbermaai/Grund		Zn 1%; Pb 2-3%	
225 / A / 01	3588690	5741960	An der "Kreuzberg Hütte" im Silbermaai-Tal westl Clausthal	Berge und Pochsande	L=200m B=5m H=10m; V=10000m <sup>3</sup>	Haus Braunschweiger Graben und ehem. Nassaufbereitung Silbermaai/Grund		Zn 1%; Pb 2-3%	
225 / A / 02	3588690	5741960	An der "Kreuzberg Hütte" im Silbermaai-Tal westl Clausthal	Berge und Pochsande	L=200m B=5m H=10m; V=10000m <sup>3</sup>	Haus Braunschweiger Graben und ehem. Nassaufbereitung Silbermaai/Grund		Zn 1%; Pb 2-3%	
227 / 01	3589280	5741690	Unterhalb der Schlämmeiche vom Medingschacht	Berge / Schlacke (Pb, Cu)		Haus Braunschweiger Graben und Hütte Clausthal	Zuerst Abraum- dann Mülldeponie von Bad Grund; heute rekultiviert		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
228 / 01	3589730	5741700	An der früheren Bahnlinie Goslar-Clausthal nahe der ehem Bleihütte Clausthal	Berge / Schlacke (Pb, Cu)	L=150m B=10m H=15m; V=22000m <sup>3</sup>		Halde ist z. T. mit Nadelwald bewachsen		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (6 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten		Details	Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
	Rechtswert	Hochwert							
229 / 01	3590340	5742320	Ottilliaschacht	Pochsand	V=180000m³	Aus der Aufbereitung der ehemaligen Hütte Clausthal	Es wird Material für Wegebauzwecke abgefahren	Zn 1-2%; Pb 0.5-1%; Cu 0.01-0.02%; Cd 0.05%; Na 0.01% CaO 2.7%; S 0.2% (Mittelwerte aus Preussag Proben); CUTEC neu: Ag <0.01; Co <0.001; Cu 2.3; Hg <0.01; Mg 3.9; Mn 2.5; Ni 0.04; Pb 2.3; Sb 0.02; Zn 0.41; In <0.01 Hg [mg/g]	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
229 / 02	3590340	5742320	Ottilliaschacht	Pochsand	V=180000m³	Aus der Aufbereitung der ehemaligen Hütte Clausthal	Es wird Material für Wegebauzwecke abgefahren	Zn 1-2%; Pb 0.5-1%; Cu 0.01-0.02%; Cd 0.05%; Na 0.01% CaO 2.7%; S 0.2% (Mittelwerte aus Preussag Proben); CUTEC neu: Ag <0.01; Co 0.01; Cu 0.09; Hg <0.01; Mg 4.3; Mn 1.8; Ni 0.04; Pb 4.0; Sb 0.02; Zn 1.6; In <0.01 Hg [mg/g]	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
230 / 01	3590700	5742080	Ottilliaschacht; Mülldeponie	Berge mit Resten von Buntmetallerzen Berge, meist Grauwacke und Tonschiefer; gelegentlich Zinkblende	L=450m B=70m H=30m; V=950000m³		Halden an der Mülldeponie von Clausthal; z.T. mit Laubwald bewachsen		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
231 / 01	3596950	5744920	Eckhalde 500m östl Oberschulenberg; nördl der Landesstraße 517	Berge, meist Grauwacke und Tonschiefer; gelegentlich Zinkblende	V=23000m³		Teilw unübersichtliches Pingengeleände von der Straße gut erreichbar	Cu 0.2-0.4%; Zn 0.6-0.9%; Pb 0.4-1% (n. Preussag)	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
231 A / 01	3596950	5744920	Eckhalde 500m östl Oberschulenberg; nördl der Landesstraße 517	Berge, meist Grauwacke und Tonschiefer; gelegentlich Zinkblende	V=23000m³		Teilw unübersichtliches Pingengeleände von der Straße gut erreichbar	Cu 0.2-0.4%; Zn 0.6-0.9%; Pb 0.4-1% (n. Preussag)	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
231 B / 01	3596950	5744920	Eckhalde 500m östl Oberschulenberg; nördl der Landesstraße 517	Berge, meist Grauwacke und Tonschiefer; gelegentlich Zinkblende	V=23000m³		Teilw unübersichtliches Pingengeleände von der Straße gut erreichbar	Cu 0.2-0.4%; Zn 0.6-0.9%; Pb 0.4-1% (n. Preussag)	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
233 / 01	3599200	5743300	Nördl der Silberhütte bei Altenau	Schacken (Fe) + Grauwacke + Schiefer	V=50000m³				Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
234 / 01	3595750	5745350	Südl Ffestenburg im Bereich des alten Bergbaues im Kindertal in einem alten Steinbruch	Berge, meist Grauwacke und Schiefer; gelegentlich Zinkblende	V=20000m³; Körnung 100mm	Ehemalige Grube "Weißer Schwan" bei Ffestenburg	Die Halden sind teilw. Bewaldet		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
236 / 01	3598000	5751100		Berge; gelegentlich bleiglanzhaltig			Schottermaterial		Pb, Cu, Zn, Sb, As, Bi
240 A / 01	3596600	5749600	Grube "Großfürstin Alexandria"	Nickelblüte + Gersdorffit + Bleiglanz + Kupferkies + Pyrit enthaltend					

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (7 von 12)

243 / 01	3592100	5748300	Hahnenklee-Bockswiese; Hahnenklee Gangzug	Berge; meist nur Gangart; gelegentlich Bleiglanz + Zinkblende + Kupferkies + Pyrit enthaltend					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
244 A / 01	3601600	5745600	Großes Gemkental nahe Okerstausee	Berge; gelegentlich Quarz + Calcit + Bleiglanz + Kupferkies + Zinkblende + Pyrit enthaltend	Ehemalige Grube "König Georg" und "Herzog Carler Stollen"	L=60m B=20m H=1-2m; V=2400m³			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
245 / 01	3597400	5746200	Kupferkroner Schacht östl des Silberbachkopfes	Berge; gelegentlich Quarz + Calcit + Zinkblende enthaltend					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
249 / 01	3593800	5741500	Berge mit wenig ZnS + PbS + Schweferspat + Quarz + Grauwacke	V=100 - 300 m³					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
250 / 01	3593650	5741800	Am Bergfestplatz in Clausthal	Berge mit wenig ZnS + PbS + Quarz + Grauwacke		L=80-100m B=25-30m H=10m; V=20000m³			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
250 / 01	3593650	5741800	Am Bergfestplatz in Clausthal	Berge mit wenig ZnS + PbS + Quarz + Grauwacke		L=80-100m B=25-30m H=10m; V=20000m³			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
253 / 01	3594540	5744680	Am Kieffölzer Teich nahe Festenburg	Berge; gelegentlich Kalkspat und Roteisenstein enthaltend		L=3m B=3m H=2m			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
254 / 01	3600550	5743750	150m vor der Mündung des Keilwasser in den Okerstausee	Berge; gelegentlich Kalkspat und Roteisenstein enthaltend					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
254 / 01 A	3600550	5743750	150m vor der Mündung des Keilwasser in den Okerstausee	Berge; gelegentlich Kalkspat und Roteisenstein enthaltend					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
255 / 01	3598570	5742450	Parkplatz an der Kreuzung "Schwarzes Wasser" und "Grassstieg" (nordw. Altenau)	Berge					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
257 / 01	3598410	5745180	Mittelschulenberg nahe der Mündung des Riesenbaches in den Okerstausee	Berge					Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (8 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten		Details		Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
	Rechtswert	Hochwert	Ortsbezeichnung	Details						
264 / 01	3590980	5737210	Lerbach; östl "Claras Höhe" am Wasserbehälter unterhalb der B241	Berge von Roteisenstein und Diabas	H=1m; V=20-30m³	Ehemalige "Juliuszecher Stollen" und "Weintrauber Tiefer Stollen" (Feld Jakob)			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg	
265 / 01	3590900	5737300	Lerbach; oberhalb der B241 östl Punkt 027	Berge von Roteisenstein und Diabas	L=50m B=15m H=4m; V=3000m³	Ehemalige "Oberer Weintrauber Stollen", "Feld Kranich" und "Blauer Buscher Stollen"		Oberhalb des Weges ist ein Stollenmundloch, dort sind kleine Halden mit Roteisenstein als Hauptbestandteil	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg	
270 / 01	3601500	5730700	Quarzial	Berge; gelegentlich Roteisenstein + Schwespat + Kupfererze enthaltend	L=40m B=8m H=8m; V=2600m³				Pb, Zn, Cu, Sb, Ag, Co, Ni, As, Bi, Hg	
271 / 01	3601150	5731800	Großes Kulmke-Tal	Berge; gelegentlich mit Schwespat + Malachit + Roteisenstein (Cu?)	L=50m B=3m H=12m; V=1800m³			3 kleine bewachsene Halden		
271 / 02	3601150	5731800	Großes Kulmke-Tal	Berge; gelegentlich mit Schwespat + Malachit + Roteisenstein	L=50m B=3m H=12m; V=1800m³			Halden neben dem Stollenmundloch am Messpunkt T 32C		
271 / 03	3601150	5731800	Großes Kulmke-Tal	Berge; gelegentlich mit Schwespat + Malachit + Roteisenstein	L=50m B=3m H=12m; V=1800m³			Halden neben dem Stollenmundloch am Messpunkt T 32C		
272 / 01	3595250	5740060	Am Huttaler Wasserlauf	Berge				Kleine Halde nahe Stollenmundloch und alter Pinge	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg	
272 / A / 01	3595250	5740060	Am Huttaler Wasserlauf	Berge				Kleine Halde nahe Stollenmundloch und alter Pinge	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg	
280 / 01	4402700	5732300	Steinfeld bei Braunlage	Berge und Bauschutt	V=100-300m³			Haldenmaterial z. T. mit frischem Bauschutt überdeckt		
292 / 01	359700	5726700	Ehem. Knollengrube im Hübischental bei Bad Lauterberg	Berge						
294 / 01	3601370	5727750	Schadenbeek-Kopf	Berge; meist Schiefer aber auch Baryt mit Dendriten; relativ oft auch ZnS + Malachit + Kupferkies + Eisenerze	V= über 100000m³	Grube Wolkenhügel und ehem. Schacht "Johanne-Elise"		Mehrer ineinander übergehende Halden unterschiedl. Zusammensetzung	CUTEC neu: Ag <0,01 ; Co 0,01 ; Cu 0,13 ; Hg <0,01 ; Mg 5,9 ; Mn 2,5 ; Ni 0,01 ; Pb 0,04 ; Sb <0,01 ; Zn 0,03 ; In <0,01 [mg/g]	
294 / 02	3601370	5727750	Schadenbeek-Kopf	Berge; meist Schiefer aber auch Baryt mit Dendriten; relativ oft auch ZnS + Malachit + Kupferkies + Eisenerze	V= über 100000m³	Grube Wolkenhügel und ehem. Schacht "Johanne-Elise"		Mehrer ineinander übergehende Halden unterschiedl. Zusammensetzung	CUTEC neu: Ag <0,01 ; Co 0,01 ; Cu 0,06 ; Hg <0,01 ; Mg 9,5 ; Mn 2,4 ; Ni 0,02 ; Pb 0,01 ; Sb <0,01 ; Zn 0,02 ; In <0,01 [mg/g]	

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (9 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten		Details		Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
	Rechtswert	Hochwert	Ortsbezeichnung	Details						
295 / 01	3599530	5726750	Großer Knollen nördl Bad Lauterberg	Berge mit viel Rotenstein und rotem Glaskopf	L=50m B=2m H=5m; V=500m³	Grube Großer Knollen	Halde in unwegsamem Gelände direkt neben Stollenmundloch			
296 / 02	3602160	5727610	Grube Wolkenhügel	Berge; zumeist Barybrocken mit Mangandendriten	L=230m B=2m H=8m?; V=3300m³	Grube Wolkenhügel	Ausbiss des BaSO4-Ganges			
296 / 03	3602160	5727610	Grube Wolkenhügel	Berge; zumeist Barybrocken mit Mangandendriten	L=230m B=2m H=8m?; V=3300m³	Grube Wolkenhügel	Ausbiss des BaSO4-Ganges			
296/401	3602160	5727610	Grube Wolkenhügel	Berge; zumeist Barybrocken mit Mangandendriten	L=230m B=2m H=8m?; V=3300m³	Grube Wolkenhügel	Ausbiss des BaSO4-Ganges			
297 / 01	3601400	5725590	Grube "Hoher Trost"; Lutter nördl Bad Lauterberg	Berge; meist unreiner Baryt; gelegentlich mit Buntmetallerzen	L=60m B=2m H=3m; V=360m³	Grube Hoher Trost				
298 / 01	3600200	5726700	Knollengrube im Tal der Graden Lutter	Rotenstein und rotem Glaskopf	L=40m B=1-2m H=3m; V=300³	Ehemalige Eisenerzgrube Knollengrube				
307 / 01	3588570	5750230	Am Sparenberg	Schlamm der ehemaligen Erzaufbereitung am Kranichberg in Lautenthal (Pb?)	L=200m B=100m H=10m; V=200000m³		Heute Wiese in Privatbesitz; Angaben über Menge und Zusammensetzung der Lagerstätte ist erst nach Bohrungen möglich			
309 / 02	3601200	5749900	Unterhalb Einmündung des Oberen Rabentals ins Keilwassertal	Schlacken (Pb)			Nur 2 kleine Halden, Menge nicht abschätzbar			
326 / 01	3599800	5747600	Im Tal der großen Bramke	Schlacken / Fe	L=80m B=24m H=0.4m	Buntmetallzerverhüttung	Auf den deutlich Cu-haltigen Schlackenmassen lagert viel Schutt			
328 / 01				Schlacken		Eisenerzverhüttung	keine nennenswerten Mengen			
330 / 02	4405200	5720400	Puddelhütte unterhalb Zorge	Berge; gelegentlich mit Brauneisenstein + Siderit + Braunem Glaskopf						Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
333 / 01	3587500	5753700	Gegental; ehemalige Hoffnungsstollen				Bis 20cm große Brauneisenstücke			
335 / 01										Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
336 / 01	3584100	5742100	Bergwerk Bad Grund; bei den Klärteichen am Westschacht	Feinkörnige Schwimmerge			Die Halden am Klärteich I sind mit Moorboden reaktiviert; die Halden am Klärteich II werden zur Vermeidung von Staubverwehungen beriebelt			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
336 / 02	3584300	5742300	Bergwerk Bad Grund; bei den Klärteichen am Westschacht	Feinkörnige Schwimmerge			Die Halden am Klärteich I sind mit Moorboden reaktiviert; die Halden am Klärteich II werden zur Vermeidung von Staubverwehungen beriebelt			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (10 von 12)

Probenbezeichnung	Koordinaten		Details		Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
	Rechtswert	Hochwert	Ortsbezeichnung	Details						
338 / 01	3589600	5745000	Im Spiegeltalgraben entlang des Kurübungsweges Nr. 1 von Wildemann		Berge; Quarz + Karbonate und gelegentlich Kupferkies + Bleiglanz enthaltend			Es handelt sich um eine Kette von 12 mit Gras und Bäumen bewachsenen Halden		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
339 / 01	3589670	5745050	Im Spiegeltalgraben entlang des Kurübungsweges Nr. 1 von Wildemann		Berge; Quarz + Karbonate und gelegentlich Kupferkies + Bleiglanz enthaltend			Es handelt sich um eine Kette von 12 mit Gras und Bäumen bewachsenen Halden		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
340 / 01	3589750	5745050	Im Spiegeltalgraben entlang des Kurübungsweges Nr. 1 von Wildemann		Berge; Quarz + Karbonate und gelegentlich Kupferkies + Bleiglanz enthaltend			Es handelt sich um eine Kette von 12 mit Gras und Bäumen bewachsenen Halden		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
341 / 01	3589850	5745050	Im Spiegeltalgraben entlang des Kurübungsweges Nr. 1 von Wildemann		Berge; Quarz + Karbonate und gelegentlich Kupferkies + Bleiglanz enthaltend			Es handelt sich um eine Kette von 12 mit Gras und Bäumen bewachsenen Halden		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
342 / 01	3589900	5745050	Im Spiegeltalgraben entlang des Kurübungsweges Nr. 1 von Wildemann		Berge; Quarz + Karbonate und gelegentlich Kupferkies + Bleiglanz enthaltend			Es handelt sich um eine Kette von 12 mit Gras und Bäumen bewachsenen Halden		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
343 / 01	3589950	5745050	Im Spiegeltalgraben entlang des Kurübungsweges Nr. 1 von Wildemann		Berge; Quarz + Karbonate und gelegentlich Kupferkies + Bleiglanz enthaltend			Es handelt sich um eine Kette von 12 mit Gras und Bäumen bewachsenen Halden		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
344 / 01	3590000	5745050	Im Spiegeltalgraben entlang des Kurübungsweges Nr. 1 von Wildemann		Berge; Quarz + Karbonate und gelegentlich Kupferkies + Bleiglanz enthaltend			Es handelt sich um eine Kette von 12 mit Gras und Bäumen bewachsenen Halden		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
351 / 01	3591200	5742190	Ottliaeschacht; Mülldeponie		Berge mit Resten von Buntmetallerzen (Pb)	L=450m B=70m H=30m; V=950000m³		Halden an der Mülldeponie von Clausthal; z.T. mit Laubwald bewachsen		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
351 / 02	3591200	5742190	Ottliaeschacht; Mülldeponie		Berge mit Resten von Buntmetallerzen (Pb)	L=450m B=70m H=30m; V=950000m³		Halden an der Mülldeponie von Clausthal; z.T. mit Laubwald bewachsen		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
353 / 01	3595750	5745350	Südl Festenburg im Bereich des alten Bergbaues		Grauwacke und Schiefer; gelegentlich Zinkblende	V=200000m³; Körnung 1-100mm		Die Halden sind teilw. Bewaldet		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg



Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (11 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten	Hochwert	Details	Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
354 / 01	3593150	5746800	Im Bereich Kreuzeck östl Bockswiese; Schächte aus dem 18. Jhd	Berge		Tannhaier Wasserlauf; Schacht im Gelände des ehemaligen "Alten Mannes"	Unübersichtliches und bewaldetes Pingen­gelände		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
355 / 01	3593150	5746800	Im Bereich Kreuzeck östl Bockswiese; Schächte aus dem 18. Jhd	Berge		Tannhaier Wasserlauf; Schacht im Gelände des ehemaligen "Alten Mannes"	Unübersichtliches und bewaldetes Pingen­gelände		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
356 / 01	3593150	5746800	Im Bereich Kreuzeck östl Bockswiese; Schächte aus dem 18. Jhd	Berge		Tannhaier Wasserlauf; Schacht im Gelände des ehemaligen "Alten Mannes"	Unübersichtliches und bewaldetes Pingen­gelände		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
360 / 01	3597300	5751200	Nördl des Herzberges; ehem Grube "Weißer Hirsch"	Berge; meist Sandstein; gelegentlich Bleiglanz + Baryt + Siderit enthaltend				CUTEC neu: Ag 0,01; Co < 0,001; Cu 0,18; Hg < 0,01; Mg 1; Mn 0,36; Ni 0,02; Pb 27; Sb 0,02; Zn 0,90; in < 0,01 [mg/g]	Pb, Cu, Zn, Sb, As, Bi
360 / 02	3597300	5751200	Nördl des Herzberges; ehem Grube "Weißer Hirsch"	Berge; meist Sandstein; gelegentlich Bleiglanz + Baryt + Siderit enthaltend					Pb, Cu, Zn, Sb, As, Bi
361 / 01	3592600	5742500	Stadtgebiet von CLZ	Berge; meist nur taubes Gestein			Gelände durchweg bebaut, nur Schilder deuten auf frühere Schächte und Halden hin		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
367 / 01	3602500	5742000	Ehem Gruben "Silberlilie", "Kaiserkrone", "Englische Krone" und "Altenauer Glück"	Berge; gelegentlich Quarz + Calcit + Bleiglanz + Zinkblende + Kupferkies + Pyrit			Heute Stadtgebiet		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
368 / 01	3593400	5743700	Ehem Schächte und Gruben des Haus Herzberger Gangzuges nordöstl von Clausthal	Berge; gelegentlich Quarz + Dolomit + Siderit + Calcit + Bleiglanz + Kupferkies + Pyrit enthaltend		Haus Herzberger Gangzug			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
369 / 01	3593400	5743400	Ehem Schächte und Gruben des Haus Herzberger Gangzuges nordöstl von Clausthal	Berge; gelegentlich Quarz + Dolomit + Siderit + Calcit + Bleiglanz + Kupferkies + Pyrit enthaltend		Haus Herzberger Gangzug			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
370 / 01	3593800	5743500	Ehem Schächte und Gruben des Haus Herzberger Gangzuges nordöstl von Clausthal	Berge; gelegentlich Quarz + Dolomit + Siderit + Calcit + Bleiglanz + Kupferkies + Pyrit enthaltend		Haus Herzberger Gangzug			Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg

Tabelle: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (12 von 12)

Probenzeichnung	Koordinaten		Details		Inhalt	Volumen	Herkunft des Materials	Anmerkung	vorhandene Analysen	Vermutete Erze
	Rechtswert	Hochwert	Ortsbezeichnung	Hochwert						
380 / 01	3590980	5737210	Lerbach; östl "Claras Höhe" am Wasserbehälter unterhalb der B241		Berge von Roteisenstein und Diabas	H=1m; V=20-30m³	Ehemalige "Juliuszecher Stollen" und "Weintrauber Tiefer Stollen" (Feld Jakob)		CUTEC neu: Ag <0,01; Co <0,001; Cu 0,09; Hg <0,01; Mg 9,5; Mn 0,84; Ni 0,03; Pb 0,08; Sb <0,01; Zn 0,05; In <0,01 [mg/g]	Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
381 / 01	3601500	5730700	Quarztal		Berge; gelegentlich Roteisenstein + Schwerspat + Kupfererze enthaltend	L=40m B=8m H=8m; V=2600m³		3 kleine bewachsene Halden		Pb, Zn, Cu, Sb, Ag, Co, Ni, As, Bi, Hg
381 / 03	3601500	5730700	Quarztal		Berge; gelegentlich Roteisenstein + Schwerspat + Kupfererze enthaltend	L=40m B=8m H=8m; V=2600m³		3 kleine bewachsene Halden		Pb, Zn, Cu, Sb, Ag, Co, Ni, As, Bi, Hg
394 / 01	359700	5726700	Ehem Knollengrube im Hübischental bei Bad Lautenberg		Berge					
395 / 01	359700	5726700	Ehem Knollengrube im Hübischental bei Bad Lautenberg		Berge (Fe)					
396 / 01	3602000	5728170	Schadenbeek-Kopf		Berge; meist Schiefer aber auch Baryt mit Denriten; relativ oft auch ZnS + Malachit + Kupferkies + Eisenerze	V= über 100000m³	Grube Wolkenhügel und ehem. Schacht "Johanne-Elise"	Mehrer ineinander übergehende Halden unterschiedl Zusammensetzung		
403 / 01	3590450	5744250	An der Straße Zellerfeld-Wildemann bis Johanneser Kurhaus		Berge; meist Grauwacke; gelegentlich Bleiglanz + Kupferkies + Limonit	100000 m³		Die Halden haben meist keinen Bewuchs		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg
403 / A / 01	3590450	5744250	An der Straße Zellerfeld-Wildemann bis Johanneser Kurhaus		Berge; meist Grauwacke; gelegentlich Bleiglanz + Kupferkies + Limonit	100000 m³		Die Halden haben meist keinen Bewuchs		Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, Cu, Co, Mn, Hg

## 2.1.3 Charakterisierung

### 2.1.3.1 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilungen der unterschiedlichen Proben wurden sowohl mittels Siebanalyse ermittelt, als auch, falls das Material zu fein für die Trockensiebung wurde, mittels Laserbeugungsmessung mit einem HELOS-System der Firma Sympatec. Die Korngröße stellt einen wichtigen Kennwert dar, der bei Entscheidungen über Deponierbarkeit, Laugbarkeit oder Mahlerfolg helfen kann. Insbesondere ist es wichtig einen Ausgangszustand zu beschreiben, so dass mögliche Veränderungen nachvollzogen werden können.

Nach DIN 18123 [29] wurden die entsprechenden Probenmengen auf den entsprechend vorgeschlagenen Siebböden mit 200 mm Nenndurchmesser (Ausnahme: Siebung Kahnstein Proben vgl. Tabelle 9 ab Seite 49) an zuvor getrocknetem Material maschinell aufgesiebt und die Rückstände auf den jeweiligen Siebböden durch Wägung bestimmt. Einzelne Kennwerte werden in Tabellen aufgeführt, die Summenkurven der Messungen sind grafisch dargestellt wie in DIN ISO 9276-1 [30] vorgeschlagen. Die Bezeichnung bzw. Einteilung der Fraktionen entstammt DIN EN ISO 14688-1 [31] für Geotechnische Erkundung und Untersuchung.

#### 2.1.3.1.1 Messung der Ausgangsverteilung

Die Proben der ersten Probenahme (Material 1, 2, 4 und 5) wurden zunächst mittels Siebturm klassiert und die jeweilige Korngrößenverteilung bestimmt. Bei der Bestimmung der Werte lag der Siebverlust in allen Fällen deutlich unter einem Prozent des Ausgangsmaterials. In Abbildung 15, Abbildung 16, Abbildung 17 und Abbildung 18 ist dies grafisch als Summenkurve dargestellt;

Tabelle 8 enthält die ermittelten Parameter  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  und  $x_{90}$  (10, 50 oder 90 % des Materials sind kleiner als der angegebene Wert) zu diesen Proben, mit der entsprechenden geotechnischen Bezeichnung laut DIN [31].

Die Materialien der ersten Probenahme lassen sich nur schwer untereinander vergleichen, da es sich um Materialien aus sehr unterschiedlicher Herkunft handelt. Es lässt sich festhalten, dass die Materialien 1 und 5 deutlich feiner sind als die Materialien 2 und 5. Mit der trockenen Siebung konnte hier nur bis 0,063 mm sinnvoll gesiebt werden, die Fraktion < 0,063 mm fiel in die Bodenschale des Siebturms und machte außer bei Material 1a mit etwa 10 % für alle Proben weniger als 2 % der gesiebten Gesamtmasse aus. Für die besuchte Probenahmestelle 3 gibt es laut Protokoll (siehe auch Seite 24) keine Proben.

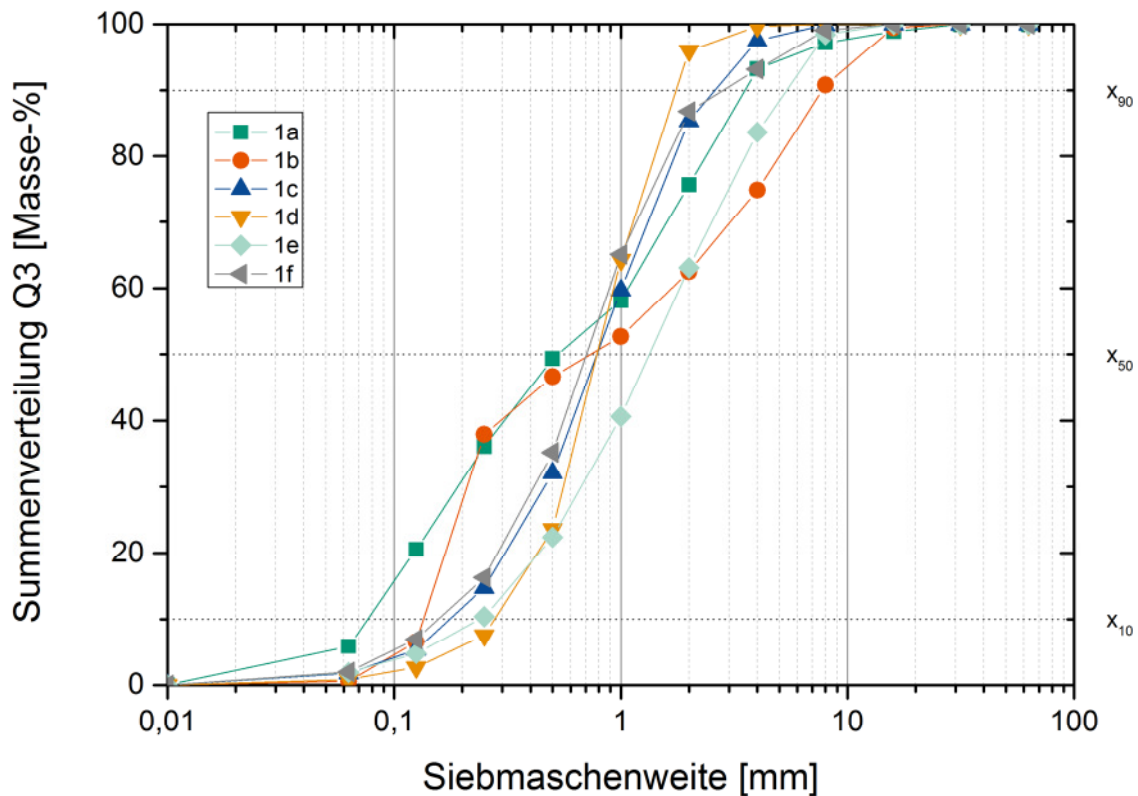


Abbildung 15: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 1, Halde (Turnhalle) Lautental

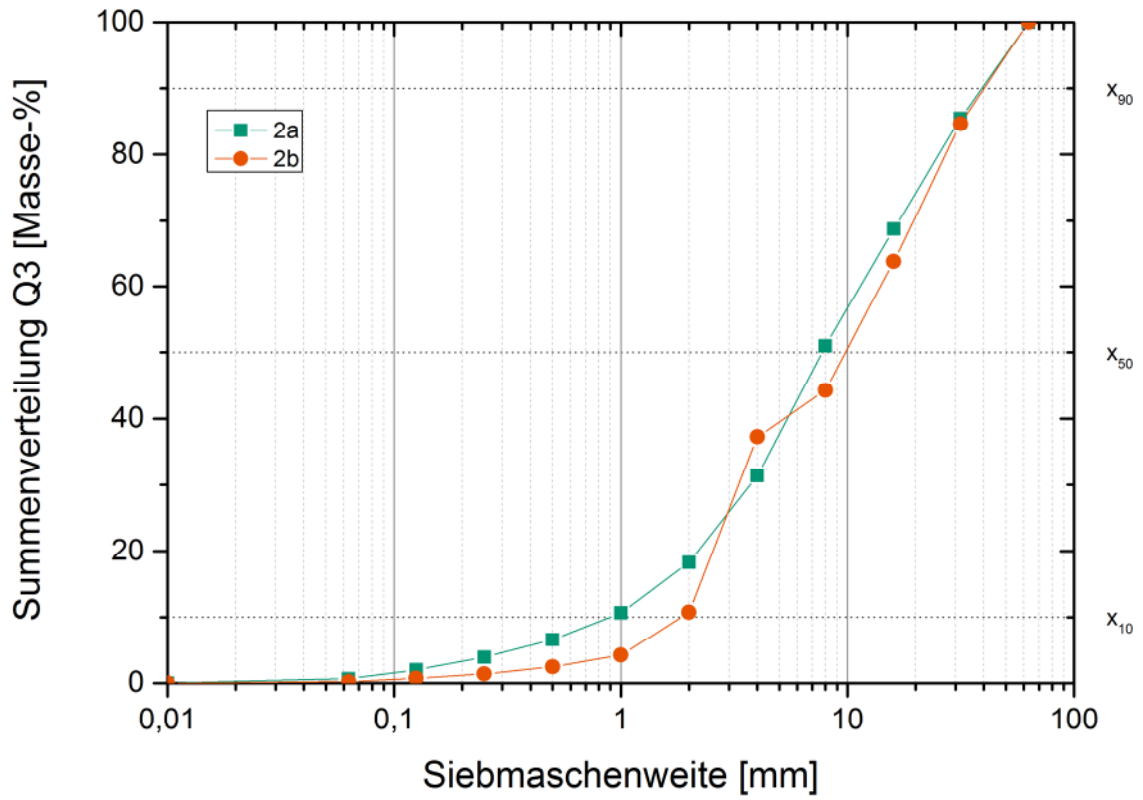


Abbildung 16: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 2, Halde Erzaufbereitung Kranichsberg, erschwerte Probenahme, deshalb nur zwei Stellen.

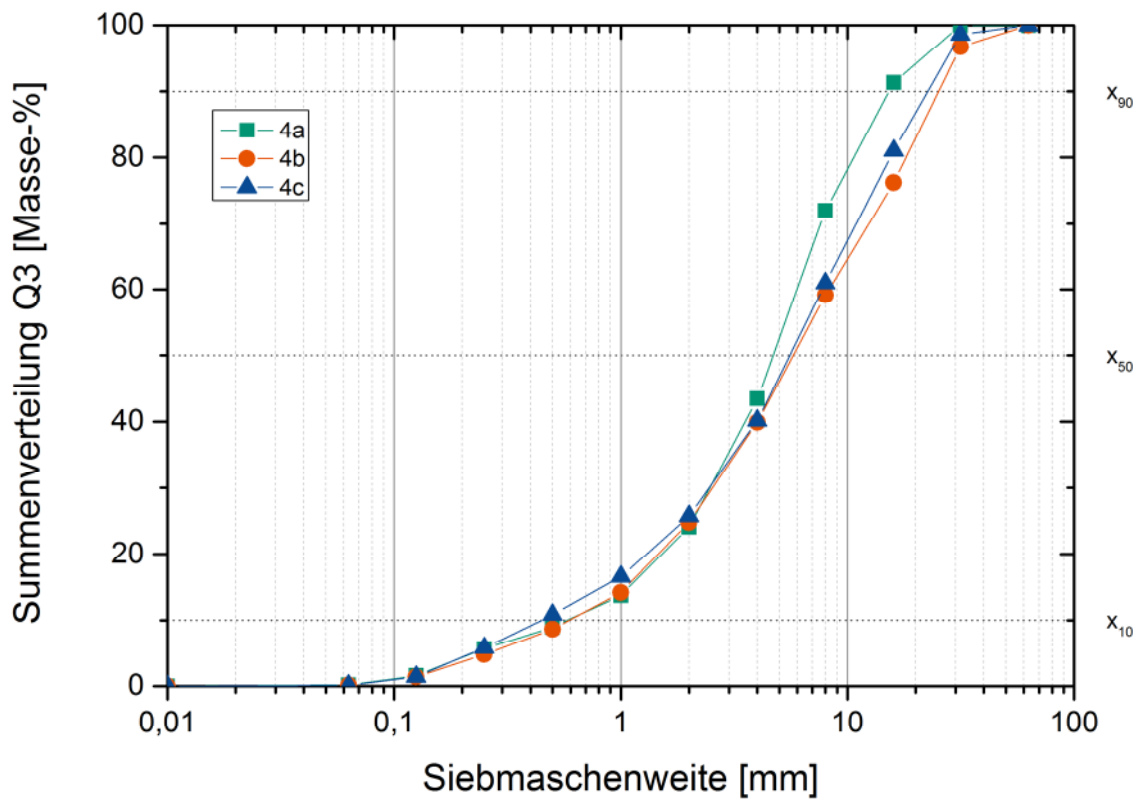


Abbildung 17: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 4, Sekundärhalde südlich Bruchchaussee am Rammelsberg.

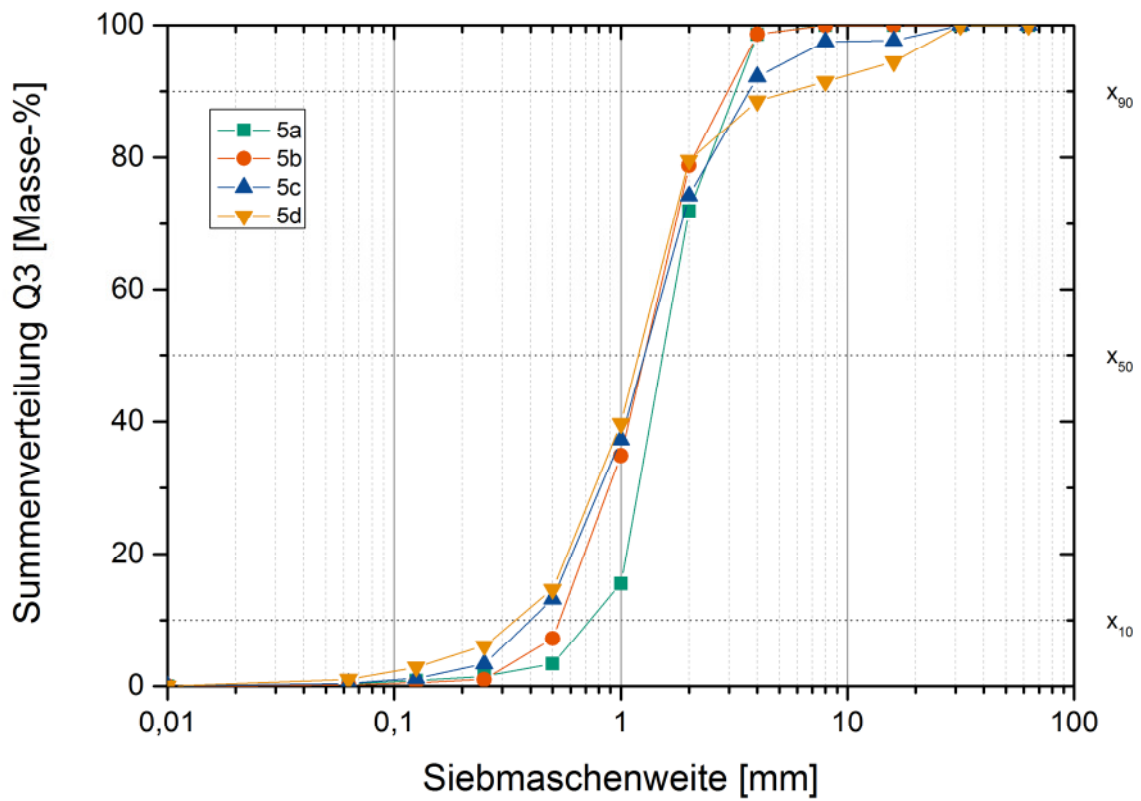


Abbildung 18: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 5, Pochsandhalde südwestlich Otiliae-Schacht.

Tabelle 8: Kennwerte aus Siebung für die Materialien 1, 2, 4 und 5 der ersten Probenahme

Material I	X <sub>10</sub>	Bodenbezeichnung dieser Größe	X <sub>50</sub>	Bodenbezeichnung dieser Größe	X <sub>90</sub>	Bodenbezeichnung dieser Größe
	[mm]		[mm]		[mm]	
1a	0,08	Feinsand	0,54	Mittelsand	3,57	Feinkies
1b	0,13	Feinsand	0,73	Grobsand	7,82	Mittelkies
1c	0,18	Feinsand	0,79	Grobsand	2,61	Feinkies
1d	0,28	Mittelsand	0,79	Grobsand	1,76	Grobsand
1e	0,24	Mittelsand	1,35	Grobsand	5,42	Feinkies
1f	0,16	Feinsand	0,70	Grobsand	2,89	Feinkies
2a	0,89	Grobsand	7,73	Mittelkies	39,9 6	Grobkies
2b	1,89	Grobsand	9,75	Mittelkies	39,9 6	Grobkies
4a	0,59	Mittelsand	4,66	Feinkies	15,2 5	Mittelkies
4b	0,59	Mittelsand	5,75	Feinkies	25,0 6	Grobkies
4c	0,44	Mittelsand	5,46	Feinkies	22,5 7	Grobkies
5a	0,74	Grobsand	1,53	Grobsand	3,20	Feinkies
5b	0,54	Mittelsand	1,27	Grobsand	2,96	Feinkies
5c	0,39	Mittelsand	1,27	Grobsand	3,65	Feinkies
5d	0,34	Mittelsand	1,2	Grobsand	5,84	Feinkies



Das Probenmaterial der zweiten großen Probenahme wurde an der BGR in Hannover durch Siebung klassiert und die entsprechenden Mengen bestimmt. Tabelle 9 enthält die dort ermittelten Werte, die für die Auswertung der folgenden Eluatversuche relevant sind. Zu beachten ist, dass es sich um eine Trockensiebung gehandelt hat und Feinanteile in alle Fraktionen durch Anhaftung noch enthalten sind. In Abbildung 19 ist die genannte Tabelle noch einmal grafisch dargestellt.

Tabelle 9: Siebfraktionen Schlackehalde Kahnstein [Herkunft: BGR Hannover]

Probe	Kahnstein 5 (KS-5)		Kahnstein 8 (KS-8)		Kahnstein 9 (KS-9)	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
Siebfraktion ungewaschen						
63-20mm	17595,8	50,9	17233,0	80,5	8163,2	47,3
20-6,3mm	6057,2	17,5	133,1	0,6	3651,5	21,1
6,3-2,0mm	4710,4	13,6	1262,2	5,9	1972,9	11,4
2,0-0,63mm	2301,9	6,7	596,4	2,8	1023,7	5,9
0,63-0,2mm	1638,1	4,7	805,3	3,8	880,4	5,1
0,2-0,063mm	1337,9	3,9	718,4	3,4	926,0	5,4
<0,063mm	901,7	2,6	665,8	3,1	654,1	3,8
<b>Summe</b>	<b>34543,0</b>	<b>100,0</b>	<b>21414,2</b>	<b>100,0</b>	<b>17271,8</b>	<b>100,0</b>

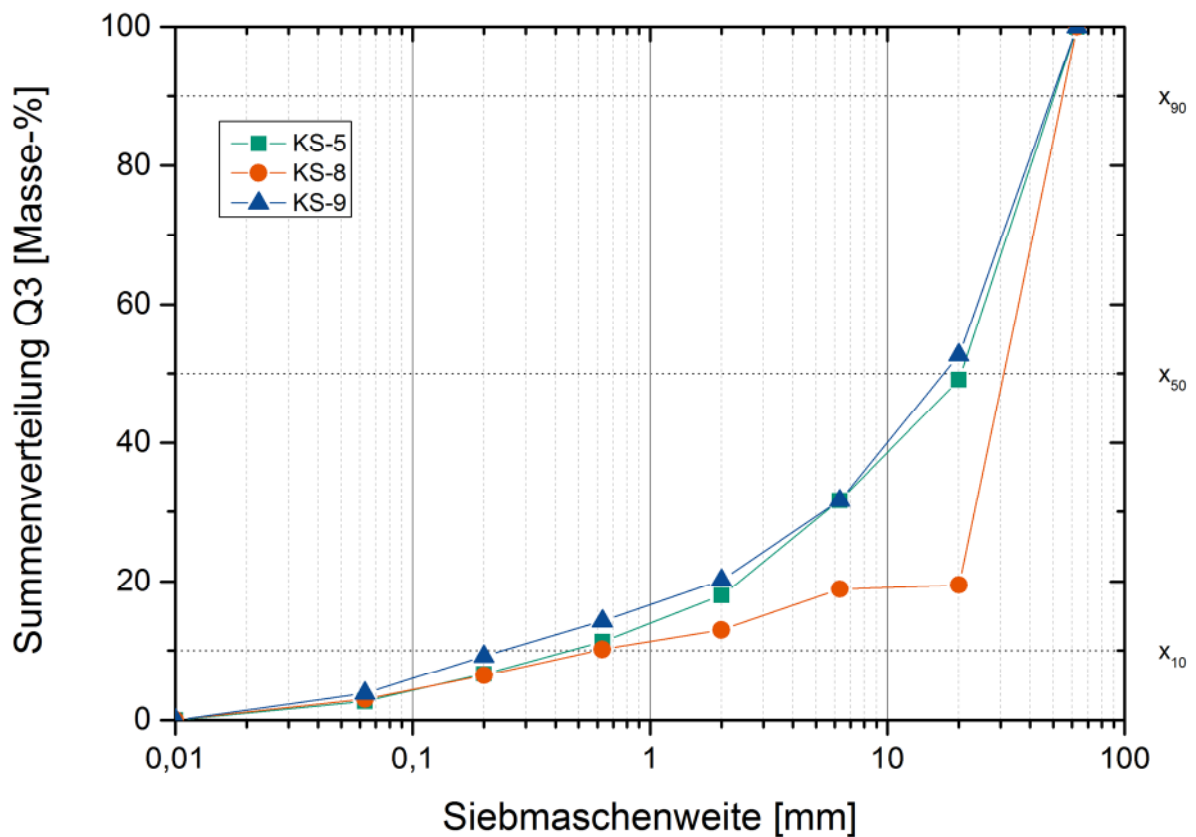


Abbildung 19: Korngrößenverteilung der zweiten Probenahme Schlacke Kahnstein (nach Daten BGR Hannover)

Für die Kahnsteinproben lässt sich allgemein sagen, dass die Siebung sehr ähnliche Korngrößenverteilungen gezeigt hat. Einzig für die Probe KS-8 ist das Material gröber (vergleichsweise viel Material über 20 mm). Dies zeigen auch die üblichen Kennwerte in Tabelle 10.

Tabelle 10: Kennwerte aus Siebung für Material Kahnstein (KS) der zweiten Probenahme

Material	$x_{10}$	Bodenbezeichnung dieser Größe	$x_{50}$	Bodenbezeichnung dieser Größe	$x_{90}$	Bodenbezeichnung dieser Größe
	[mm]		[mm]		[mm]	
KS-5	0,46	Mittelsand	20,9 1	Grobkies	49,9 6	Grobkies
KS-8	0,63	Mittelsand	30,9 5	Grobkies	54,0 4	Grobkies
KS-9	0,24	Mittelsand	17,4 1	Mittelkies	49,9 6	Grobkies

Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen die Korngrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien der dritten Probenahme an den Halden Frankenscharnhütte und Silberhütte.

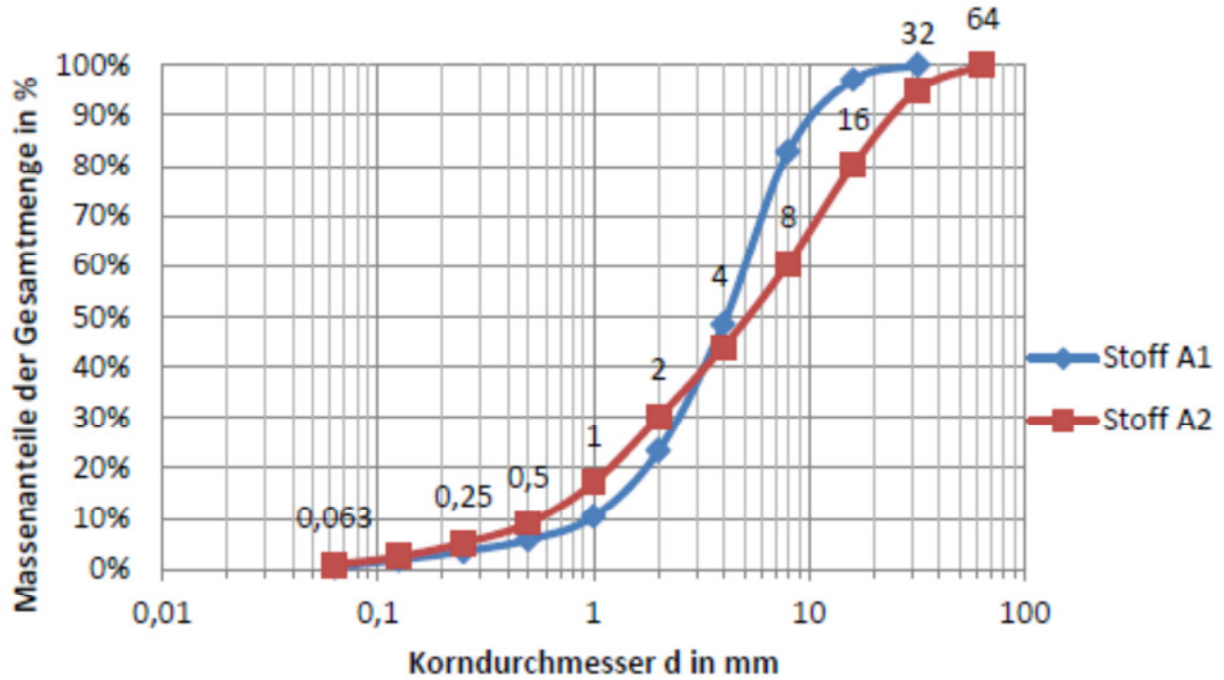


Abbildung 20: Korngrößenverteilung durch Siebung an Probe A) Frankenscharnhütte

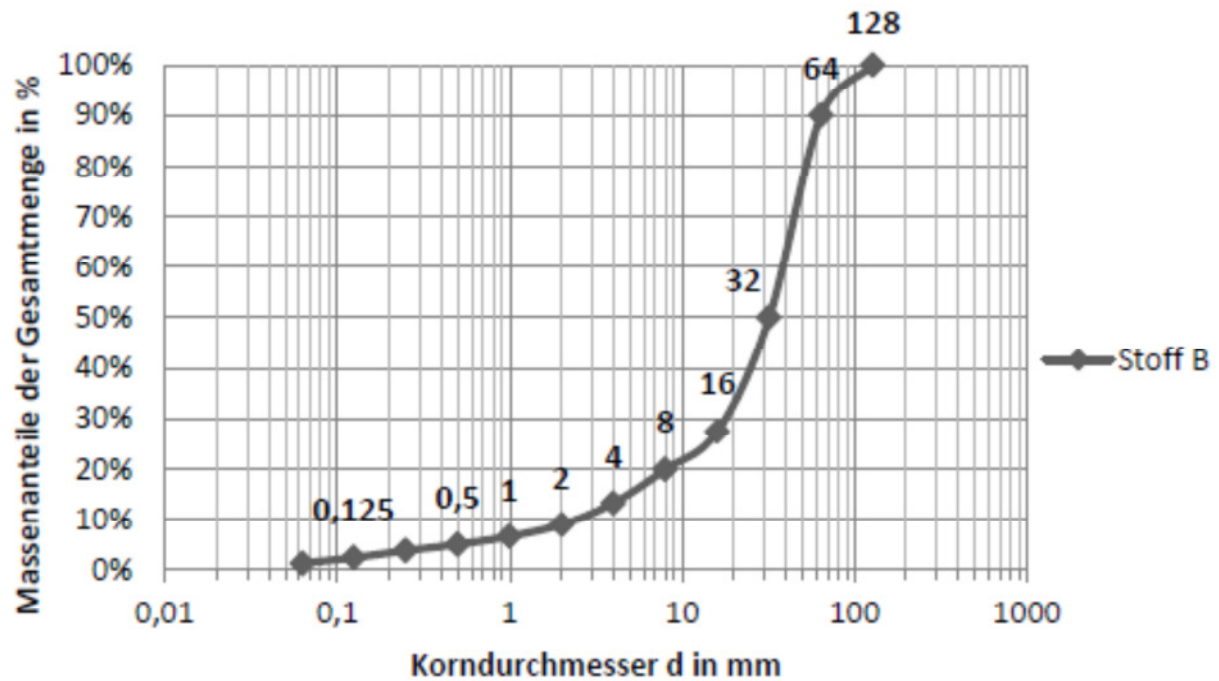


Abbildung 21: Korngrößenverteilung an Probe B) Silberhütte

### 2.1.3.1.2 *Beinflussung der Korngrößenverteilung durch Schwingmahlung*

Ein Material aus dem Probenarchiv des CUTEC Instituts wurde auf herkömmliche Weise gesiebt ( $Q_3$ -Verteilung Abbildung 24) und weitergehende Versuche unternommen. Der Einfluss der Schwingmahlung auf die Korngrößenverteilung sollte bestimmt werden.

Das Haldenmaterial liegt, bedingt durch Alter und der exogenen Dynamik, häufig alteriert vor. Somit ist es möglicherweise schwierig mit den bekannten und auch auf dieses Material schon angewendeten Verfahrenstechniken und z.B. Flotationschemikalien erfolgreich eine Aufkonzentration zu erzielen. Ein neuer Verfahrensansatz für diese Materialien wäre die hydrometallurgische Laugung, die eventuell ebenfalls einer Materialaufbereitung bedarf, um das Laugungsmittel mit größtmöglicher Oberfläche des Materials in Kontakt zu bringen.

Ein weiterer Vorteil einer Mahlung liegt in der Durchmischung und Homogenisierung der verwendeten Proben. Inhomogenitäten in einem Haldenkörper würden durch diesen Verfahrensschritt ausgeglichen.

Durch die Mahlung sollten zweierlei Fragen überprüft werden:

- 1) Lassen sich die Strukturen der Körner erfolgreich aufbrechen?
- 2) Welchen Aufwand bedarf es das Material für einen Laugungsschritt in einem hydrometallurgischen Verfahren vorzubereiten?

Die auf diesen Fragen basierenden durchgeführten Untersuchungen finden sich im Folgenden sowie in Abschnitt 2.1.4.2 ab Seite 76.

Probenmaterial: Pochsand, Silbernaal, 7a und 7b (vergl. auch Abbildung 24)

Aufbereitung: je 200 g Probe wurden für 2,5 bzw. 5, 10 und 20 Sekunden in der Scheibenschwingmühle gemahlen

Messung Korngröße: Helos Korngrößenmessgerät der Fa. Sympatec mit Suspensionszelle. 2 Bechergläser mit je 100 ml Wasser + 5 ml  $Na_3PO_3S$  wurden mit je ca  $\frac{1}{2}$  Probenlöffel Probenmaterial versetzt, umgerührt und mindestens 20 Sekunden im Ultraschallbad suspendiert. Jedes Material (insgesamt also 8 Proben) wurde 4-fach gemessen.

Ergebnisse: (Schütt)Dichte

Die Schüttdichte des Materials nimmt deutlich sichtbar mit zunehmender Mahldauer ab. In den Übersichtsbildern (Probe 7a: Abbildung 22, Probe 7b: Abbildung 23) zeigt sich dies deutlich. Jeweils die gesamte gemahlene Menge (200 g) befindet sich in den Gläsern, von links nach rechts nimmt die Mahldauer zu und zum Vergleich sind ganz links 200 g des Ausgangsmaterials abgefüllt worden.



Abbildung 22: Probe 7a: Pochsand, Silbernaal. Von links nach rechts: ungemahlen; 2,5s; 5s; 10s; 20s gemahlen mit Scheibenschwingmühle.



Abbildung 23: Probe 7b: Pochsand, Silbernaal. Von links nach rechts: ungemahlen; 2,5s; 5s; 10s; 20s gemahlen mit Scheibenschwingmühle.

### Ergebnisse: Korngrößen

Das Ausgangsmaterial wurde mittels Siebturm zuvor analysiert. Abbildung 24 zeigt das Ergebnis.

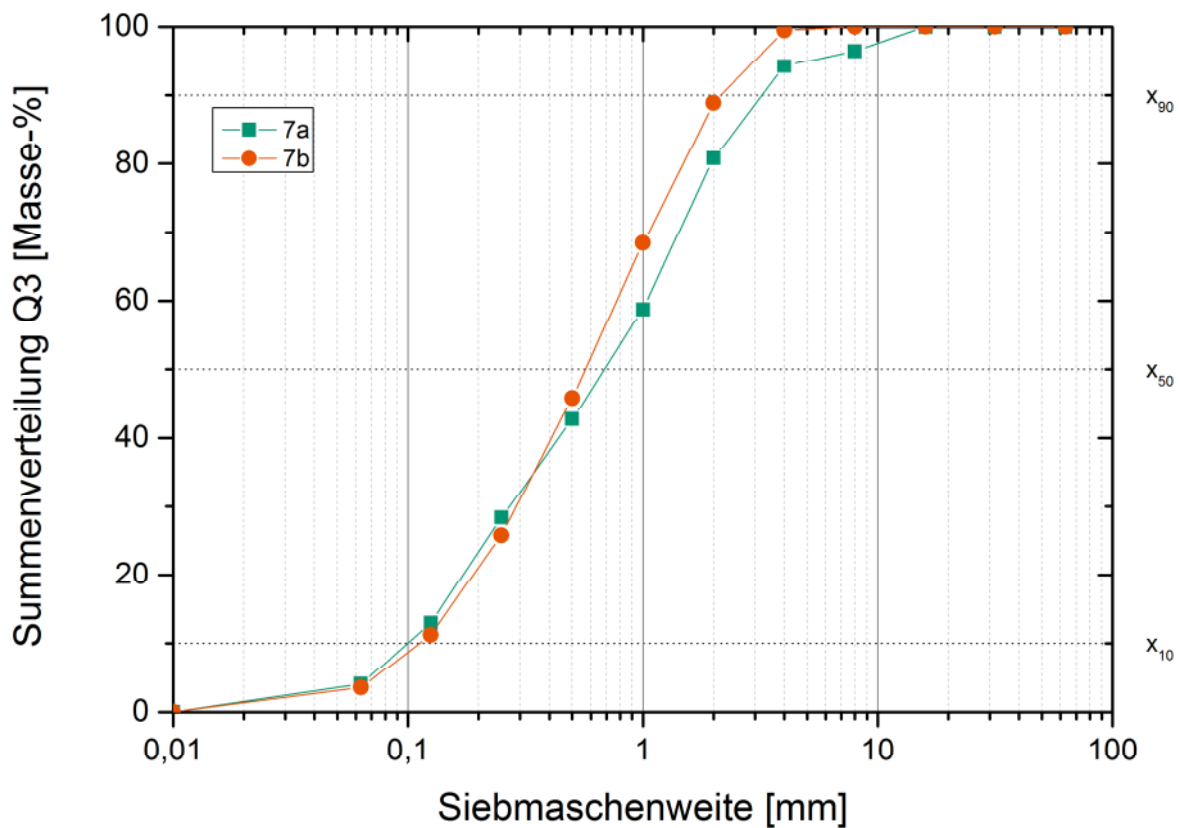


Abbildung 24: Ausgangskorngrößenverteilung durch Siebung des Materials 7, Silbernaal

Beide Proben zeigen ein ähnliches Profil. Bereits vor der Mahlung besteht das Material aus etwa 7-10 % Feinanteil (kleiner 63 µm) wie in Abbildung 24 zu erkennen ist. In Tabelle 11 sind noch einmal die typischen Kennwerte dargestellt. Das Material gehört zu den feineren der untersuchten Materialien, da über 90 % des Materials gleich oder feiner als Feinkies eingestuft werden können.

Tabelle 11: Kennwerte aus Siebung für das Material 7 aus dem Probenarchiv des CUTEC Instituts

Materia l	X <sub>10</sub>	Bodenbezeichnung g dieser Größe	X <sub>50</sub>	Bodenbezeichnung g dieser Größe	X <sub>90</sub>	Bodenbezeichnung g dieser Größe
	[mm ]		[mm ]		[mm ]	
7a	0,10	Feinsand	0,69	Grobsand	3,28	Feinkies
7b	0,12	Feinsand	0,57	Mittelsand	2,16	Feinkies

Die aufgemahlene Proben hatten eine so hohe Feinheit, dass sie geeignet waren, um mittels des HELOS (Lasergranulometer) auf die neu eingestellte Korngrößenverteilung

untersucht zu werden. In Abbildung 25 (Fraktionen) bzw. Abbildung 26 (Summenkurven) ist exemplarisch die ganze Messung für die Probe 7b (10s gemahlen) gezeigt. Die nachfolgenden Übersichtsgrafiken wurden aus Mittelwerten dieser Kurven ermittelt. Aus Abbildung 26 ist ersichtlich, dass auch diese Messmethode die Korngrößenverteilung nicht komplett bestimmen kann. Es gibt, wie am linken Rand des Diagramms erkennbar, noch circa 7-10 % Material, welches nicht korngrößentechnisch aufgelöst werden konnte.

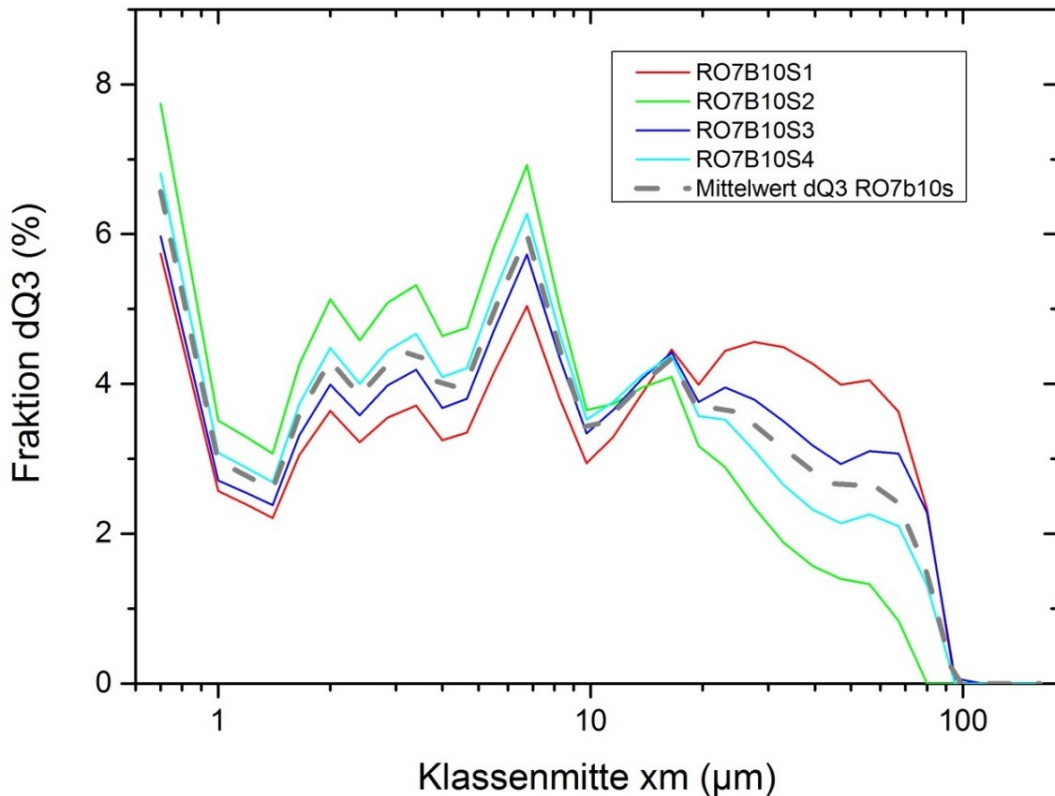


Abbildung 25: Exemplarische Darstellung der Verteilung der einzelnen Fraktionen an Probe 7b, Mahldauer 10s. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar und wird für Vergleiche mit anderen Messungen an unterschiedlichen Mahldauern verwendet.

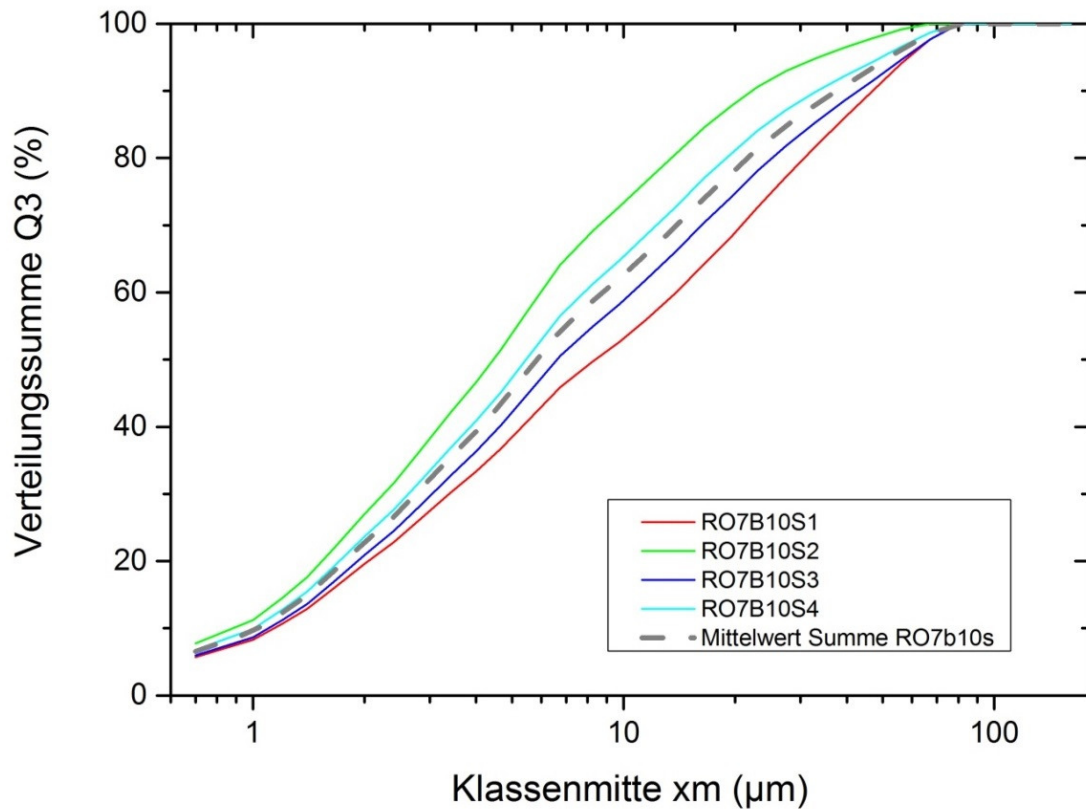


Abbildung 26: Exemplarische Darstellung der Summenkurven der 4 Messungen von Probe 7b, Mahldauer 10s. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar und wird für Vergleiche mit anderen Messungen an unterschiedlichen Mahldauern verwendet.

In den folgenden Abbildung 27 und Abbildung 28 ist einmal die Korngrößenverteilung mit den verschiedenen Mahldauern aufgetragen. Das Ausgangsmaterial konnte nicht mit der gleichen Methode gemessen werden und ist deshalb nicht dargestellt. Auch für diese Probe konnten nicht die kleinsten Korngrößen bestimmt werden. Etwa 6-9 % der gemessenen Proben sind feiner als die Messgrenze des Gerätes, die bei 0,7  $\mu\text{m}$  liegt.



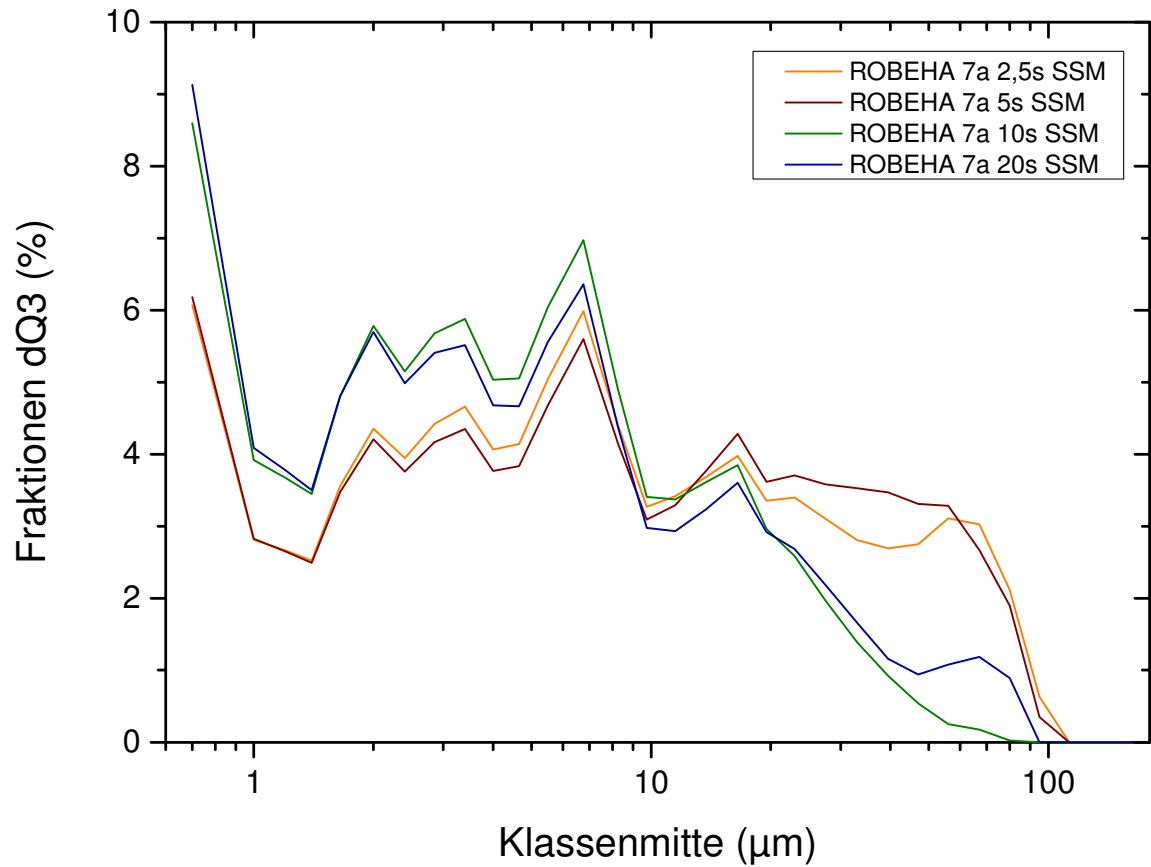


Abbildung 27: Aufteilung der Kornfraktionen bei unterschiedlichen Mahldauern (Probe 7, Silbernaal)

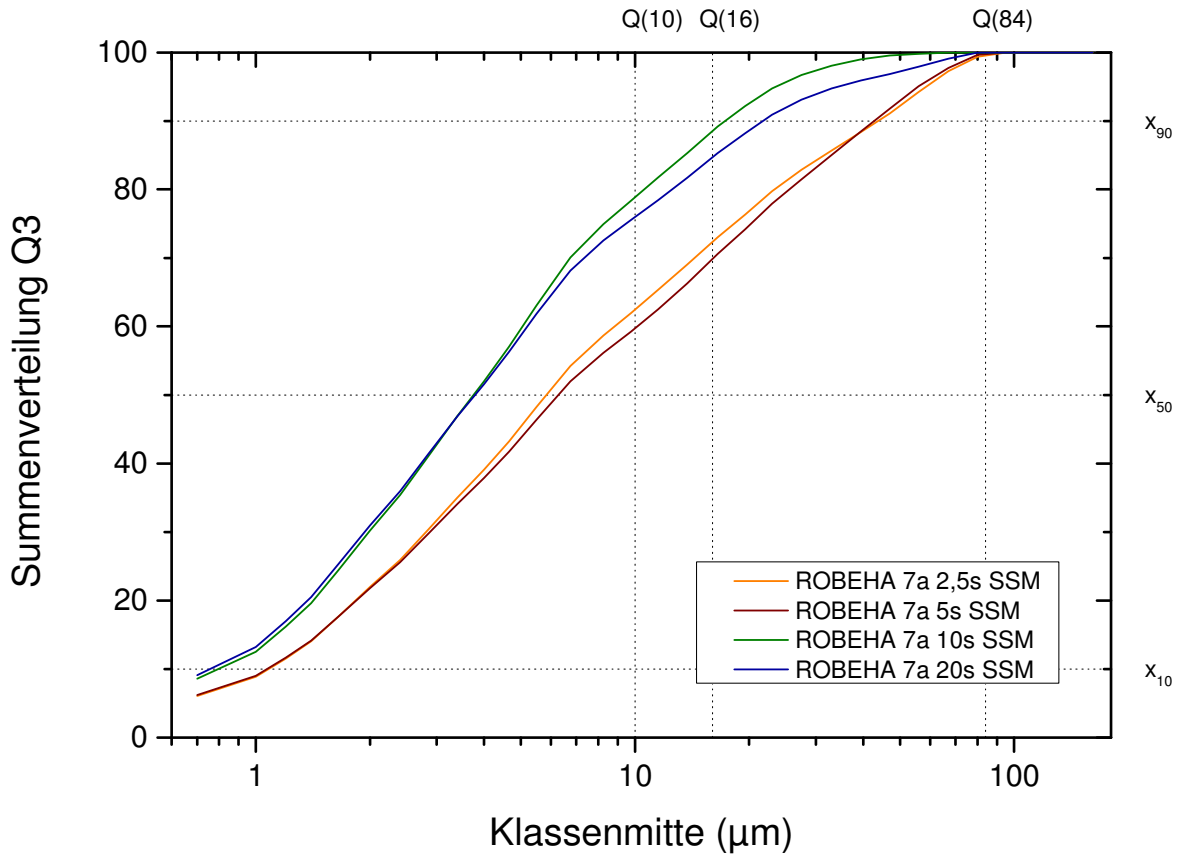


Abbildung 28: Darstellung der Summenkurven für unterschiedlich lange gemahlenes Material (Probe 7, Silbernaal)

In Tabelle 12 finden sich die Ergebnisse zu den Versuchen der Zerkleinerung und Korngrößenmessung mit den Standardwerten, welche maximale Korngröße 10, 50 oder 90 % das Materials haben (x) bzw. wieviel Prozent der Probe kleiner 10, 16 oder 84 µm sind (Q).

Tabelle 12: Standardwerte der Korngrößenverteilungsbestimmung für unterschiedlich lange in der Scheibenschwingmühle (SSM) gemahlene Proben 7a, Silbernaal

Wert	x10 [µm]	x50 [µm]	x90 [µm]	Q(10) [%]	Q(16) [%]	Q(84) [%]
<b>2,5s SSM</b>	1,19	6,64	46,14	60,84	70,36	98,92
<b>5s SSM</b>	1,08	6,2	35,70	68,50	75,80	99,43
<b>10s SSM</b>	0,98	4,10	18,94	77,22	86,62	99,99
<b>20s SSM</b>	0,95	4,23	26,26	74,54	82,90	99,81

Als Fazit dieser Untersuchungen lässt sich erkennen, dass durch die Mahlung eine Korngrößenverschiebung zu kleineren Korngrößen erfolgt, jedoch liegen die Messdaten noch nahe beieinander, so dass durch die längere Mahldauer von z.B. 20 Sekunden nur ein geringfügig besseres Zerkleinerungsergebnis gegenüber der halb so langen Mahldauer erreicht werden kann.

Allgemein ergibt sich wie zu erwarten war: je länger die Mahldauer desto feiner das Material. Jedoch benötigt man häufig nicht die längstmögliche Mahldauer für ein wirtschaftliches Mahlergebnis. Eine mögliche Mahlung muss allerdings jeweils speziell auf das vorgesehene Mahlgut abgestimmt werden. Eine pauschale Aussage ist aufgrund der vielen verschiedenen Haldentypen und –materialien nicht möglich.

### 2.1.3.2 Ergebnisse mikroskopischer Untersuchungen

Einige Proben der unterschiedlichen Probenahmen wurden auch mittels hochauflösender 3D-Lichtmikroskopie (3D-Laserscanningmikroskop, Firma Keyence) untersucht. Dieses Mikroskop ermöglichte die tiefenscharfe Darstellung verschiedenster Körner in einem Bild und somit eine Auswertung z.B. der vorliegenden Korngrößen und -formen als Mittel der Charakterisierung. Der Nutzen liegt in der Betrachtung von mehr als nur einer Betrachtungsebene. Mit den lichtmikroskopischen Untersuchungen erhalte ich wertvolle Informationen über z.B. Kornformen, Gefüge und Verwachsungsgrad, die für die Auswahl des geeigneten Aufbereitungsverfahrens entscheidende Parameter darstellen.

Für das Material 5b (Ottiliaeschacht) der ersten Probenahme soll exemplarisch anhand von Fotos (als einfachstes digitales Aufnahmegerät) sowie mikroskopischen Untersuchungen und Bildern gezeigt werden, wie heterogen sich das Material darstellt.



Abbildung 29: Exemplarisches digitales Foto einer Siebfraktion des Materials 5b (Ottiliaeschacht)

In Abbildung 29 ist nur eine Siebfraktion dargestellt, jedoch zeigten die anderen Fraktionen eine ähnliche Zusammensetzung aus unterschiedlichen Mineralen. Zum Teil sind die einzelnen Körner unterschiedlichen mineralischen Ursprungs (vermutet werden: Erz, Sand, Spat (Abbildung 29)), zum anderen (Abbildung 30) zeigen sich aber auch sehr feine Erzeinschlüsse in einer Matrix aus Taubgestein und weitere Verwachsungen.

Diese Einschlüsse freizulegen und der Sortierung zugänglich zu machen ist aufgrund der Dimensionen nicht trivial.

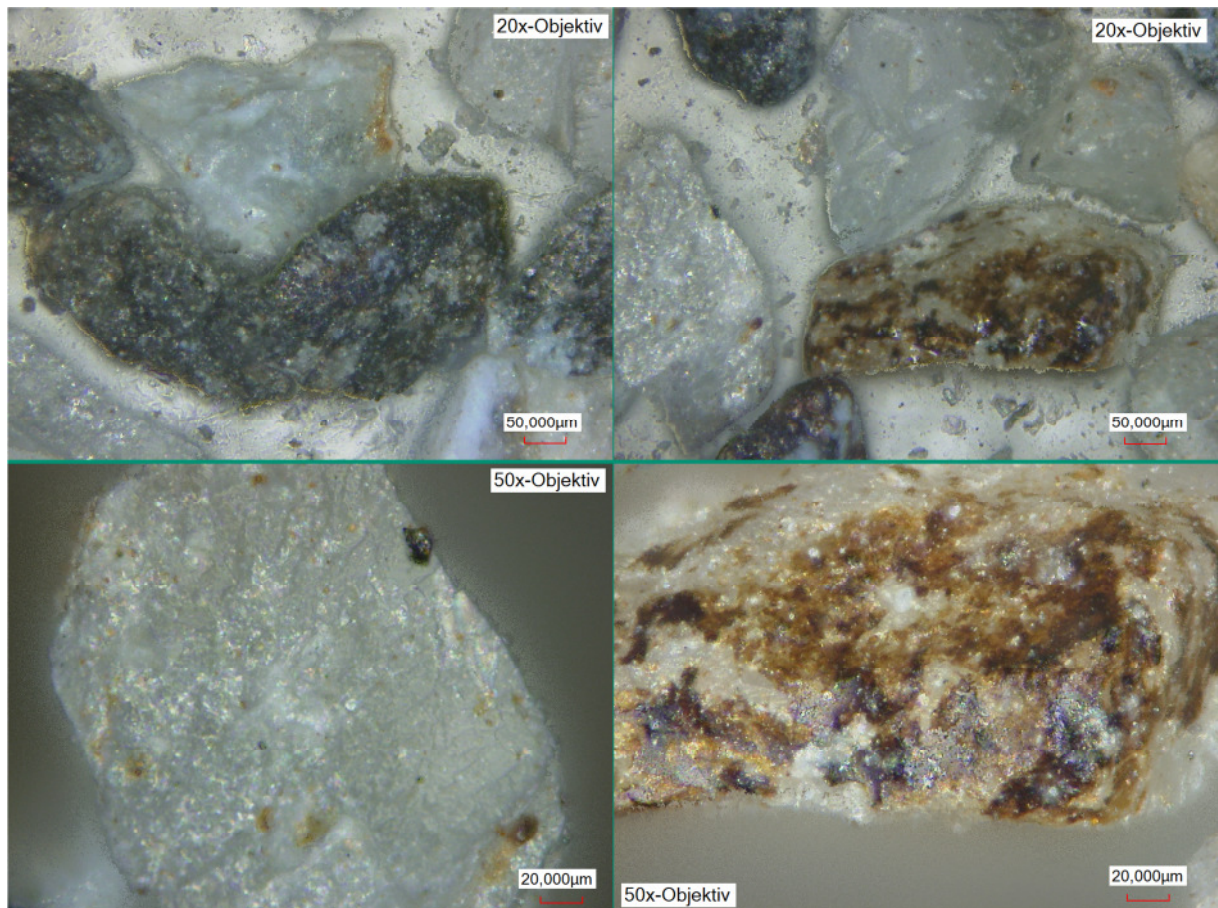


Abbildung 30: Lichtmikroskopische Bilder von Material 5b (Ottiliaeschacht) bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (oben 20-fach-Objektiv, unten 50-fach-Objektiv).

Ein anderes Bild ergibt sich für Material 4b der ersten Probenahme.



*Abbildung 31: Exemplarisches digitales Foto einer Siebfraktion des Materials 4b (Sekundärhalde Rammelsberg)*

Mit dem bloßen Auge/Digitalkamera lassen sich kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Körnern wahrnehmen. Das Material ist mit einem Feinanteil überzogen, der sich nicht durch Siebung abtrennen ließ. In Abbildung 31 ist ein exemplarisches Ergebnis der mikroskopischen Untersuchungen dargestellt, einzelne Minerale lassen sich schon eher unterscheiden und das Material zeigt viele Einschlüsse/Verwachsungen sowie einen feinen Überzug aus Feinstmaterial.

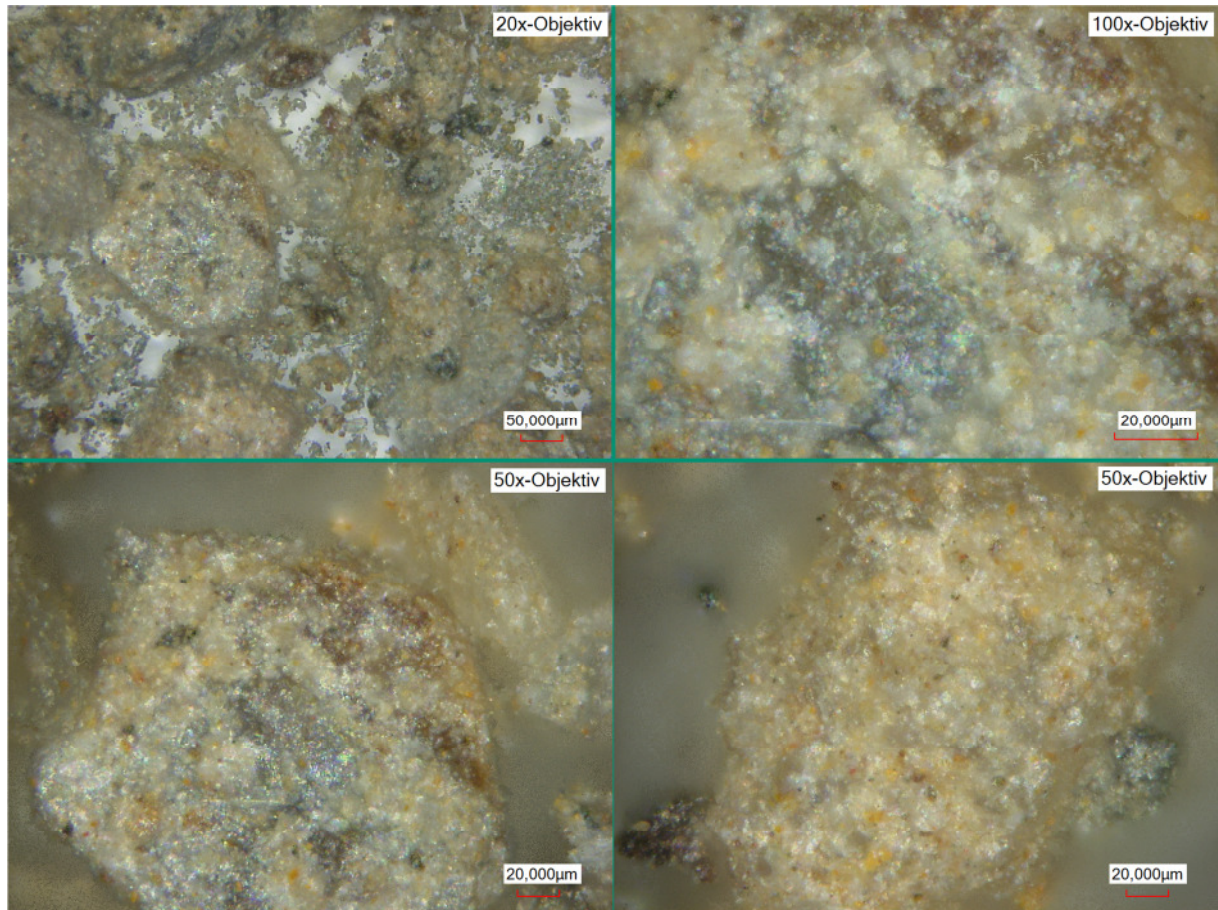


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Bilder von Material 4b (Sekundärhalde Rammelsberg) bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (oben 20-fach-Objektiv bzw. 100-fach-Objektiv, unten 50-fach-Objektiv)

Bei den Proben der zweiten Probenahme von der Schlackehalde Kahnstein fallen besonders die unterschiedlichen Farben der Proben auf, die aus unterschiedlichen Tiefen genommen wurden. Betrachtet man lichtmikroskopische Bilder (zusammengesetzt, tiefscharf) dieser Schlacken, so lässt sich sehr gut die heterogene Zusammensetzung erkennen. Trotz Schmelzbehandlung lassen sich Einschlüsse (besonders in Abbildung 34) in den unterschiedlich gefärbten Proben erkennen. Abbildung 33 zeigt die Proben unter gleichen Aufnahmebedingungen (Licht, Vergrößerung, Siebklasse 0,2-0,63 mm).

Die unterschiedlichen Färbungen lassen auf eine veränderte chemische Zusammensetzung schließen (Alterationen je nach Tiefe bzw. Entfernung von der Haldenoberfläche, Verwitterungshorizonte), die wiederum für eine gemeinsame Aufbereitung von möglichen Mischungen (durch z.B. Ausbaggern) die Effektivität der Aufbereitungsmittel (z.B. Flotationsmittel) beeinflussen dürfte. Hier zeigt sich erneut die starke Heterogenität nicht nur verschiedener Haldentypen, sondern sogar innerhalb einer Halde.

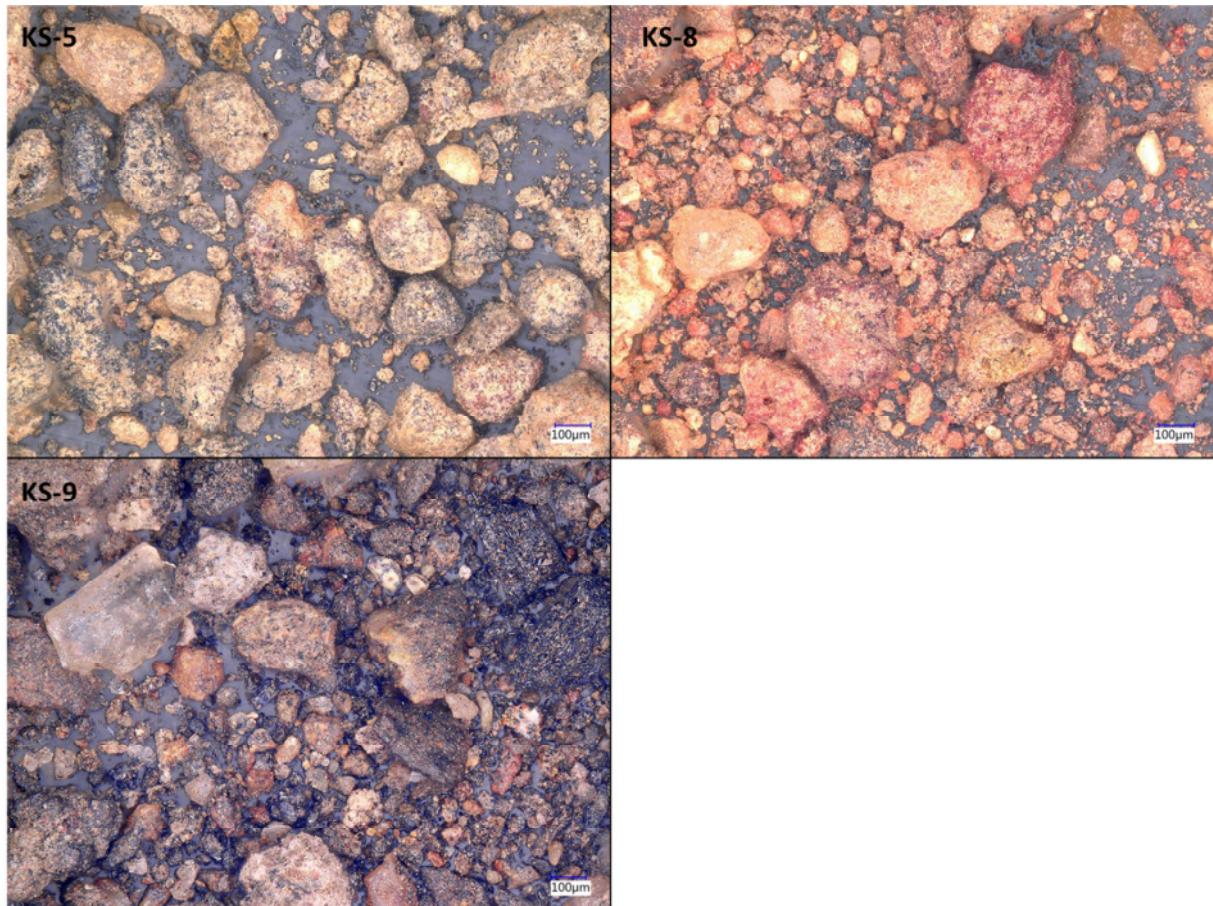


Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahme der Proben KS-5 (braun), KS-8 (rötlich) und KS-9 (schwarz); jeweils gleiche Lichtbedingungen, Siebschnitt 0,2-0,63 mm und 200-fache Vergrößerung

Zum Teil wurde mittels Lichtmikroskop ebenfalls eine Korngrößenanalyse durchgeführt, jedoch ist dies mit großem Aufwand (viele Bilder für gute Statistik) verbunden und nur für ein enges Kornband möglich. Auf eine Darstellung wird hier verzichtet. Einige Siebfractionen wurden auf diese Weise untersucht. Gut erkennbar (auch in Abbildung 34) ist der stets anhaftende Feinanteil, der sich nur schwer abtrennen lässt.

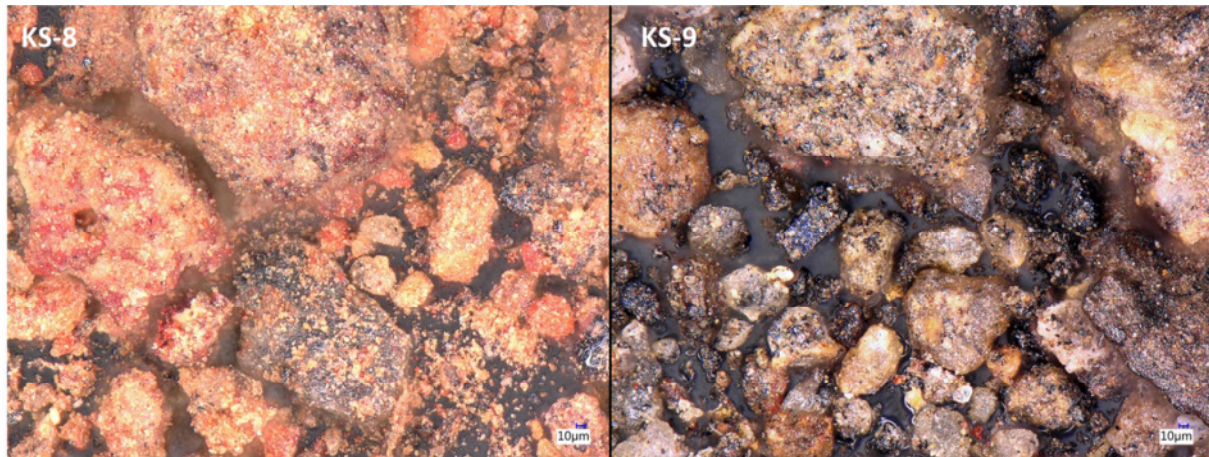


Abbildung 34: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben KS-8 und KS-9 bei 500-facher Vergrößerung

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen liefern einen wertvollen Beitrag zur Beurteilung der vorliegenden Proben. Zum einen ist durch geübte Nutzer eine vorläufige Bestimmung der vorliegenden Minerale möglich, zum anderen lässt sich der feine Verwachsungsgrad zwischen Bergematerial und anhaftendem Erz ermitteln. Die Probenpräparation ist vergleichsweise einfach und die gewonnenen Informationen können verwendet werden um eine Vorauswahl geeigneter weiterer Behandlungsmethoden zu treffen. Die Ergebnisse fanden Eingang bei der Auswahl bzw. Durchführung der Aufbereitungsversuche.

### 2.1.3.3 Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung wurde am CUTEC Institut mittels ICP-OES gemessen. Dies setzt einen zuvor vollständigen Aufschluss der Proben in einem wässrigen Medium voraus. Es wurde sowohl Gesamtmaterial untersucht, welches für die Untersuchung in einer Scheibenschwingmühle feingemahlen wurde, als auch die Zusammensetzung über die Korngröße nach Klassierung (Siebanalyse) bestimmt, um eventuelle Anreicherungen in bestimmten Fraktionen ermitteln zu können.

#### 2.1.3.3.1 Zusammensetzung an Ausgangsmaterial

Die Proben der ersten und zweiten Probenahme wurden in der BGR untersucht und Mineralgehalte bestimmt. Die Daten finden sich im entsprechenden Bericht. Ebenfalls wurden am IFAD röntgenografische Untersuchungen vorgenommen, jedoch ist diese Methode bzw. der verwendete Analysator für die zu erwartenden Mengen an Seltenen Erden nicht fein genug auflösend.

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials für die Proben der dritten Probenahme (A Frankenscharrnhütte und B Silberhütte) erfolgte mittels ICP-OES an der CUTEC. Das Analyseverfahren besitzt eine Nachweisgrenze von ca. 30 ppt, berücksichtigt



wurden Elemente aber erst ab 0,1 ppm. Die Elemente Bor, Kalium und Natrium sind ebenfalls gemessen worden, sind jedoch aufgrund mangelnder Relevanz in der anschließenden Tabelle 13 nicht aufgeführt.

*Tabelle 13: Analyseergebnisse Materialien A (Frankenscharnhütte) und B (Silberhütte); dritte Probenahme; ICP-OES*

Element	Material A	Material B
	Durchschnittsgehalt [%]	Durchschnittsgehalt [%]
Al	10,80	8,90
Ca	0,10	0,90
Cu	0,10	0,07
Fe	5,10	7,10
Ga	0,0021	0,0020
Ge	0,007	0,006
In	0,001	0,001
Mg	0,85	1,10
Mn	0,04	0,11
Pb	0,20	0,69
S	0,06	0,12
Si	17,80	15,50
Zn	0,02	0,34

Der hohe Silicium, Eisen und Aluminiumanteil ergibt sich aus der Herkunft des Materials. Es handelt sich um Schlackehalden. Indium liegt nahe der Nachweisgrenze, ebenso beeinflussen sich bei dieser Messmethode die Elemente gegenseitig etwas, indem stark vertretene Elemente die Signale der geringervorhandenen Elemente überlagern können.

Die Proben wurden auch mittels RDA mit Unterstützung des Projektpartners IFAD vermessen. Diese Aufnahmen sollten Aufschluss geben in welcher Form und in welchen Verbindungen die Metalle vorliegen. Für die Aufnahmen mussten zunächst die Proben A und B auf eine Korngröße von kleiner 100 µm zerkleinert werden. Um die Kristallstrukturen der Proben nicht zu zerstören, wurde für die Zerkleinerung ein Handmörser benutzt. Die Probe B musste aufgrund der Grobkörnigkeit mit einem Backenbrecher vorgebrochen werden. Die Aufnahmen der Röntgendiffraktometer-Analyse (jeweils Ausschnitt  $2\theta$  von  $5 - 80^\circ$ ) sind in Abbildung 35 und Abbildung 36 für die Probe A bzw. B dargestellt. Es wurde bei beiden Proben

- ▶ Quarz ( $\text{SiO}_2$ )
- ▶ Albit ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ )
- ▶ Klinochlor ( $(\text{Mg}, \text{Fe}_{2+\text{Al}})_3[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{Mg}, \text{Fe}_{2+\text{Al}})_3(\text{OH})_6$ )
- ▶ Muskovit ( $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ )

gefunden. Leider sind Verbindungen mit Kupfer, Blei und Zink nicht zu sehen, da bei dem verwendeten Analysator mindestens 2 % des zu analysierenden Metalls bzw. Minerals vorhanden sein müssen um einen mess- und auswertbaren Peak zu erhalten.

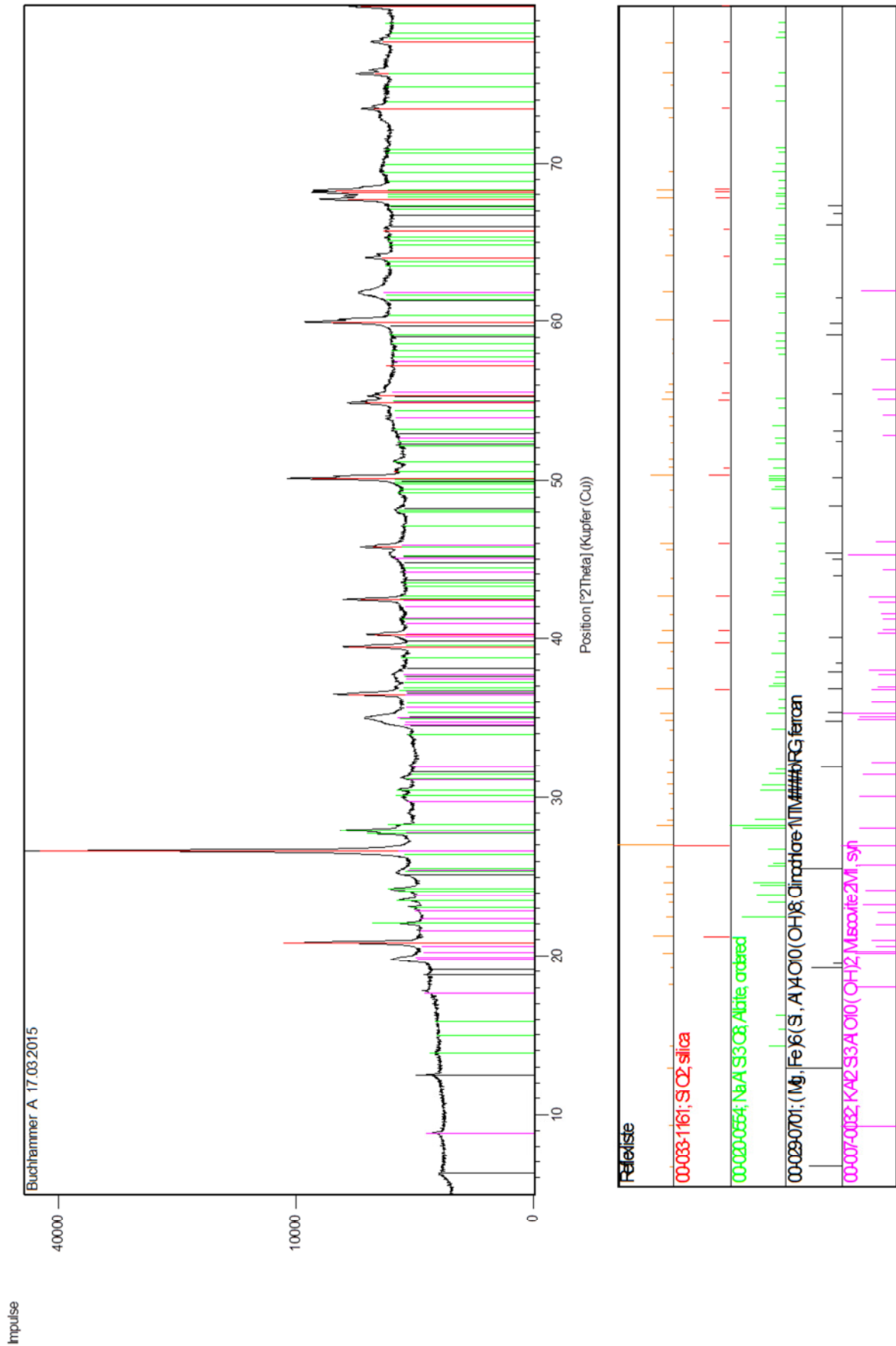


Abbildung 35: RDA-Analyse an Material A (Frankenscharrnhütte)

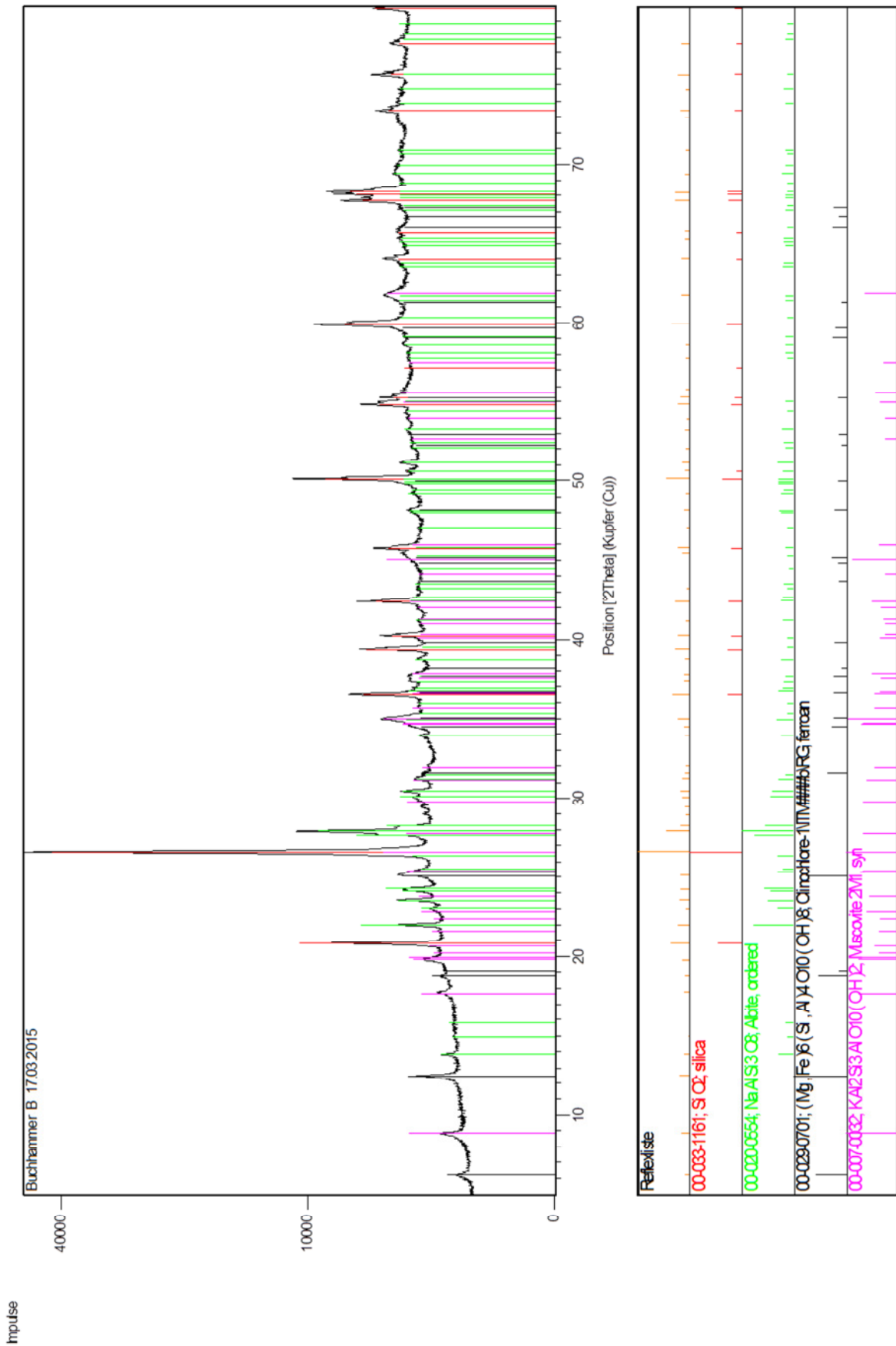


Abbildung 36: RDA-Analyse an Material B (Silberhütte)

Für die im Archiv des CUTEC Instituts vorhandenen Proben zu Halden aus dem Harz wurden zum Teil ebenfalls Analysen in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse finden sich in der vorletzten Spalte von Tabelle 7 (ab Seite 31). Hierbei wurde wiederum mittels ICP-OES gemessen. Aufgrund des sehr hohen Messaufwands musste eine Probenauswahl für die Messungen getroffen werden. Dabei wurde zum einen jeder Haldentyp (Schlacke-, Berge-, Pochsandhalde sowie Flotationsteich) mindestens einmal berücksichtigt, sowie die größeren Halden mit entsprechend größerem Potential im Falle eines Haldenabbaus und Metallgewinnungsverfahrens ausgewählt.

#### 2.1.3.3.2 Zusammensetzung über Korngröße

Für die Proben A) Frankenscharrnhütte und B) Silberhütte wurde mittels vollständigem Aufschluss und ICP-OES die Zusammensetzung des Materials sowohl vom Ausgangsmaterial als auch über die Korngröße bestimmt. In Tabelle 13 (Seite 65) sind die Ausgangsmaterialien dargestellt, in Abbildung 37 die Ergebnisse für A) Frankenscharrnhütte, in Abbildung 38 die Ergebnisse für B) Silberhütte jeweils über die Korngröße. Die Skalierung der y-Achse unterscheidet sich jeweils um auch geringere Gehalte darstellen zu können.

In klassiertem Material wurden einmal besonders die Technologiemetalle Gallium, Indium und Germanium betrachtet. Hier könnte die Gewinnung dieser Metalle im Rahmen eines Sanierungsprojektes einen Kostendeckungsbeitrag leisten. Wie Tabelle 14 zeigt, liegen die Gehalte teilweise nahe denen in Primärerzen. Dafür, dass bereits alle Anstrengungen unternommen wurden Metalle vollständig aus dem vorliegenden Material zu gewinnen, lassen sich dennoch die genannten Gehalte an Gallium, Indium oder Germanium nachweisen.

Tabelle 14: Gallium, Indium und Germanium: Gehalte in ppm bei Primärerzen

Metall	in den ausgewählten Schlackehalden	durchschnittlich in Primärerzen weltweit	
	Gehalt [ppm]	Gehalt [ppm]	Herkunft
Gallium <b>Ga</b>	20 - 21	50	Mittelwert weltweiter Bauxite
Indium <b>In</b>	10	70-200	Mittelwert weltweiter Bunterze
Germanium <b>Ge</b>	60 - 70	106	Zn-Lagerstätte Red Dog (Alaska)

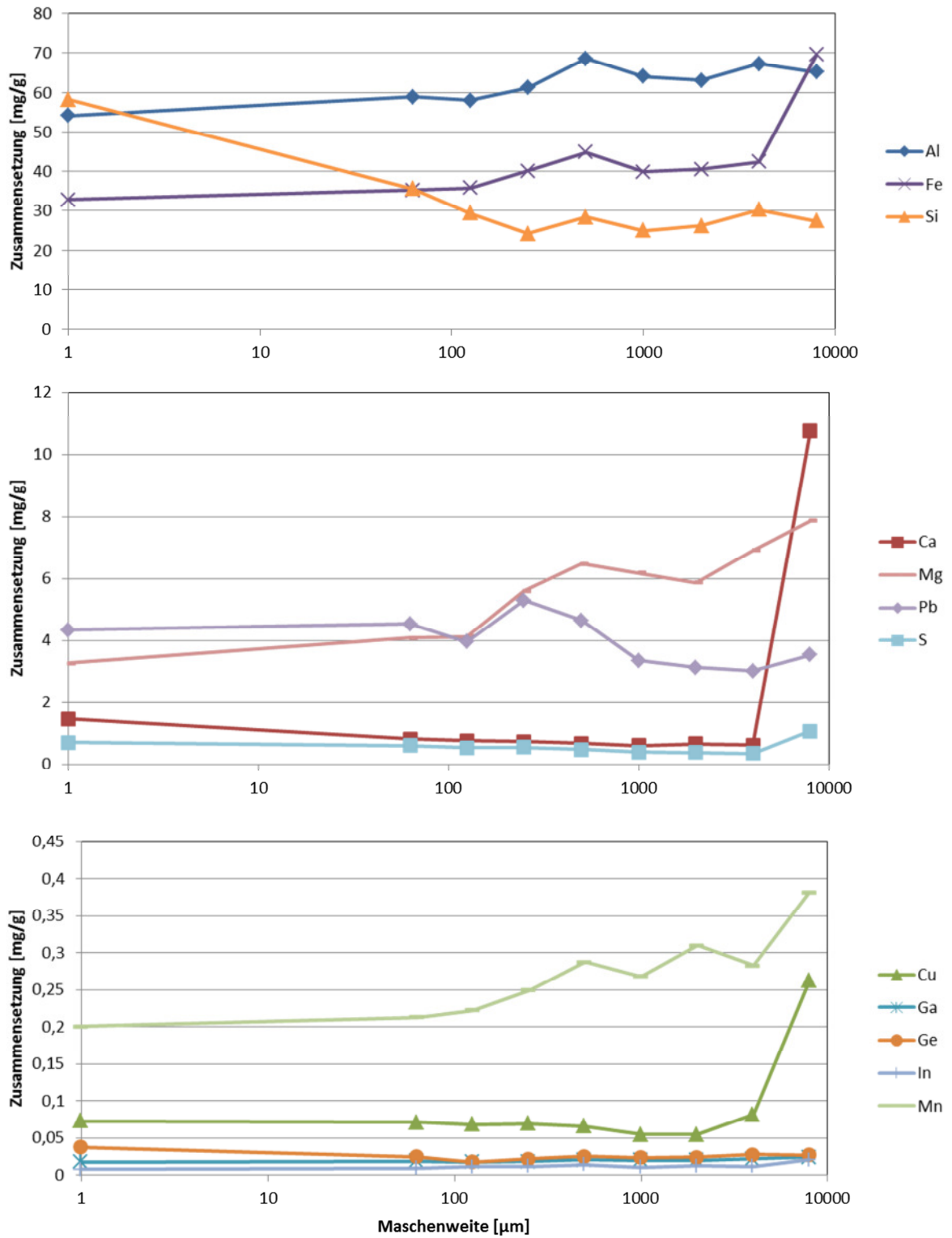


Abbildung 37: Chemische Zusammensetzung über Korngröße Probe A) Frankscharrnhütte

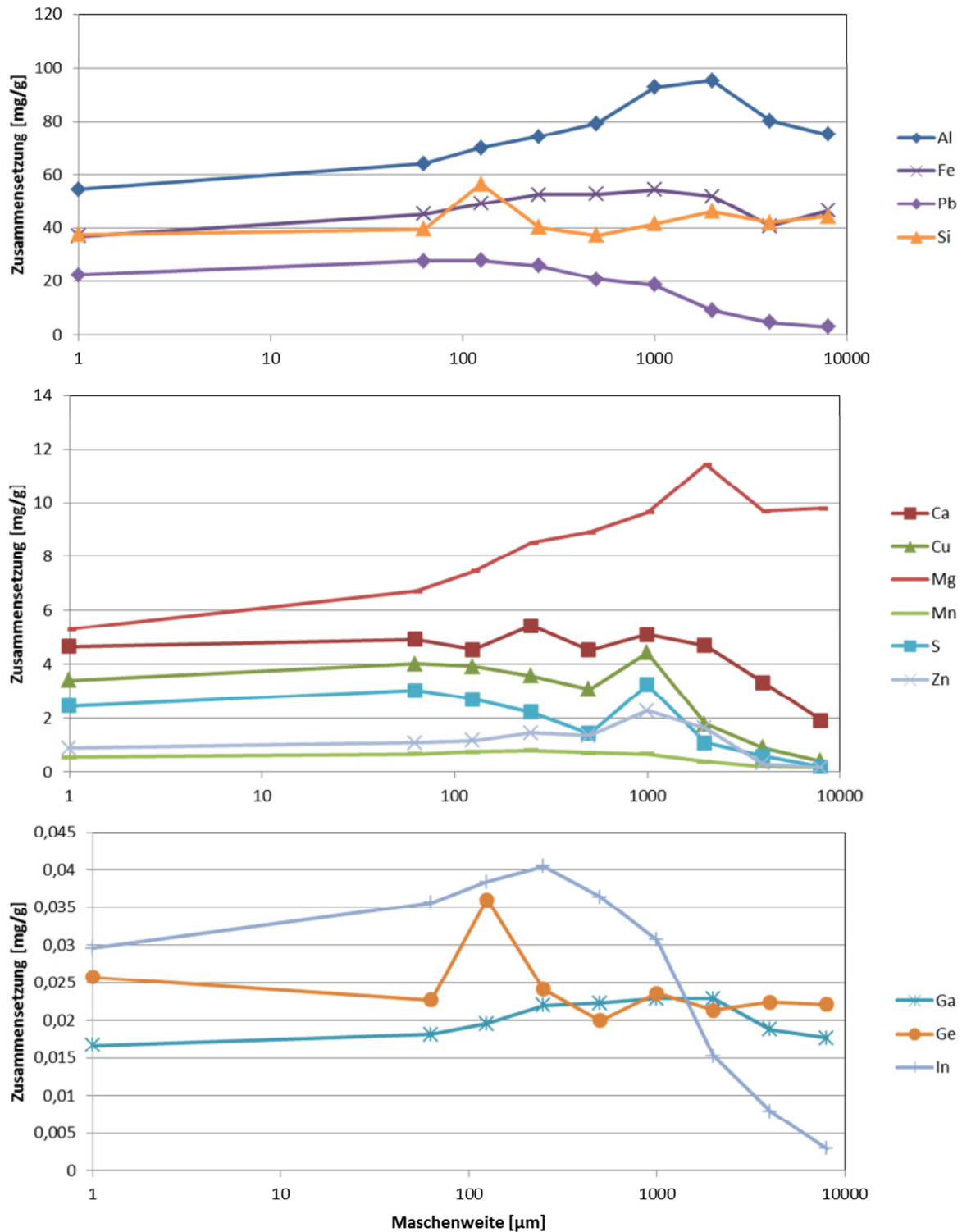


Abbildung 38: Chemische Zusammensetzung über Korngröße Probe B) Silberhütte

In den hier gemessenen Proben lässt sich leider keine besondere Anreicherung eines Elementes in einer bestimmten Kornklasse nachweisen. Eine Anreicherung hätte den Vorteil gehabt, dass man bevorzugt nur noch die entsprechende Kornklasse weiterbehandeln

müsste und weniger Massen mit möglicherweise aufwändigen und teuren Methoden zu behandeln wären.

## **2.1.4 Verarbeitung**

### **2.1.4.1 Aufschluss- und Trennmethoden**

#### *2.1.4.1.1 Mahlung*

Die in der CUTEC behandelten Proben wurden für die Analyse mittels ICP-OES mit einer Scheibenschwingmühle analysefein zerkleinert. Die Mahlung sorgte für einen analysegerechten mechanischen Aufschluss.

Für den Einfluss der Mahlung (Dauer, Intensität, Aggregat) wurde auch die im CUTEC Institut vorhandene Exzentrerschwingmühle eingesetzt. Für die Verwendung dieser Mühle muss genügend Probenmaterial (mind. ca. 2 kg pro Versuch/variiertem Parameter) zur Verfügung stehen. Dies war nicht für alle Probenmaterialien gegeben.

Ergebnisse zum Einfluss der Mahlung finden sich u.a. in Kapitel 2.1.3.1.2 ab Seite 52.

#### *2.1.4.1.2 Elektrodynamische Fragmentierung*

##### *2.1.4.1.2.1 Grundlagen*

Die elektrodynamische Fragmentierung dient der selektiven Auftrennung von Verbundwerkstoffen oder auf natürliche Weise agglomerierte Materialien (z.B. Gesteine). Mit Hilfe von ultrakurzen Hochleistungsimpulsen wird das zu bearbeitende Material in seine einzelnen Bestandteile zerlegt.

Der Widerstand, den jede Flüssigkeit und jeder Feststoff einem elektrischen Impuls entgegensetzt, wird als elektrische Durchschlagsfestigkeit bezeichnet. Diese hängt jedoch nicht nur von den Eigenschaften des jeweiligen Mediums ab, sondern in erster Linie von der Entladungszeit des Pulses, also der Dauer des Blitzes. [Abbildung 39]



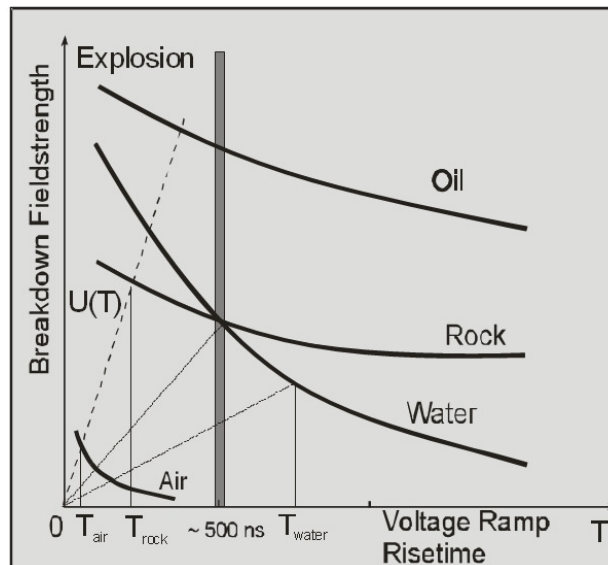


Abbildung 39: Elektrodynamische Zerkleinerung - Durschlag (Quelle: [http://www.ihm.kit.edu/img/Durchbruchfeldstaerke\\_ppt.jpg](http://www.ihm.kit.edu/img/Durchbruchfeldstaerke_ppt.jpg))

Dadurch kommt es zustande, dass Wasser ab einer Impulsdauer von  $< 500$  Nanosekunden eine höhere Durchschlagsfestigkeit aufweist als die meisten Feststoffe. Indem man einen Festkörper unter Wasser zwischen zwei Elektroden platziert kann man sich diesen Effekt zu Nutze machen. Durch einen Hochspannungsgenerator, welcher eine Spannung zwischen 90-200 kV erzeugt, wird ein elektrischer Impuls in das Wasser abgegeben. Der Blitz sucht nun den Weg des geringsten Widerstands, diesen findet er entlang der Korngrenzen des Feststoffes, bedingt durch die Verschiebung der Durchschlagsfestigkeit des Wassers aufgrund der Kürze des Impulses.

Eine Vielzahl von sogenannten Vorentladungen dringt in das Material ein und sorgt für eine entsprechende Schwächung des selbigen entlang der Korngrenzen bevor eine der Vorentladungen die Gegenelektrode erreicht. Sobald dies geschieht entsteht ein dünner Plasmakanal mit hoher Energiedichte von 10 - 100 Joule/cm in wenigen Mikrosekunden. Dies führt zu Temperaturen um 10.000 K und zu Drücken von bis zu 10 GPa. Der ursprünglich nur 10-50  $\mu\text{m}$  breite Kanal expandiert daraufhin abrupt und sendet Stoßwellen in das umgebende Material, welches dadurch in seine einzelnen Bestandteile selektiv zerlegt wird (Abbildung 40).

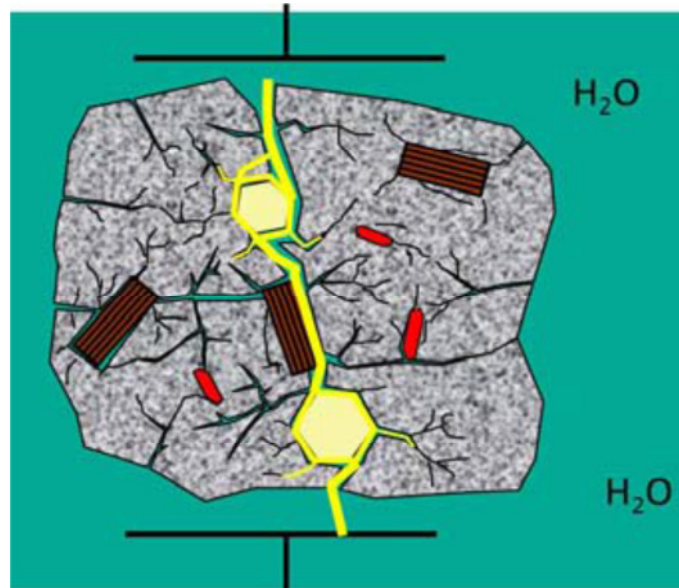


Abbildung 40: Stromverlauf bei der elektro-dynamischen Fragmentierung

Das Verfahren konnte schon erfolgreich im Kleinmaßstab am Fraunhofer-Institut für Bauphysik (IBP) eingesetzt werden um aus Altbetonen Zuschlagstoffe wie Gesteinskörnungen zurückzugewinnen [32]. Mit dieser Methode wurde ebenfalls am KIT geforscht [33] und bereits in verschiedenen Medien berichtet [34]

#### 2.1.4.1.2.2 Versuche

Im Rahmen des Projekte ROBEHA wurden Proben von Schlacken- und Bergehalden (Taubgestein) in Orientierungsversuchen mittels der elektro-dynamischen Fragmentierung am Fraunhofer-Institut für Bauphysik (IBP) in Holzkirchen zerkleinert. Dadurch konnte eine erste Einschätzung erfolgen inwieweit diese Methode für die Aufbereitung von Bergbaurückständen von Nutzen sein kann.

##### 2.1.4.1.2.2.1 Schlacke

Schlacke als Rückstand von pyrometallurgischen Prozessen weist in der Regel eine sehr homogene Struktur auf. Die Vermutung wurde bestätigt, dass die elektro-dynamische Fragmentierung hier keine zufriedenstellende Separierung einzelner Mineralphasen erreichen kann.

Im Versuch wurden bei einem Elektrodenabstand von 40 mm insgesamt 50 Pulse mit 180 kV und einer Frequenz von 5 Hertz appliziert. Im Anschluss daran wurde der Abstand der Elektrode auf 30 mm verringert und anschließend weitere 100 Pulse, bei ansonsten gleichen Parametern, appliziert. Abbildung 41 zeigt Ausgangs- und prozessiertes Material.

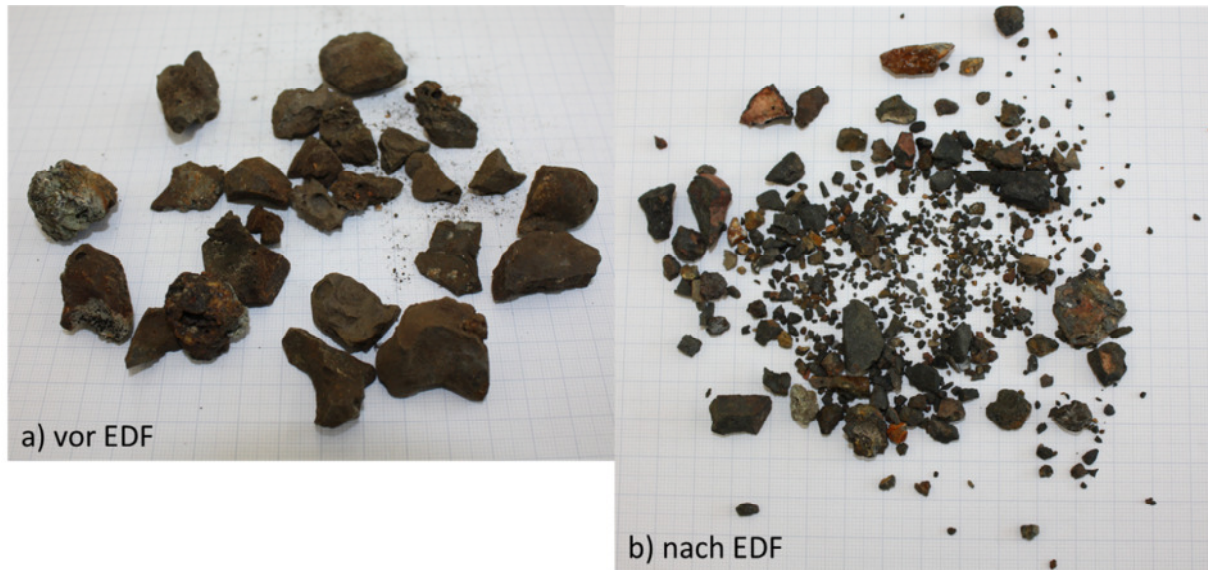


Abbildung 41: Schlackematerial vor (a) und nach (b) Elektrodynamischer Fragmentierung (EDF)

Das Ergebnis zeigte wie zu erwarten, dass die elektrodynamische Fragmentierung bei sehr homogenem Material an ihre Grenzen stößt und kein ausreichend nutzbarer Effekt erzielt werden kann. Zwar können Einschlüsse von Fremdkörpern so effektiv aus der Schlacke freigelegt werden, die einzelnen Mineralphasen bleiben jedoch aufgrund ihrer Homogenität und dem damit einhergehenden Fehlen von klar definierten Korngrenzen ungetrennt.

#### 2.1.4.1.2.2.2 Bergematerial

Aufgrund der Tatsache, dass das Probenmaterial bereits in zerkleinerter Form vorlag, wurde ein Elektrodenabstand von 30 mm gewählt. Anschließend wurden insgesamt 50 Pulse mit 180 kV und einer Frequenz von 5 Hertz appliziert. Diese Konfiguration reichte aus, um die einzelnen Mineralphasen hochwirksam voneinander zu trennen wie man in Abbildung 42 gut erkennen kann. Eine nachgeschaltete optische Sortierung ist durch diesen Arbeitsschritt stark erleichtert und verspricht gute Ergebnisse.

Da es sich hierbei um Bergematerial handelt wurde die weitere Behandlung an den dafür zuständigen Partner Dorfner Anzaplan übergeben, der sich mit der metallarmen Bergefraktion im Rahmen dieses Projektes beschäftigt.



Abbildung 42: Bergematerial vor (a) und nach (b) Elektrodynamischer Fragmentierung (EDF)

#### 2.1.4.2 Einfluss der Mahlung (auf Dichte, Korngrößenverteilung, Zusammensetzung, Aufschlussgrad)

Der Einfluss der Mahlung auf die Dichte wurde in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt. Zusammenhänge zwischen Mahlung und Korngrößenverteilung sind z.B. Abbildung 28 gut erkennbar und ebenfalls berücksichtigt bei der Eluation (z.B. Abbildung 52 und Abbildung 53). Auf die Zusammensetzung hat die Mahlung keinen gravierenden Einfluss. Die gemessenen Elemente waren schon vor der Mahlung in den Kornklassen gleichmäßig verteilt. Einzig Abrieb aus der Mühlenauskleidung könnte die Zusammensetzung noch beeinflussen. Der Aufschlussgrad über die Zerkleinerung wurde bei dem Projektpartner Dorfner genauer untersucht und dort entsprechend erläutert.

#### 2.1.4.3 Eluate

Die Versuche zur Eluation mit den Probenmaterialien bringen zweierlei nützliche Erkenntnisse: zum einen zeigt sich das Potential an Schwermetallen, das durch die exogene Dynamik noch aus den Halden ausgetragen werden kann (Argumentation für Sanierungsbedarf); zum anderen stellt Wasser das wichtigste und auch günstigste (praktische) Lösungsmittel dar.

##### 2.1.4.3.1 Eluate an Ausgangsmaterial (über Korngröße)

Ein Material der zweiten Probenahme (Schlackehalde Kahnstein) wurde an der BGR Hannover klassiert und der CUTEC zu Eluatuntersuchungen übergeben. Es wurden Eluate nach EN 12457-4 [35] hergestellt und die entstandenen Lösungen nach DIN EN ISO 5667-3 [36] stabilisiert, so dass sie bis zur Untersuchung mittels ICP-OES keine Veränderung erfahren sollten.

In Tabelle 9 auf Seite 49 sind die Daten der Klassierung erfasst, in Abbildung 19 auf Seite 50 sind die Daten grafisch dargestellt. Im Folgenden sind die erzielten Ergebnisse der Laugung

mit Wasser über 24 Stunden dargestellt. Für die Eluatuntersuchungen wurde versucht den anhaftenden Feinanteil an den Proben zuvor abzutrennen um die Ergebnisse nicht zu stark zu verfälschen.

Exemplarisch ist in Abbildung 43 die Entwicklung der Leitfähigkeit über die Eluationsdauer für die Proben KS-9 gezeigt. Der pH-Wert ändert sich über den betrachteten Zeitraum nicht messbar, die Leitfähigkeit nimmt von grobem zu feinem Material zu und die maximale Leitfähigkeit pro Fraktion ist schon nach 5 Stunden nahezu erreicht, so dass eine längere Laugung unter Produktionsbedingungen und Wirtschaftlichkeitsaspekten nicht sinnvoll wäre.

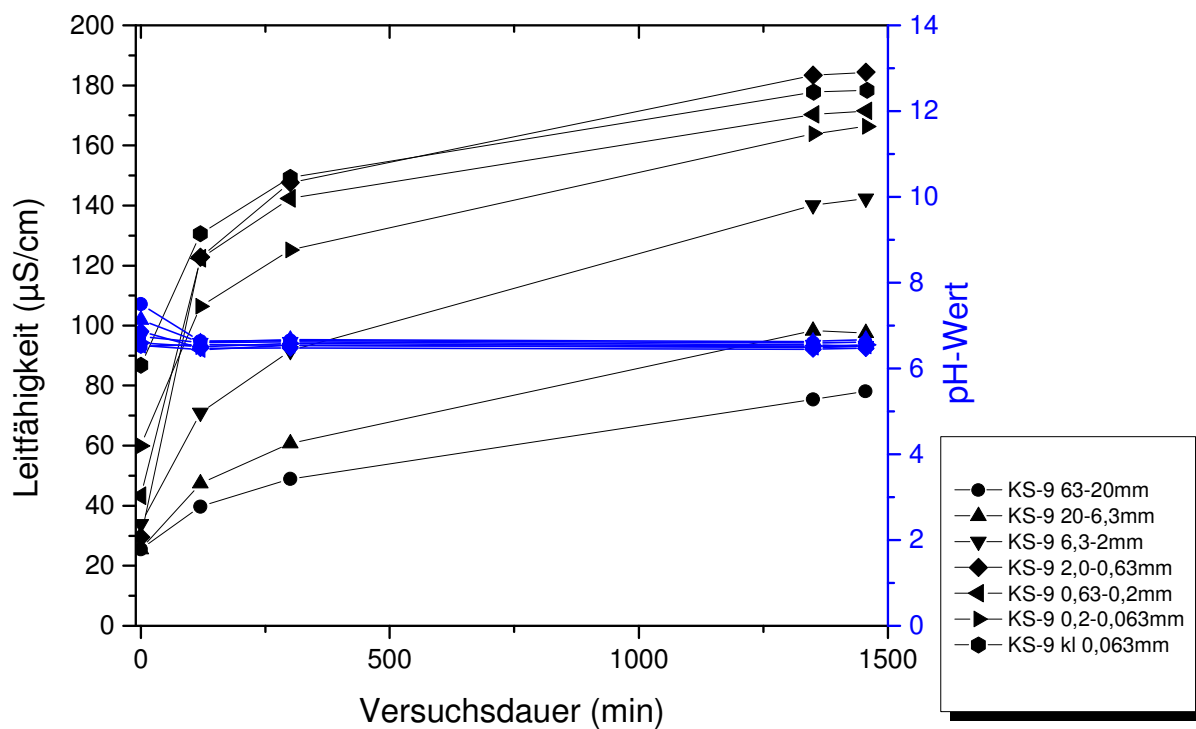


Abbildung 43: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluierdauer an Fraktionen der Probe Kahnstein 9

Die flüssige Phase der Eluate wurde mittels ICP-OES analysiert. Zunächst ein halbquantitativer Scan um die (sicher/gut) nachweisbaren Elemente zu bestimmen und nach entsprechender Auswahl die vier Elemente Eisen, Blei, Silicium und Kupfer. Silber wurde ebenfalls mitbestimmt, jedoch lag der Wert unterhalb der Nachweisgrenze von < 0,05 mg/L. In Abbildung 44, Abbildung 45 und Abbildung 46 sind die Ergebnisse für jeden der drei Probenahmeorte (KS-5, KS-8, KS-9) dargestellt als ermittelte Elemente über Siebfraktion.

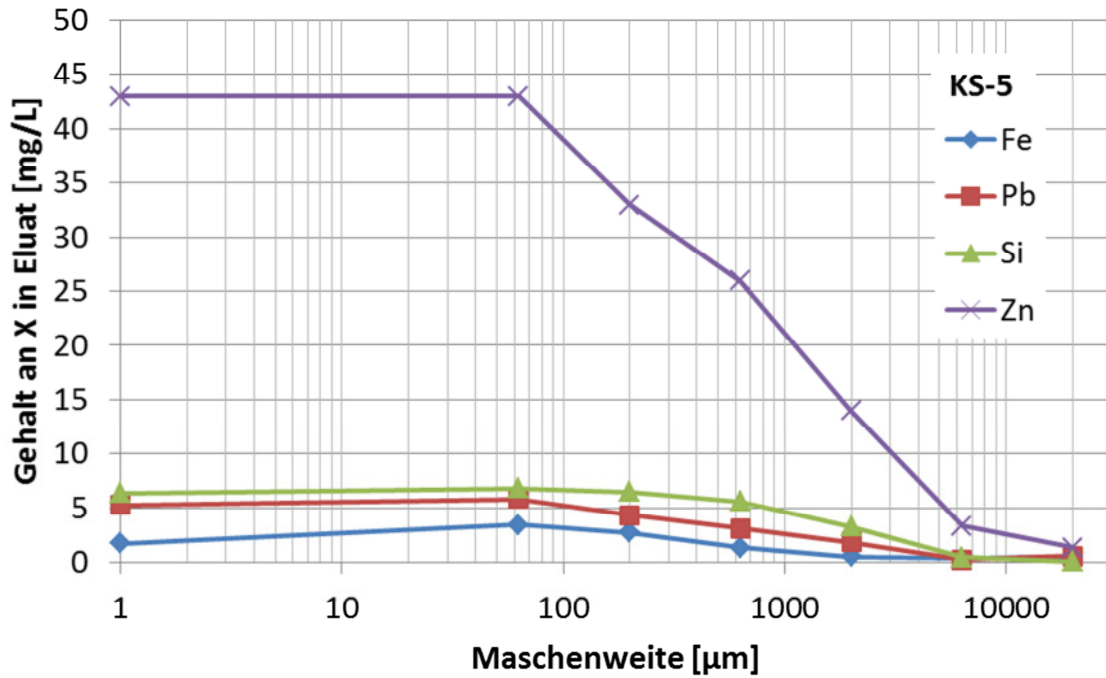


Abbildung 44: Eluatuntersuchungen an Schlacke KS-5; Verteilung der vier häufigsten Elemente auf die Eluate der Siebfraktionen

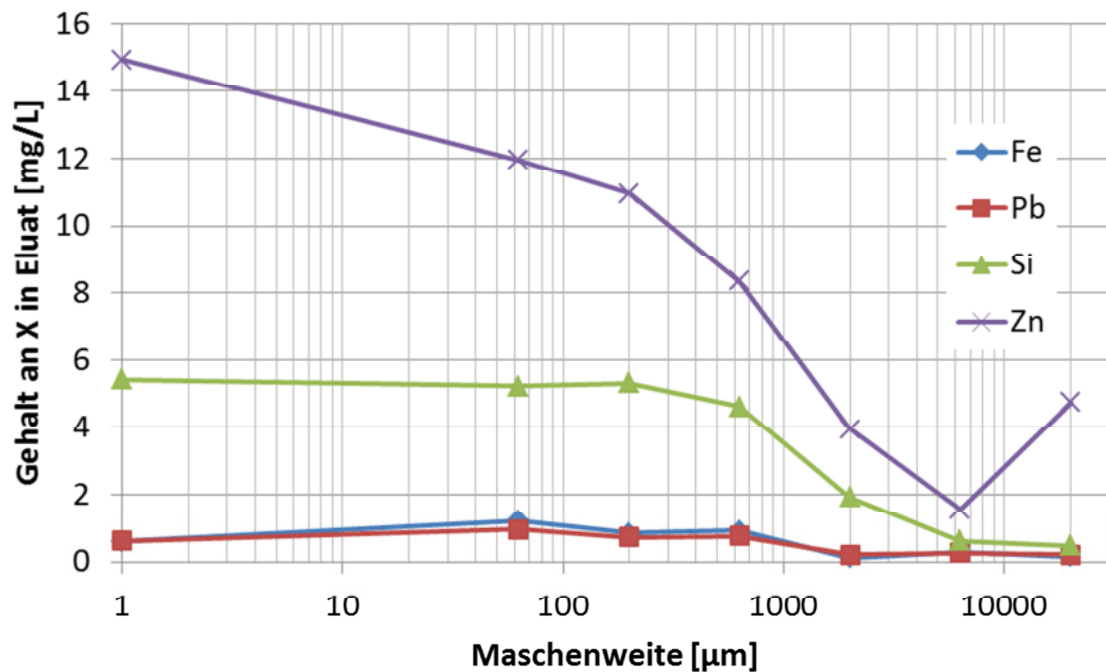


Abbildung 45: Eluatuntersuchungen an Schlacke KS-8; Verteilung der vier häufigsten Elemente auf die Eluate der Siebfraktionen

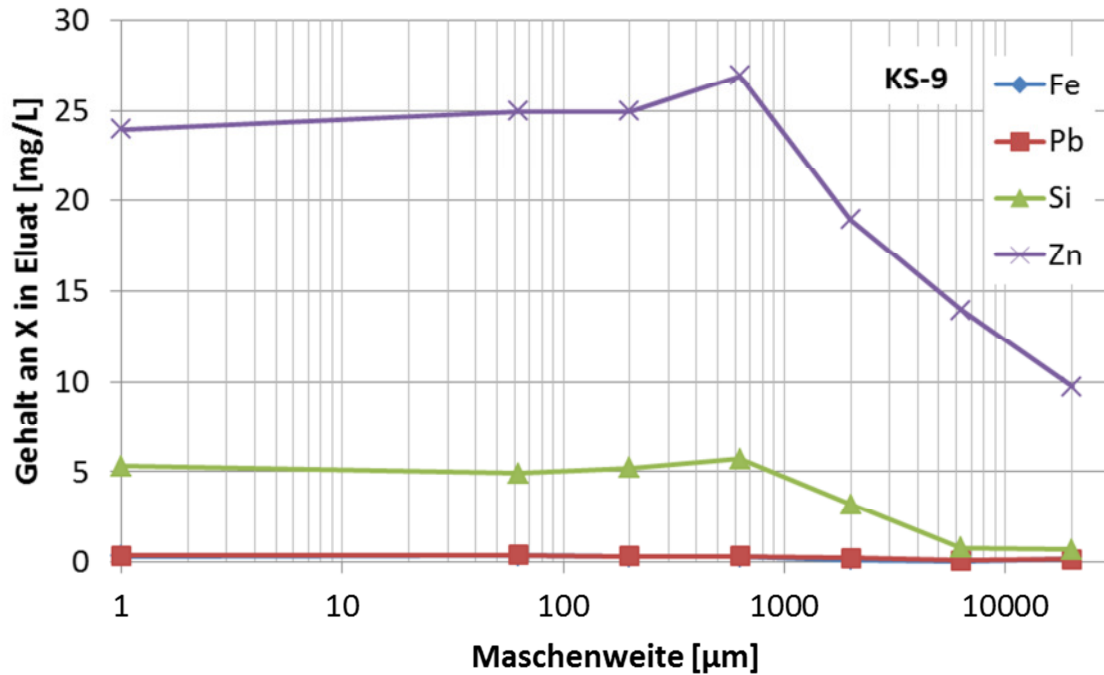


Abbildung 46: Eluatuntersuchungen an Schlacke KS-9; Verteilung der vier häufigsten Elemente auf die Eluate der Siebfraktionen

Abbildung 47 zeigt den Vergleich der verschiedenen Proben untersucht auf dasselbe Element im Eluat. Es ist gut erkennbar, dass das Herauslöseverhalten der Proben mit zunehmender Tiefe – KS-5 aus 60 cm Tiefe entnommen, KS-8 aus 30 cm Tiefe, KS-9 aus 20 cm Tiefe - ebenfalls zunimmt. Es ist zu vermuten, dass eine Verwitterung besser stattfinden konnte je weniger bedeckt das Material war bzw. je dichter das Material an der Oberfläche lag.

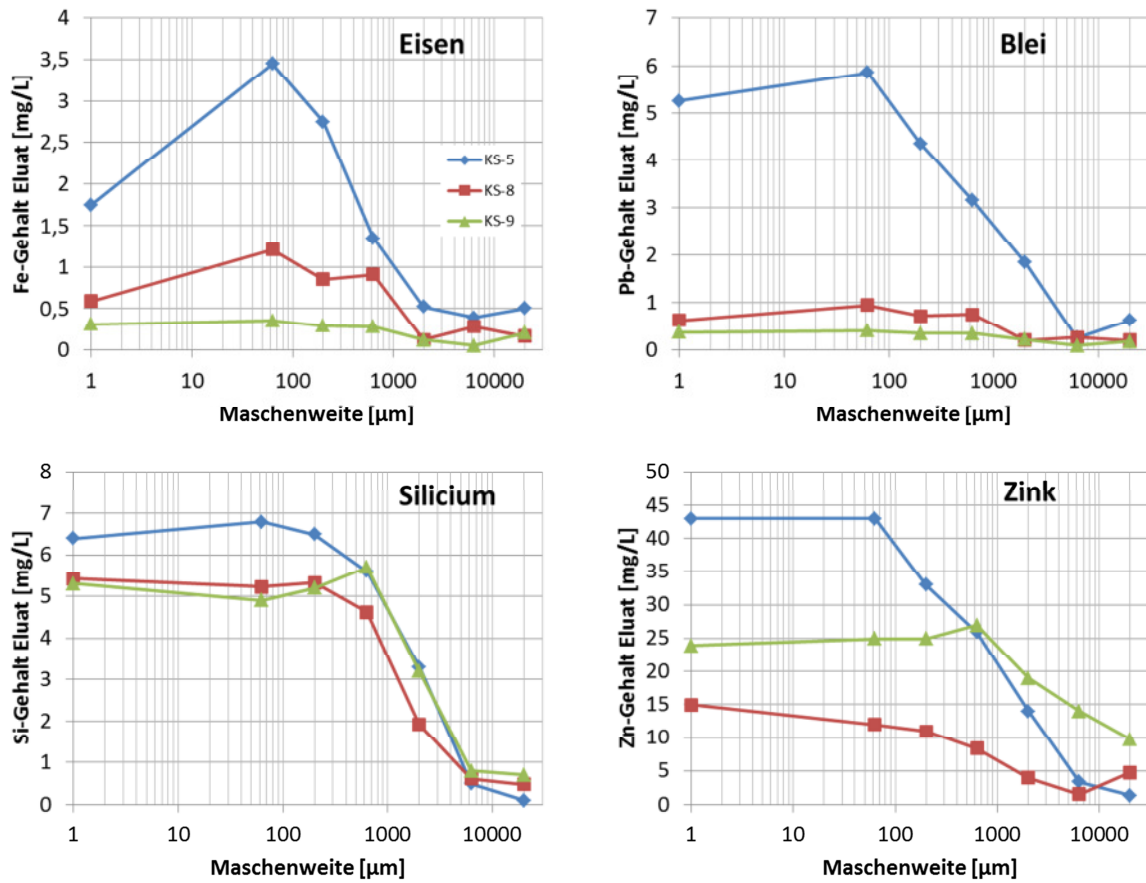


Abbildung 47: Eluatversuche an klassiertem Material der Schlackehalde Kahnstein: Darstellung nach Element (Fe, Pb, Si, Zn) im Eluat (blau KS-5; rot KS-8; grün KS-9)



Die Materialien der dritten Probenahme A (Frankenscharrnhütte) und B (Silberhütte) wurden zunächst klassiert und die einzelnen Fraktionen mit Wasser eluiert. Abbildung 48 und Abbildung 49 zeigen den Verlauf der Leitfähigkeit der Lösungen. Erwartungsgemäß zeigen Fraktionen mit geringeren Korngrößen einen höheren Übergang von Metallen in das wässrige Medium.

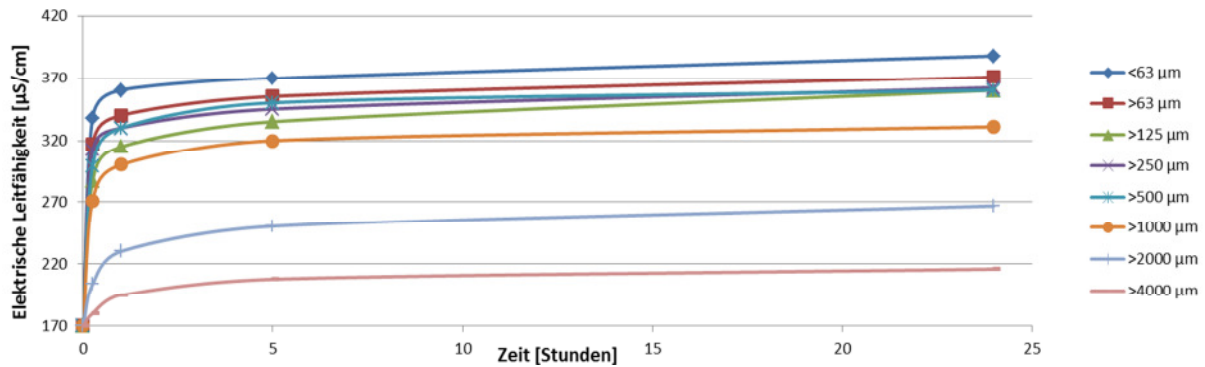


Abbildung 48: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer Material A (Frankenscharrnhütte)

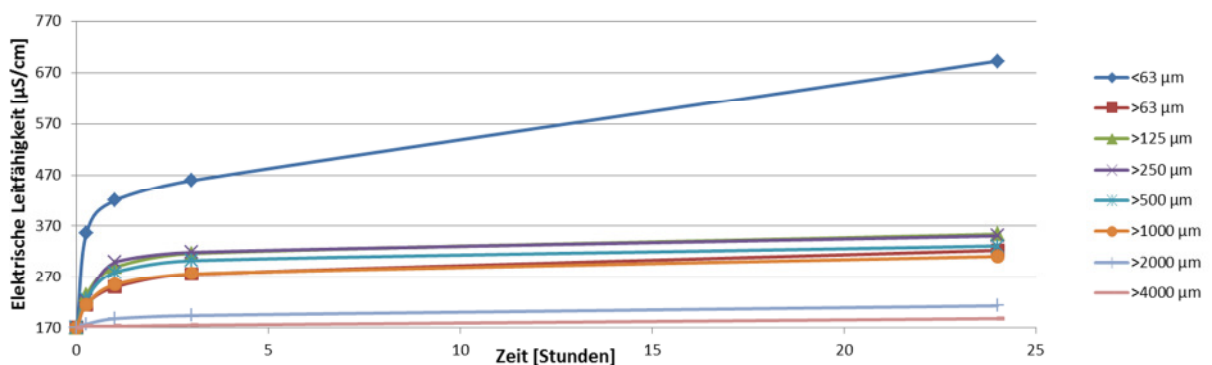


Abbildung 49: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer Material B (Silberhütte)

Es wurde für die Proben A) Frankenscharrnhütte und B) Silberhütte untersucht ob sich in den Eluaten des Ausgangsmaterials – aufgetrennt in einzelne Kornklassen – bestimmte Elementanreicherungen nachweisen lassen. Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen die Ergebnisse, wobei wieder die y-Achse unterschiedlich skaliert wurde um auch geringere Gehalte gut darstellen zu können.

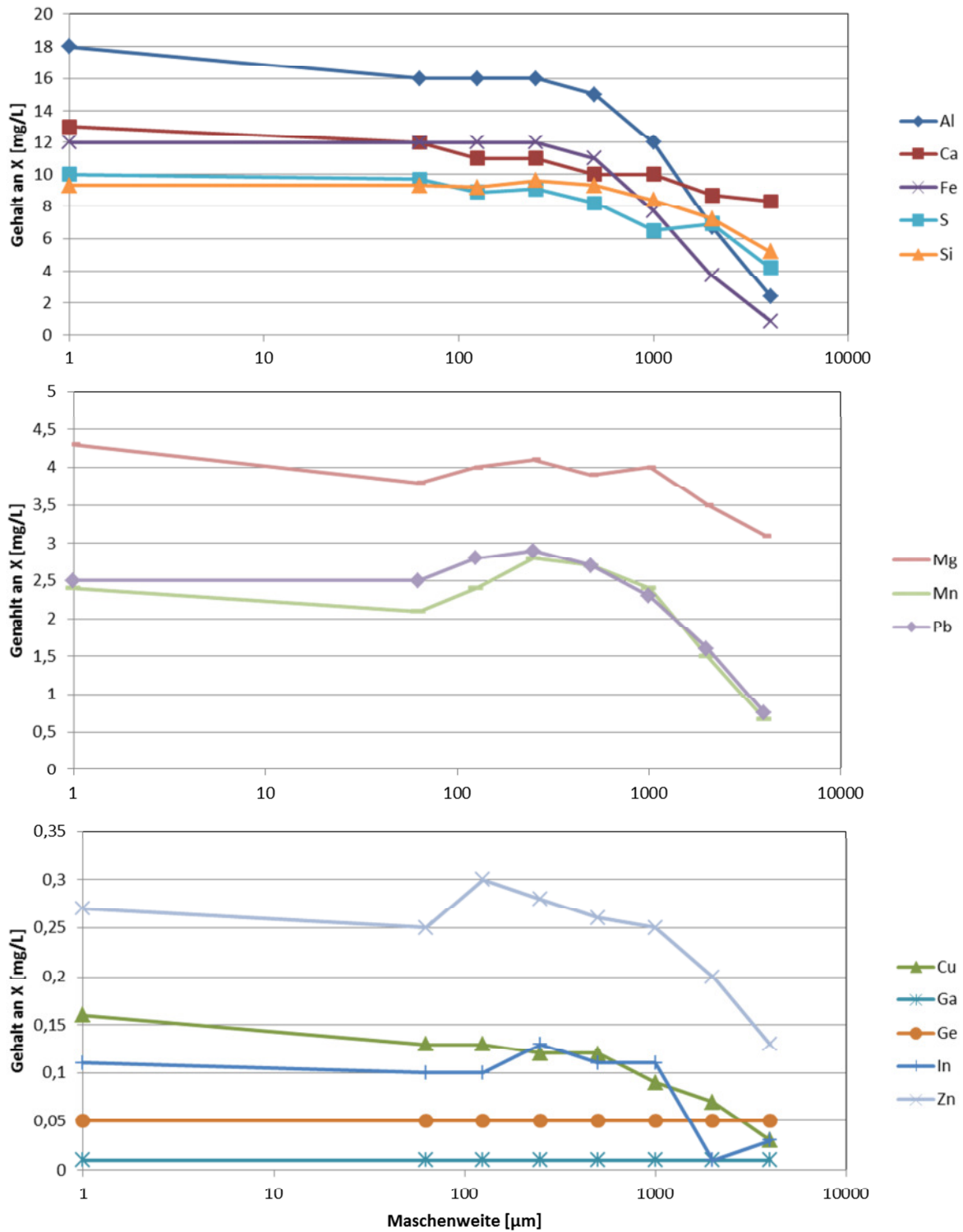


Abbildung 50: Wässrige Eluate von klassiertem Material von Probe A) Frankenscharrnhütte

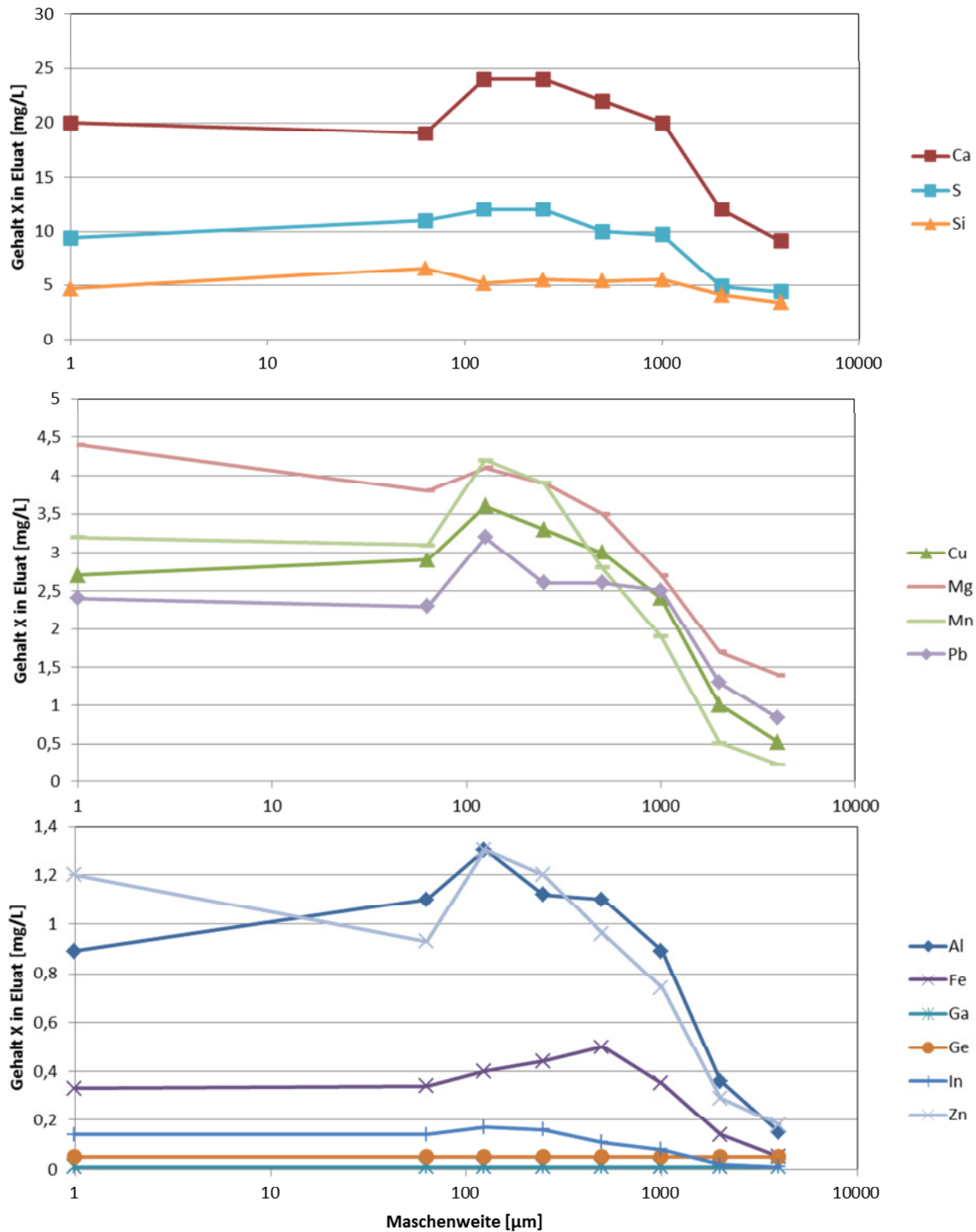


Abbildung 51: Wässrige Eluate von klassiertem Material von Probe B) Silberhütte

Erwartungsgemäß nehmen die Anteile an auslaugbaren Elementen mit abnehmender Korngröße zu, es steht mehr Oberfläche an den Körnern zur Verfügung um das Laugungsmittel angreifen zu lassen.

### 2.1.4.3.2 Eluate über Korngröße (behandeltes Material)

Über die Eluationsdauer wurde zusätzlich an ausgewählten Proben Leitfähigkeit und pH-Wert der entsprechenden Lösungen erfasst. In Abbildung 52 und Abbildung 53 ist dies für Material A (Frankenscharrnhütte) bei unterschiedlichen Mahldauern gezeigt, in Abbildung 54 und Abbildung 55 entsprechend für Material B (Silberhütte).

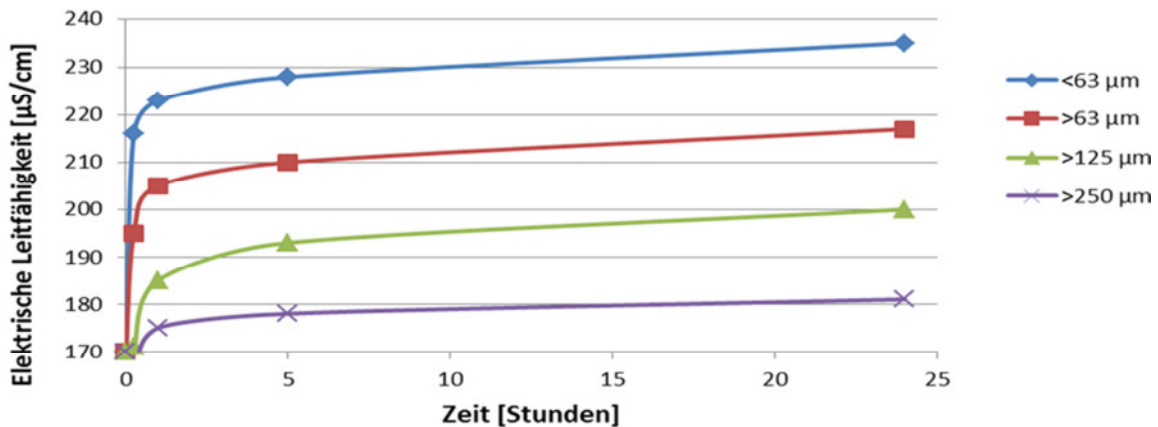


Abbildung 52: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material A: 10 s in Scheibenschwingmühle

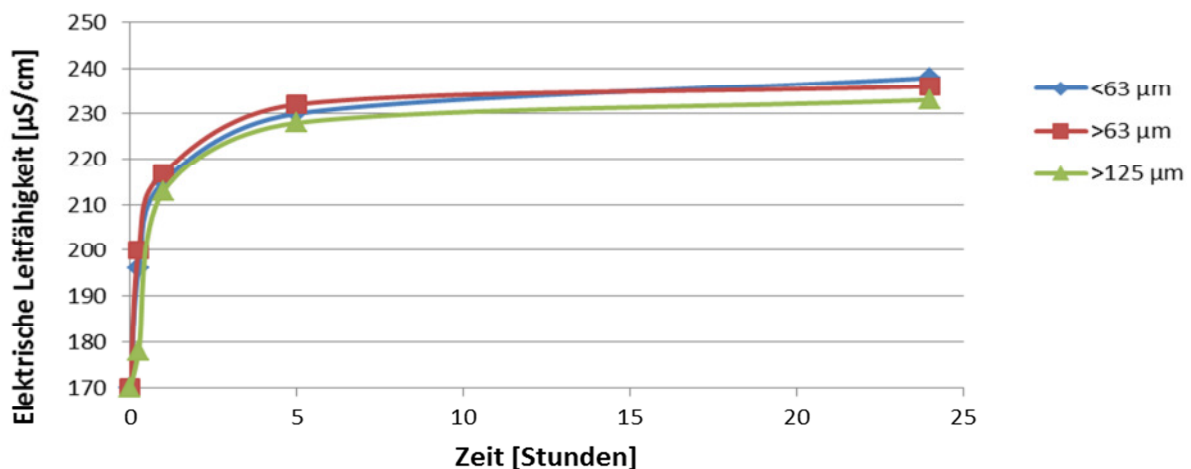


Abbildung 53: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material A: 15 s in Scheibenschwingmühle

Bei einer Verlängerung der Mahldauer verringert sich wie erwartet das Korngrößenspektrum und die Kurven nähern sich an. Bei einer Mahldauer von 15 Sekunden verhält sich die elektrische Leitfähigkeit bei den übriggebliebenen Korngrößen nahezu identisch. Eine Analyse der Eluate hat gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit unmittelbar als Maßstab für die Löslichkeit aller gemessenen Metalle verwendet werden kann.

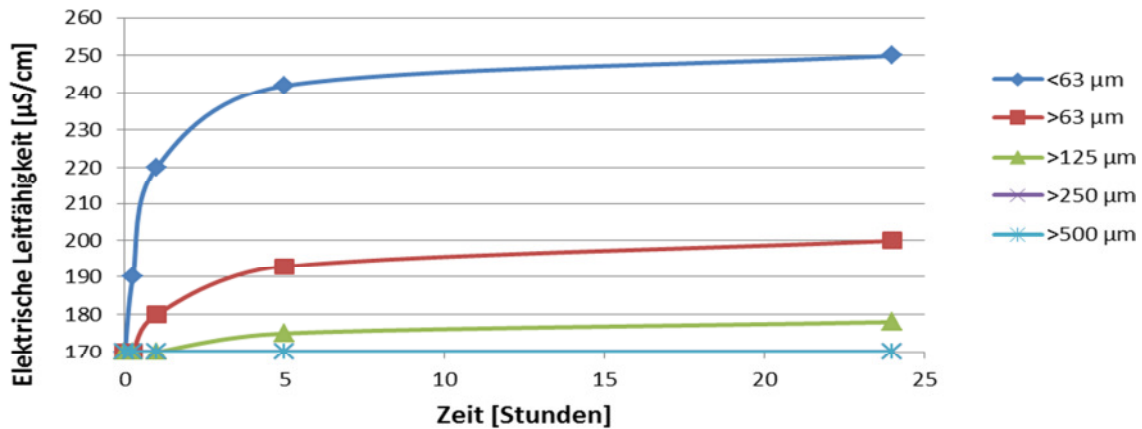


Abbildung 54: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material B: 10 s in Scheibenschwingmühle

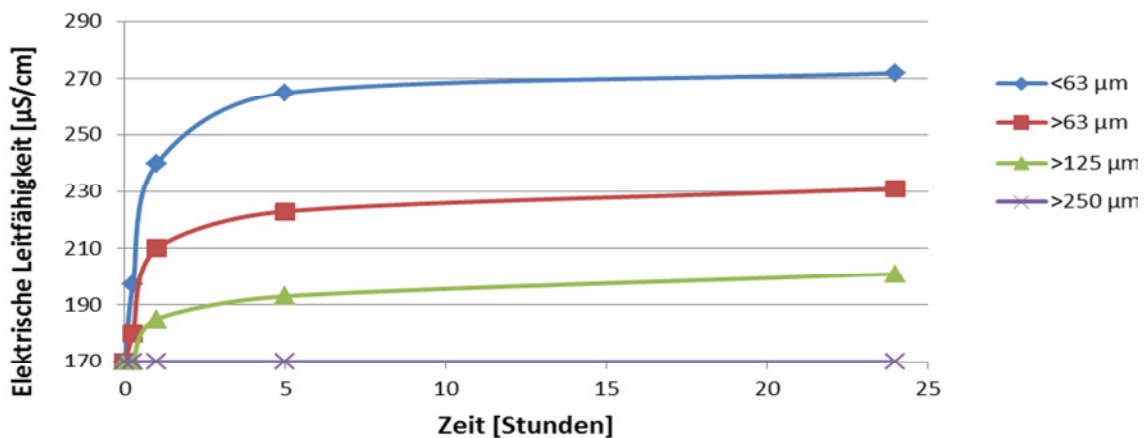


Abbildung 55: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material B: 15 s in Scheibenschwingmühle

Abbildung 54 und Abbildung 55 zeigen die Ergebnisse für die Probe B ebenfalls bei einer Mahlung mit einer Scheibenschwingmühle und einer Mahldauer von 10 s und 15 s. Wegen dem größeren Ausgangsmaterial sind hier, verglichen zum vorherigen Versuch, auch nach der Mahlung noch größere Korngrößen vertreten. Grundsätzlich war dieses Material insgesamt schwieriger zu mahlen als Probe A. Abbildung 55 (15 s Mahldauer) ist eher mit Abbildung 52 (10 s Mahldauer) vergleichbar. Eine längere Mahlung würde wohl auch hier eine Annäherung der Kurven bedeuten.

Allgemein lässt sich sagen, dass durch die Mahlung neue Oberflächen geschaffen werden, die ein besseres Auslaugen ermöglichen (durch steigende Leitfähigkeit nachgewiesen). Das „Maximum“ der Leitfähigkeit ist nahezu nach den ersten fünf Stunden des Laugens (hier noch Wasser) erreicht, mehr Ionen gehen nicht mehr messbar in Lösung.

### 2.1.4.3.3 Chemische Substanzen/Laugung/Hydrometallurgie

Im Folgenden wird kurz die Hydrometallurgie, wie sie bereits angewendet wird, vorgestellt werden und anschließend die Ergebnisse zu ausgewählten, zielgerichtet entwickelten Versuchen.

#### 2.1.4.3.3.1 Theorie

##### 2.1.4.3.3.1.1 Bakterielle Laugung

Die bakterielle Laugung, auch Bioleaching genannt, ist ein Teilgebiet der Biohydrometallurgie. Mittels Mikroorganismen werden die Metalle der sonst unlöslichen Erzminerale in Lösung gebracht und können anschließend extrahiert werden. Das Prinzip ist weitgehend erprobt und wird für bspw. Kupfer, Gold und Uran großtechnisch angewendet. Bei der Kupfergewinnung werden traditionell oxidische Erze mit verdünnter Schwefelsäure gelaugt. Aufgrund abnehmender Ressourcen dieses Erztyps wird diese immer stärker durch die Biolaugung von sulfidischen Erzen ersetzt. Im Jahr 2010 stammten rund 38 % des gelaugten Kupfers bzw. 8 % der primären Bergwerksförderung von Kupfer (Primärförderung 2010 15,7 Mio. t) aus der Biolaugung von sulfidischen Kupfermineralen [37]. Im Gegensatz zum Kupfer wird die bakterielle Laugung bei Metallen wie Zink und Blei nur selten benutzt. Ausnahmen sind Rohstoffe mit niedrigen Gehalten oder Produktionsstätten, bei denen herkömmliche Aufbereitungsmethoden unwirtschaftlich sind.

Das für den Harz typische Mineral Zinkblende besitzt die chemische Formel ZnS. Sulfide allgemein sind sehr schlecht löslich und könnten biologisch durch oxidierende Bakterien oder Archae nach Gleichung (7) aufgeschlossen werden.



Ebenfalls oxidierende Bakterien oxidieren nach Gleichung (8) das zuvor reduzierte Eisen wieder in den Ausgangszustand. Die Reaktion (9) zeigt die Umwandlung von elementarem Schwefel zu Schwefelsäure durch acidophile Bakterien. Allgemein verstoffwechseln diese Bakterien CO<sub>2</sub> und wachsen chemolithotroph. Die Temperaturen für diese Reaktionen liegen meistens bei ca. 40 °C. Es lässt sich jedoch vermuten, dass die Umwandlungsraten mit höheren Temperaturen auch ansteigen [38].

Bakterielle Laugung ist ebenfalls ein Untersuchungsgebiet im r<sup>3</sup>-Haldencluster und wird in Freiberg u.a. im Rahmen des r<sup>3</sup>-Projektes „SMSB – Gewinnung strategischer Metalle und anderer Mineralien aus sächsischen Bergbauhalden“ untersucht.

### 2.1.4.3.3.1.2 Hydrometallurgische Gewinnung von Kupfer

Die hydrometallurgische Gewinnung von Kupfer kann grundsätzlich aus oxidischen und sulfidischen Erzen erfolgen. Zurzeit werden ca. 15 % des Primärkupfers auf diese Weise gewonnen, wobei das größtenteils aus oxidischen Erzen geschieht. Der große Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, das Metall aus den Erzen mit geringen Konzentrationen zu gewinnen. Der geringe Anteil von teilweise unter 1 % Kupfer in oxidischen Erzen lässt sich durch Flotation kaum anreichern und macht dadurch die pyrometallurgischen Verfahren unwirtschaftlich [39]. Weitere Vorteile der Hydrometallurgie liegen in der hohen Flexibilität und der Selektivität bei der Konzentrierung/Separierung. Als Nachteile sind die lange Laugungsdauer, die großen Lösungsmengen und die aufwendige Extraktion zu nennen. Die üblichen Prozessschritte lassen sich wie in Abbildung 56 dargestellt unterteilen.

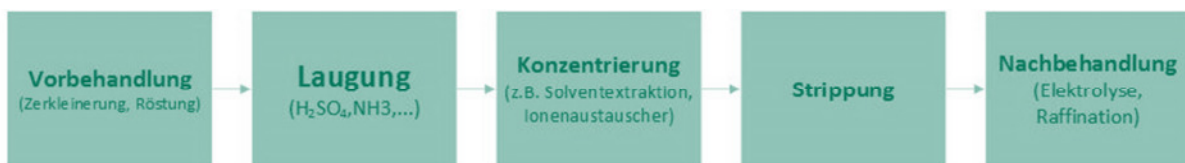
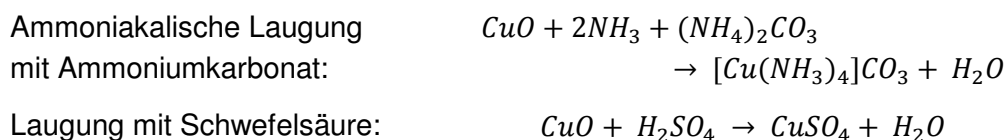


Abbildung 56: Prozessschritte bei der hydrometallurgischen Gewinnung von Kupfer

Die Vorbehandlung besteht meistens aus einer mechanischen Vorbehandlung in Form einer Zerkleinerung bzw. mechanischen Aktivierung. Je nachdem in welcher Verbindung das Kupfer vorliegt muss evtl. eine Röstung durchgeführt werden. Die Laugung wird üblicherweise mit Ammoniak oder Schwefelsäure durchgeführt. Die chemischen Formeln bei einer Reaktion mit Kupferoxid können der folgenden Tabelle entnommen werden.



Bei der Laugung mit Ammoniak geht neben dem Kupfer auch Nickel in Lösung. Schwefelsäure löst so gut wie alle Metalle, bis auf die Edelmetalle, auf.

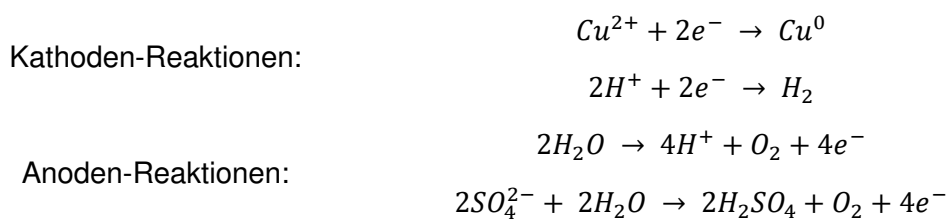
Nach der Laugung folgt die Konzentrierung der Metallionen. Dieses wird hier anhand der Solventextraktion veranschaulicht.

Die Solventextraktion ist ein Verfahren, bei dem eine Metallsalzlösung in Kontakt mit einer wasserunlöslichen organischen Phase gebracht wird und dabei die Metallionen in die organische Phase (Extrakt) übergehen. Dieses Extrakt wird von der nahezu metallfreien Lösung getrennt und mit einer weiteren wässrigen Phase in Kontakt gebracht. Diese nimmt die Metallionen beispielsweise wegen eines niedrigen pH-Wertes wieder auf. Die beiden Schritte werden Extraktion und Rückextraktion (Strippen) genannt. Um gute Ergebnisse zu erreichen, werden mehrere Extraktionsstufen hintereinander geschaltet, wobei Konzentrationen von bis zu 50 g/l erreicht werden [39]. Die Selektivität wird dabei über das

organische Lösungsmittel bestimmt. Bei Kupfer wäre dieses z.B. Hydroxyoxim und als Lösungsmittel bei der Rückextraktion eine  $H_2SO_4$ -Lösung.

Aus dem so hergestellten Konzentrat kann anschließend mittels Zementation mit dem unedleren Metall Eisen oder der Reduktionselektrolyse Kupfer-Metall gewonnen werden. Letzteres gilt als wirtschaftlicheres Verfahren und wird hier näher erläutert.

Gewinnende Elektrolyseverfahren erreichen mittels elektrochemischer Reduktion eine Abscheidung der Metallionen. Dazu wird an die in die Lösung (hier  $H_2SO_4$ ) getauchten Elektroden eine Gleichspannung angelegt und somit die Metallionen an der Kathode reduziert. Dabei laufen bei gelösten  $Cu^{2+}$ -Ionen die folgenden Reaktionen ab. Die Wasserstoffbildung nach der folgenden Reaktionsgleichung findet meist auf Grund von Überspannungen nicht statt.



Das Normalpotential  $E^0$  für die  $Cu^{2+}$ -Reduktion an der Kathode beträgt + 0,34 V. Gleichzeitig zur Reduktion wird an der Anode der Elektrolyt (Schwefelsäure) regeneriert und steht dem Prozess wieder zur Verfügung. Als Störstoffe dieses Prozesses zählen  $Fe^{3+}$ -Ionen, die aufgrund ihrer Reduktionsreaktion zu  $Fe^{2+}$  an der Kathode zu einem zusätzlichen Energieverbrauch führen. Abhilfe können da Membranverfahren und eine vorzeitige Reduktion bringen.

#### 2.1.4.3.3.1.3 Hydrometallurgische Gewinnung von Zink

Die Gewinnung von Zink durch Laugung und anschließender Elektrolyse ist weitgehend erforscht und wird großtechnisch bereits seit Jahrzehnten erfolgreich betrieben. Mit dem in Abbildung 57 dargestellten Prozess wird mittlerweile 80 % der Weltproduktion an Zink erzeugt [40].



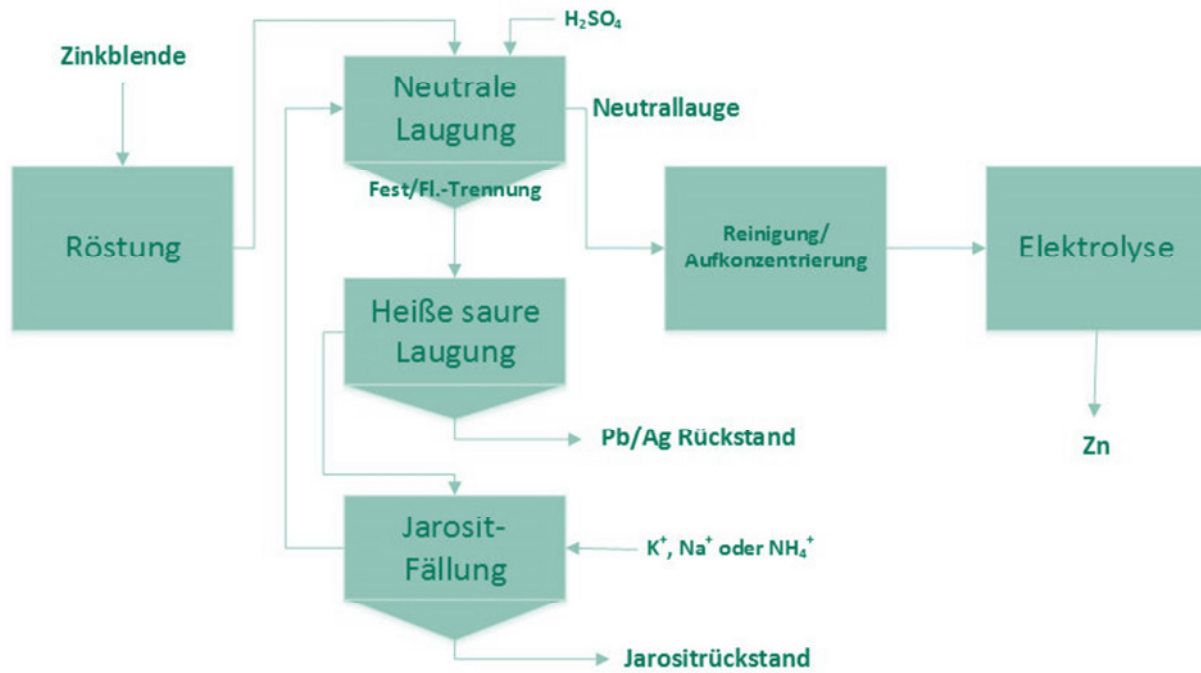


Abbildung 57: Fließbild für hydrometallurgische Zn-Gewinnung mit Jarosittfällung

Als Ausgangsmaterial dient meistens ein Zinkblendekonzentrat (ZnS), welches im ersten Prozessschritt (Röstung) zu Zinkoxid (ZnO) reagiert. Der größte Störstoff dieses Prozesses ist Eisen (Fe). Beim Rösten reagiert es mit Zink zu Zinkferrit und ist wesentlich schwerer löslich als das Zinkoxid. Um ein hohes Ausbringen des Zinks zu erhalten, wird das Eisen in diesem Beispiel als Jarosit gefällt. Dazu wird die Röstblende bei der neutralen Laugung mit Schwefelsäure (15 g/l) gelaugt. Hier geht das Zinkoxid in Lösung und das Zinkferrit verbleibt nach einer fest-flüssig Trennung im Rückstand. Dieser Rückstand wird nun erneut bei einer höheren Konzentration der Schwefelsäure (50-150 g/l) gelaugt. Dabei geht das Zinkferrit in Lösung und Blei und eventuelle Edelmetalle verbleiben im Rückstand. Im letzten Schritt wird Jarosit bei einem pH-Wert von 1-2 gefällt. Um diesen pH-Wert zu erreichen, wird weiteres Röstgut hinzugegeben. Nach erneuter fest-flüssig Trennung wird ein Jarositrückstand mit nachfolgender Zusammensetzung (Tabelle 15) erhalten.

Tabelle 15: Zinkausbringen und Rückstände bei der Jarosittfällung [39]

Zinkausbringen [%]:	Menge Fällprodukte in [t / t Zn]:		Zusammensetzung [%]:		
	trocken:	feucht:	Fe	Zn	S
97,3	0,53	0,8	25-30	4-6	10-12

Die hergestellte Zinklaug enthält noch weitere Verunreinigungen. Diese können die anschließende Elektrolyse beeinflussen und die Qualität des Produktes verschlechtern.

Grundsätzlich sind folgende Reinigungsprinzipien möglich:

- ▶ Chemische Fällung
- ▶ Elektrolytische Abscheidung
- ▶ Ionenaustausch
- ▶ Zementation mit Zn

Um das Zink schließlich elementar zu erhalten, wird eine Reduktionselektrolyse durchgeführt. Der Elektrolysebetrieb ist sehr komplex und hängt ebenfalls von der vorgeschalteten Reinigung ab. Als Kathoden werden glatte Al-Bleche verwendet, an deren Oberfläche kein Niederschlag haften bleibt. Um die glatte Oberfläche der Kathoden zu erhalten, werden diese üblicherweise nur zwei Tage im Bad belassen.

#### 2.1.4.3.3.1.4 Hydrometallurgische Gewinnung von Blei

Die hydrometallurgische Bleigewinnung ist aufwendig und wird großtechnisch nicht durchgeführt. Grundsätzlich ist es möglich, das PbS durch Röstung oder Drucklaugung in  $\text{PbSO}_4$  umzuwandeln und mittels Alkylaminen zu laugen. Danach kann das Blei mit  $\text{CO}_2$  als Karbonat gefällt werden. Dieses Verfahren wird jedoch aufgrund der Giftigkeit nicht angewandt. Weitere Möglichkeiten sind das Laugen mit Ammoniumsulfat oder mit Salzen, wie  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$ . In letzteren Fällen kann das Blei nach Heißfiltration und Kristallisierung als  $\text{PbCl}_2$  gefällt werden und anschließend mit  $\text{H}_2$  reduziert oder elektrolysiert werden.

#### 2.1.4.3.3.2 Praxis

Im CUTEC Institut wurden Versuche zur Laugung mit Chemikalien durchgeführt. Diese Versuche fanden an Proben der dritten Probenahme statt (A Frankenscharrnhütte und B Silberhütte). Die Daten wurden ebenfalls in einer Diplomarbeit [41] verwendet. In den Versuchen wurden die Faktoren

- ▶ Einfluss des Laugungsmittels
- ▶ Einfluss der Dauer der Laugung
- ▶ Einfluss der Temperatur des Laugungsmittels
- ▶ Einfluss der Konzentration des Laugungsmittels

im Hinblick auf das Metallausbringen systematisch untersucht und bewertet.

Als Maß für die Wirksamkeit eines Laugungsmittels wurde das Löseausbringen (wieviel des zuvor festgestellten Gesamtanteils eines bestimmten Elementes geht in das Lösungsmittel über) bestimmt. Die Zusammensetzung der Lösungen wurde mittels ICP-OES vermessen.

Als Lösungsmittel wurden hier Schwefelsäure und Salzsäure verwendet. Reines Wasser ist ebenfalls ein Lösungsmittel, jedoch wurden hiermit nur einfache Eluate hergestellt und untersucht (siehe Kap. 2.1.4.3 ab Seite 76) ohne erhöhte Temperaturen.

## 2.1.4.3.3.3 Konzentration des Laugungsmittels

Es wurden Versuche durchgeführt bei denen die Konzentrationen der beiden Säuren jeweils von 1 molar (1 mol pro Liter) auf 3 molar (3 mol pro Liter) angehoben wurden. Bei sonst unveränderten Bedingungen (Versuchsdauer: 90 min, Versuchstemperatur: 80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g Probe pro Liter) ergeben sich die in Abbildung 58 dargestellten Ergebnisse.

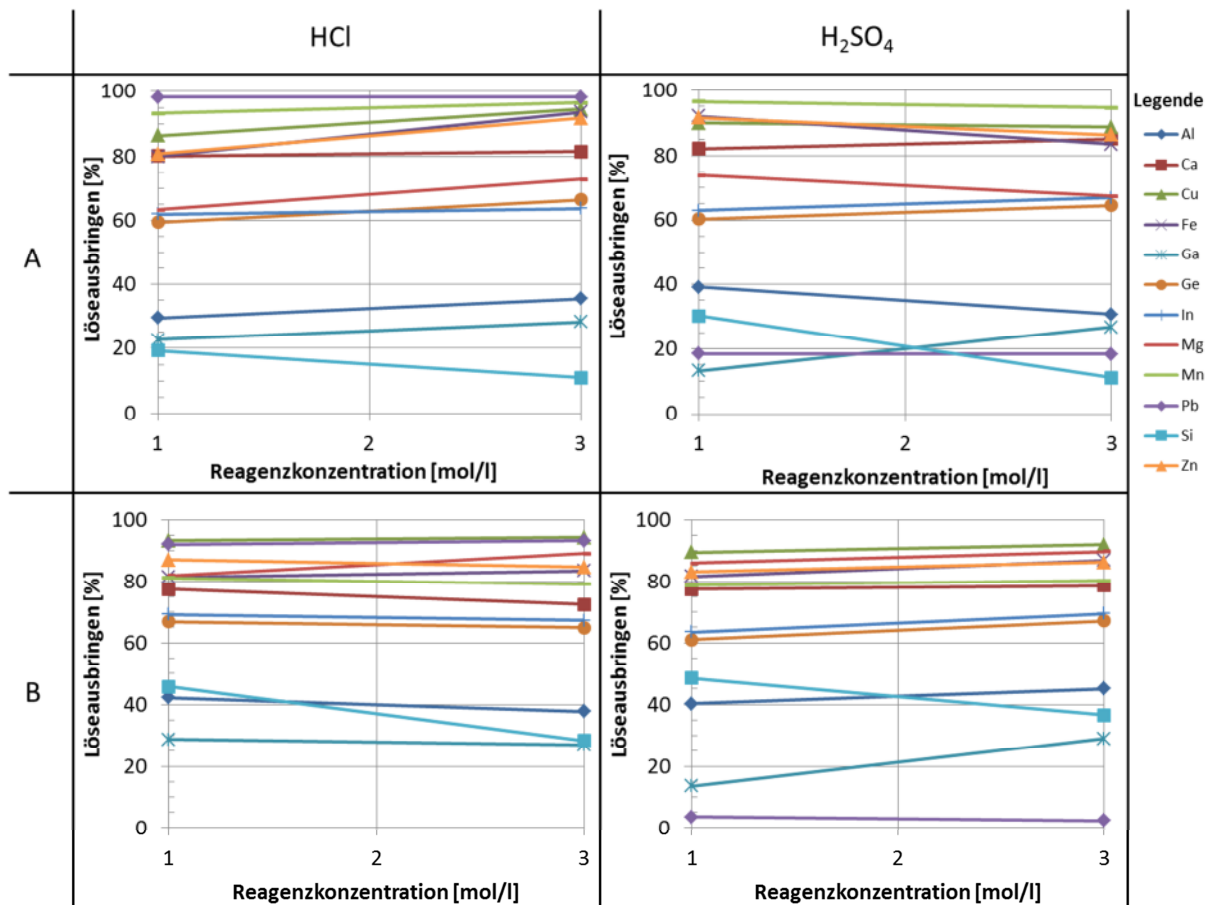


Abbildung 58: Löseausbringen verschiedener Elemente bei unterschiedlich stark konzentrierten Säuren (Laugungsdauer: 90 min, T=80 °C, Feststoff: 100 g/l, Mahldauer (ESM): 15 min)

Anders als erwartet bringt eine Erhöhung der Reagenzkonzentrationen keine wesentlichen Verbesserungen beim Ausbringen. Das Löseausbringen von Blei bleibt bei beiden Säuren konstant. Bei Zink gibt es bei der Verdreifachung der HCl-Konzentration einen Anstieg bei dem Material A um etwa 10 %. Bei der Laugung von A mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt es jedoch einen Abfall um ebenfalls 10 %. Dies könnte im Bereich der Messungenauigkeit liegen. Ein Anstieg der Reagenzkonzentration hat ebenfalls keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei beiden Konzentrationen laufen die Reaktionen nahezu identisch ab.

Schlussfolgerung: Eine Reagenzkonzentration von 1 mol/l ist für die Laugung mit HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausreichend.

2.1.4.3.3.4 Vergleich der Reaktionskinetik der verwendeten Laugungsmittel

In allen Versuchen wurden die Proben A und B mit den Säuren HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt. Im Folgenden wird untersucht, welche der beiden Säuren die besseren Laugungseigenschaften aufweist. Im Vergleich stehen die Zeitreihen der Proben A und B bei einer Reagenzkonzentration von 1 mol/l, einer Temperatur von 80 °C und einer Laugungsdauer von 90 min.

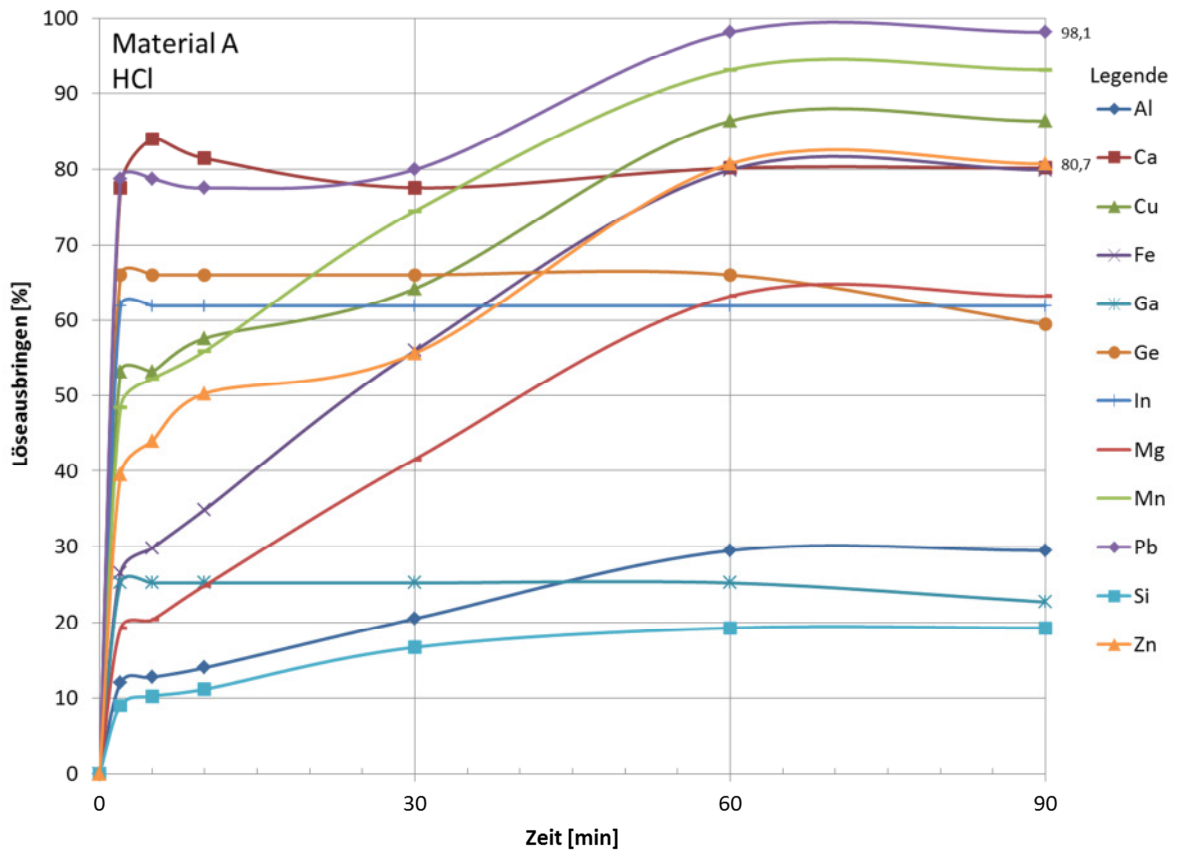


Abbildung 59: Löseausbringen aus Material A (Frankenscharnhütte) mittels HCl in Abhängigkeit von der Laugungsdauer (T=80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g/l)

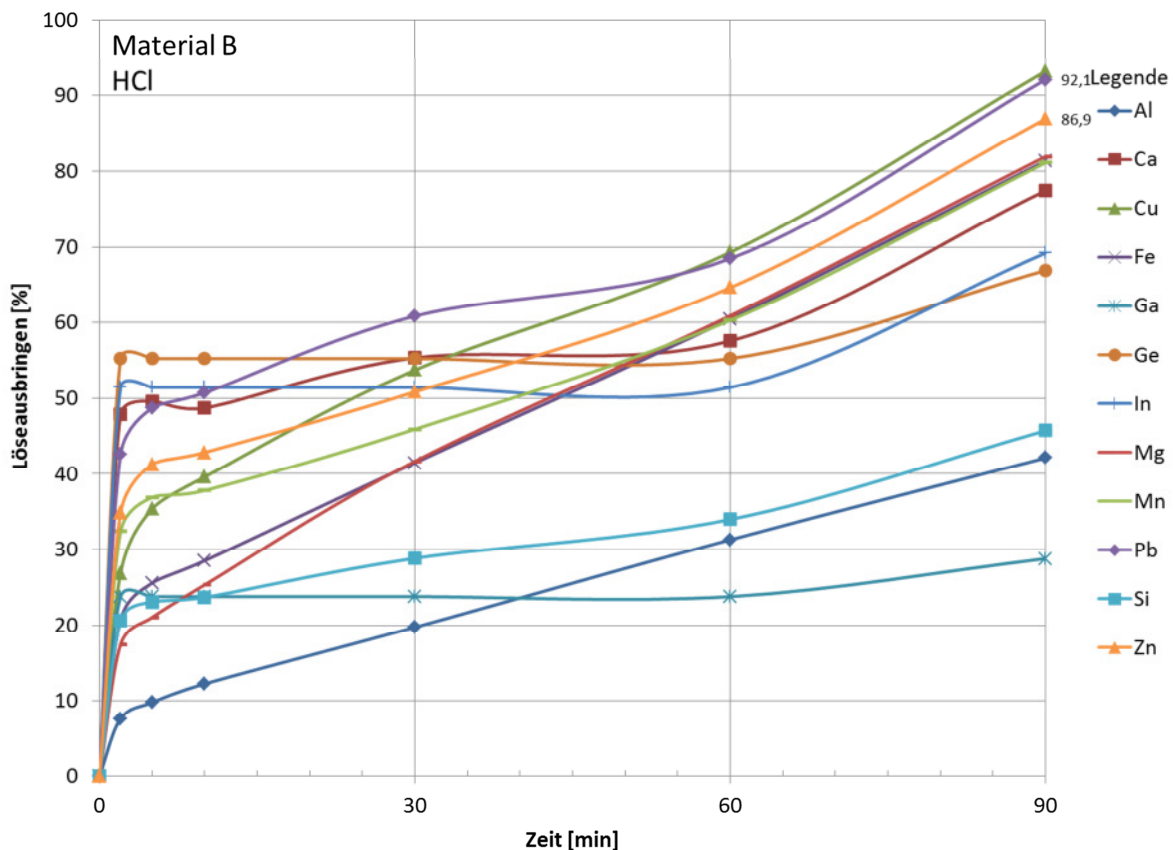


Abbildung 60: Löseausbringen aus Material B (Silberhütte) mittels HCl in Abhängigkeit von der Laugungsdauer ( $T=80\text{ °C}$ , Feststoffkonzentration: 100 g/l)

Das Laugen mit HCl, dessen Ergebnisse in Abbildung 59 und Abbildung 60 dargestellt sind, war grundsätzlich erfolgreich. Zink ist beim Material B zu 87 % in Lösung gegangen und Blei bei Material A sogar über 98 %. Die Ausgangsstoffe beinhalten zwar nur wenig Kupfer, jedoch geht dieses bei allen Versuchen zu ca. 90 % in Lösung. Für Material A ist die Laugung nach 60 min abgeschlossen. Bei Material B ist nach 90 min die Lösungsreaktion noch nicht abgeschlossen. Hier hätte eine weitere Zerkleinerung der Probe möglicherweise helfen können.

Die Verläufe bei den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zeitreihen (Abbildung 61 und Abbildung 62) unterscheiden sich von denen der HCl-Zeitreihen in der Reaktionszeit. Probe B hat hier bereits nach 60 min die Reaktion abgeschlossen. Weiterer wesentlicher Unterschied ist die Laugungsfähigkeit von Blei. Dieses liegt bei Material A bei 18,4 % und bei B sogar nur bei 3,6 %. Für den Zweck der Schadstoffentfrachtung wäre dieses Ergebnis ungenügend. Ein weiterer Nachteil beider Laugungsmittel ist das hohe Ausbringen von Silicium. Dieses ist in großen Mengen im Ausgangsmaterial vorhanden und erhöht den Säureverbrauch.

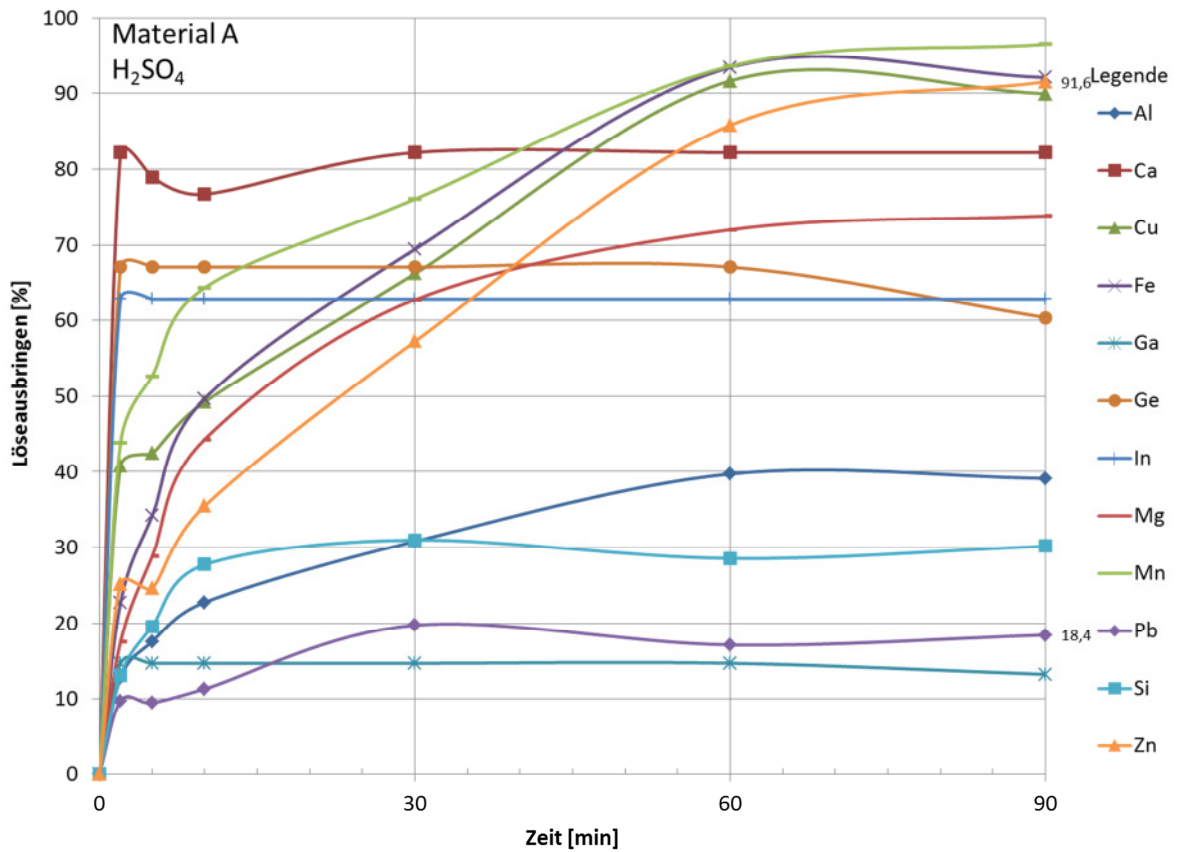


Abbildung 61: Löseausbringen aus Material A (Frankenscharrnhütte) mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Laugungsdauer (T=80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g/l)

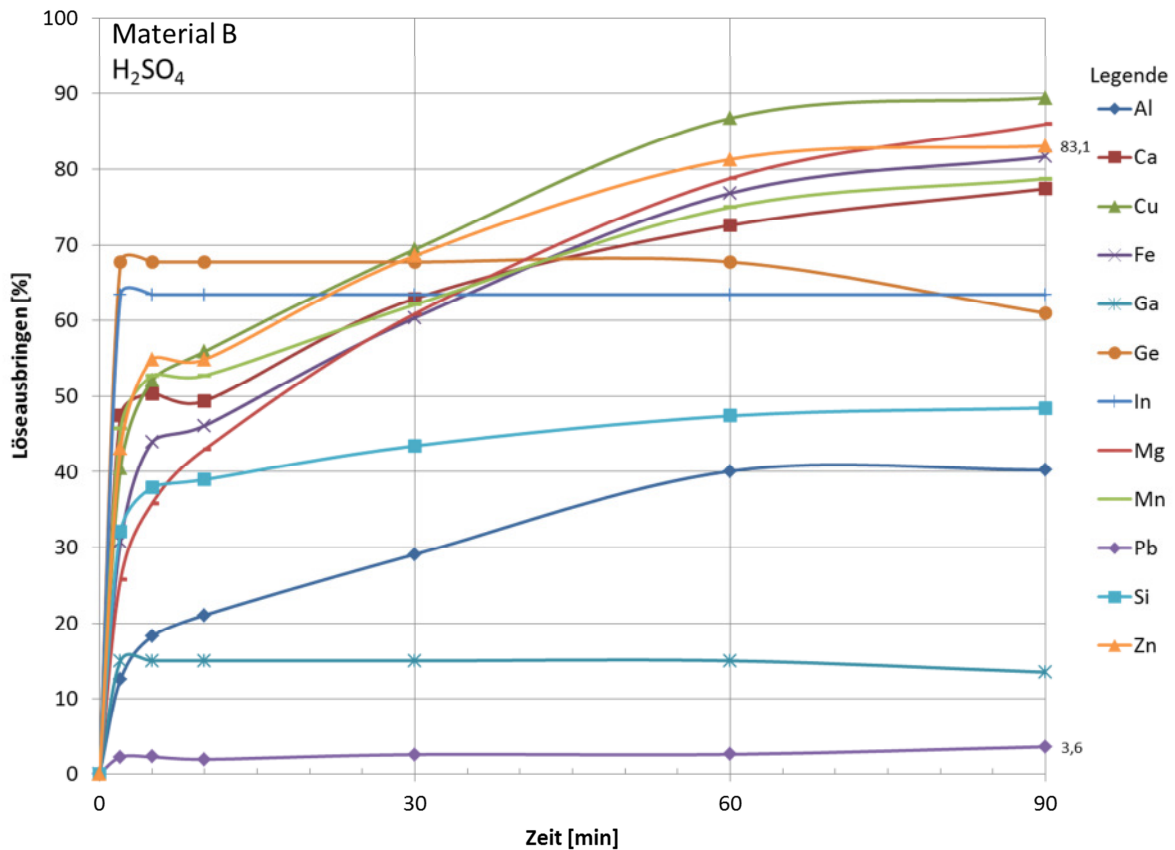


Abbildung 62: Löseausbringen aus Material B (Silberhütte) mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Laugungsdauer (T=80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g/l)

Bei beiden Laugungsmitteln ist das gleiche Reaktionsschema zu erkennen. Zunächst steigt die Kurve rasant in den ersten Minuten an und flacht dann im weiteren zeitlichen Versuchsverlauf stark ab. Die Reaktion ist demnach bei den meisten Metallen schnell beendet und die Laugungszeit kann reduziert werden. Eine Ausnahme bildet beispielsweise Zink, welches nach dem raschen Anstieg weiterhin in Lösung geht.

#### 2.1.4.3.3.5 Vergleich der Effektivität der verwendeten Laugungsmittel

Um die Effektivität der beiden Säuren zu vergleichen wurde der aufsummierte Gesamtanteil an Metallionen nach Probenmaterial und Säure verglichen. Abbildung 63 zeigt dieses grafisch. Bis auf für die Löslichkeit von Blei zeigen die beiden verwendeten Säuren kaum unterschiedliche Selektivität für die angewendeten Versuchsparameter.

Weiterhin ist in Abbildung 63 erkennbar, dass sich Material B deutlich besser auslaugen ließ. Eine Aufkonzentration mit Metallen bei Material A ist also mit deutlich höherem Aufwand verbunden. Dieser Mehraufwand wird nicht unerheblich sein in der Bewertung der Gewinnbarkeit verschiedener Elemente.

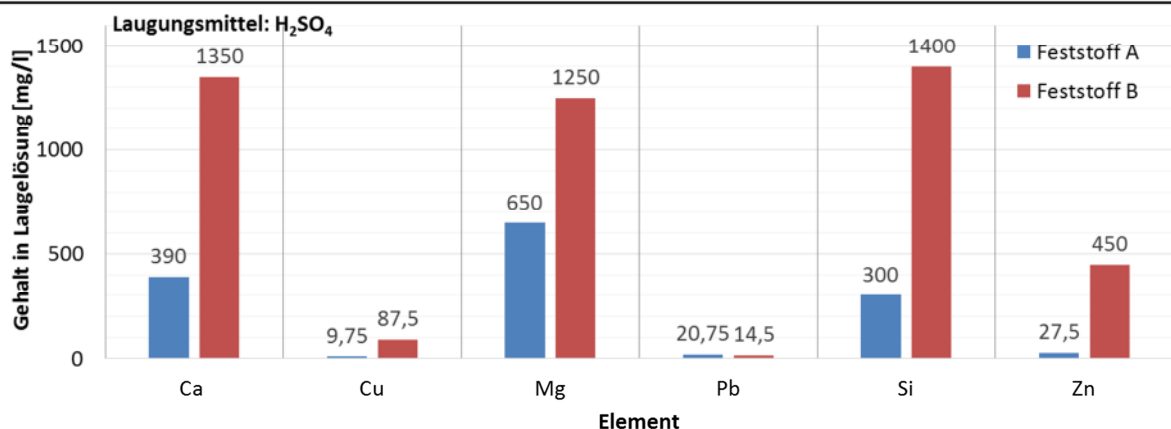
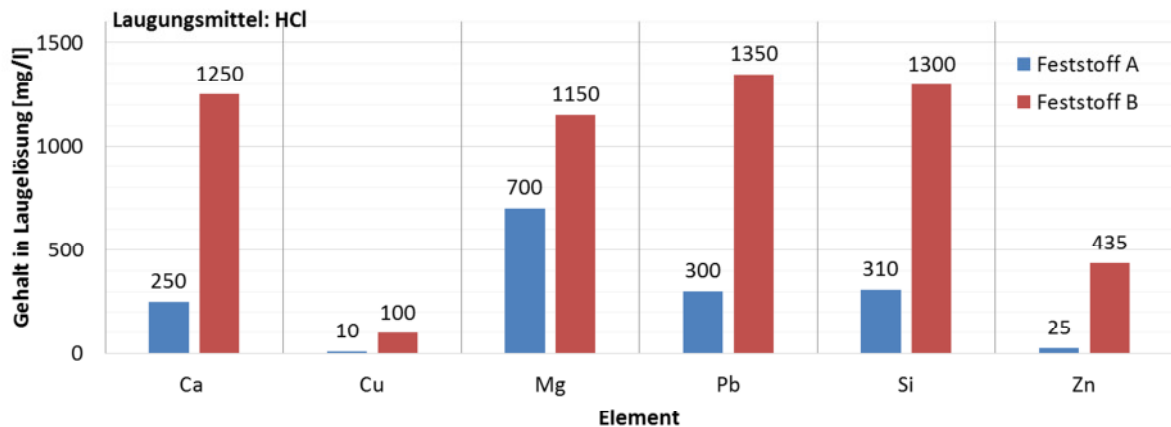


Abbildung 63: Metallgehalte in Laugelösung in mg/l; oben: HCl, unten: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Konzentration Laugungsmittel: 3 mol/l, Laugungsdauer: 90 min, T=80 °C, Feststoff: 100g/l A bzw. B, gemahlen mit Exzentrerschwingmühle)

#### 2.1.4.3.3.6 Bewertung der gelaugten Rückstände

Bei der Aufbereitung von Bergbauhalden muss auch dringend der Rückstand nach Aufbereitung berücksichtigt werden. Dieser besteht zu großen Teilen aus anorganisch-nichtmetallischen Bestandteilen wie zum Beispiel Quarz. Der Rückstand besteht bei einer zweiten Aufbereitung auch zu größeren Anteilen aus nichtmetallisch-anorganischen Bestandteilen, da bei der Primärgewinnung der Metalle die entsprechenden Erze bzw. Zielkomponenten zu einem höheren Anteil in dem Material vorhanden waren. Für den Fall, dass der Rückstand größere Anteile an Quarz (SiO<sub>2</sub>) enthält, kann geprüft werden, inwiefern sich der Rückstand zum Beispiel in der Glas- oder Zementindustrie verwendbar ist bzw. als Füllstoff in Betonen dienen kann. Im Folgenden wird die Verwendungsrouten von Quarz/Rückstand als Baustoff betrachtet.

Für eine spätere Verwendung als Baustoff darf der Rückstand bestimmte Metall- bzw. Schadstoffgehalte nicht überschreiten. In Abbildung 64 wird der Gehalt, der in dem Rückstand enthaltenen Schwermetalle Blei, Kupfer und Zink vor und nach einer Laugung mit Salzsäure unter optimalen Bedingungen dargestellt. Diese waren in diesem Fall eine Temperatur von 80 °C und eine Reagenzkonzentration von 3 mol/l. Zum Vergleich mit anerkannten Grenzwerten dient die LAGA Mitteilung 20 für die Anforderungen an die



stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen [42]. Hierzu wurden die Grenzwerte für mineralische Stoffe zum Einbau in der Klasse Z2 verwendet. Hiernach liegen die Grenzwerte für Blei bei 1000 ppm, für Kupfer bei 600 ppm und für Zink bei 1500 ppm.

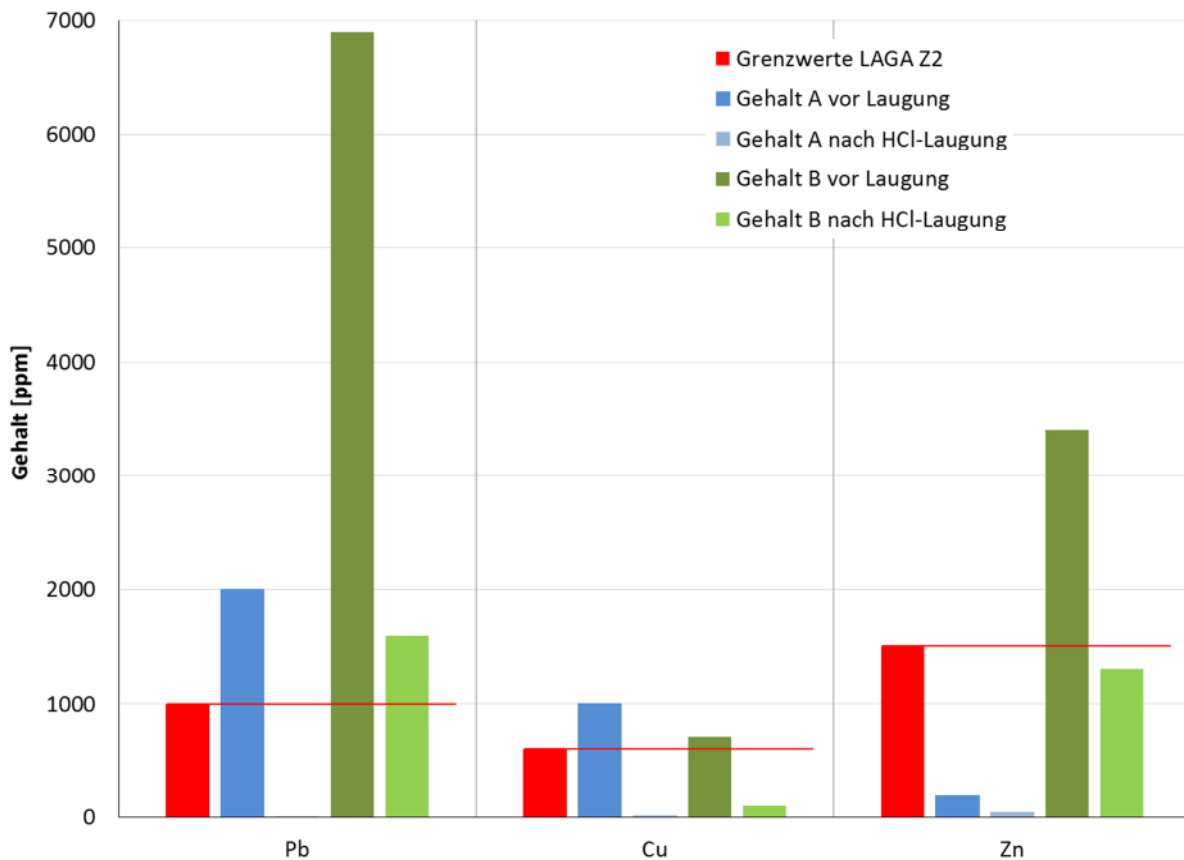


Abbildung 64: Pb-, Cu-, Zn-Gehalte im Rückstand vor und nach einer Laugung der Probe A mit HCl, sowie Grenzwerte nach LAGA (Klasse Z2) für die Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen

In Abbildung 64 ist zu erkennen, dass das Material A bereits vor der Laugung nahe den Grenzwerten und im Fall des Zinks sogar weit darunter liegt. Nach der Laugung werden die Grenzwerte weit unterschritten und somit könnte das Material bedenkenlos stofflich verwertet werden. Anders sieht es bei dem Material B aus. Hier überschreitet der Gehalt der kritischen Elemente um ein vielfaches die Grenzwerte, im Beispiel Blei sogar um den Faktor 7. Durch die Laugung können diese bei Kupfer und Zink wieder unter die Grenzwerte gebracht werden, jedoch nur sehr knapp. Trotz der überraschend guten Laugungsergebnisse bei Blei liegen die Werte nach der Laugung noch mit dem Faktor 2 über dem Grenzwert. Das Material B könnte also nicht ohne weitere Behandlung stofflich verwertet werden.

#### 2.1.4.3.4 Flotation

Flotation zur Trennung von Haldenmaterialien ist bei den betrachteten alten Halden sehr komplex. Je nach Verwitterungshorizont sind die Materialien verschieden stark oxidiert, so

dass die ursprünglich für sulfidische Erze verwendeten Flotationsmittel nicht mehr angreifen können. Das Haldenmaterial ist auch nicht gleichmäßig stark verwittert, so dass für das gleiche Zielmetall verschiedene Flotationshilfsmittel nötig wären (für Sulfide, Oxide, etc.). Zudem sind die restlichen Metallgehalte in dem Haldenmaterial und einzelnen Körnern sehr stark verwachsen und müssen erst liberiert werden. Dies führt zu weiterer Zerkleinerung eines ohnehin häufig schon feinen Materials, so dass die Grenzen der Flotation erreicht werden. Im CUTEC Institut wurde deshalb auf den Ansatz des Lösens und Laugens mit anschließender Ausfällung gesetzt und grundlegende Untersuchungen dazu durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.4.3.3 ab Seite 86).

### 2.1.5 Vergleichende ökobilanzielle Betrachtung der Verfahrenstechniken

Eine ganzheitliche Ökobilanz ist sehr anspruchsvoll. In der Ecoinvent-Datenbank, die für das Programm UMBERTO genutzt wird, sind einzelne Verfahren bereits hinterlegt. Hierbei handelt es sich um Industrieprozesse, gemittelt über die Weltproduktion. Der Einfluss einzelner Verfahrensänderungen aus Laborverfahren lässt sich kaum mit dieser von der Architektur her statischen Software darstellen. Dies resultiert zum einen aus fehlenden Up-Scaling Daten der Laborverfahren. Diese werden benötigt, da das Up-Scaling erfahrungsgemäß selten linear verläuft. So wurde in diesem Projekt kein Verfahren entwickelt, welches nach industriellen Maßstäben beurteilt werden kann. Für einzelne Verfahrensschritte, wie zum Beispiel einen möglichen Haldenabbau mit entsprechenden Umweltauswirkungen durch kraftstoffverbrauchende Bagger und Lastkraftwagen, können Daten dem Tool „Umberto“ bzw. der Ecoinvent-Datenbank entnommen werden. Das Tool „Umberto“ hat zudem Deponien als Rohstoffquellen bislang nicht vorgesehen und eignet sich, wie sich im Laufe der Bearbeitung gezeigt hat, eher nicht für die summarische Modellierung einzelner, vergleichsweise kleiner, Halden (siehe auch [43]).

Aus den genannten Gründen wurde für die ökobilanzielle Betrachtung nach Abwägung aller Einflussfaktoren folgende Herangehensweise entwickelt:

- ▶ modularer Aufbau für z.B. Gewinnung, Transport oder Aufbereitung (vgl. auch Seite 106)
- ▶ einzelne Module sind bereits bekannt sind und mit Daten hinterlegt
- ▶ neue Module können unabhängig voneinander und nach neusten Erkenntnissen eingepflegt und aktualisiert werden
- ▶ beispielhafte Erläuterungen am Beispiel Zink (ab Seite 101)

#### 2.1.5.1 Wirtschaftliche Rahmenbedingungen der ökobilanziellen Betrachtungen

Um die Ressourceneffizienz abschätzen zu können müssen die Marktpreise der relevanten Metalle im Auge behalten werden. Abbildung 65 zeigt die Preisentwicklung verschiedener Metalle über den Zeitraum der Projektlaufzeit. Allgemein lässt sich dort erkennen, dass die Preise Anfang 2011 auf einem Höchststand waren und weitere Peaks zu Beginn der Jahre 2012 und 2013 lagen. Der allgemeine Trend für den erzielbaren Preis einer Tonne der dargestellten Metalle geht aber im Betrachtungszeitraum bis Anfang 2016 deutlich nach unten. Dies ist in der Rechnung der Wirtschaftlichkeit zu berücksichtigen, da mit fallenden Rohstoffpreisen die möglichen Erlöse sinken und die entwickelten Prozesse entsprechend günstig sein müssen, damit es sich rechnet. Dies ist nicht immer gegeben und hat sich seit Projektbeginn nicht günstig entwickelt. Zudem sind die hier dargestellten Marktpreise für hochreine Produkte. Die „Vorprodukte“, die im Verlauf des Projektes erzielt werden konnten haben einen entsprechend geringeren Marktpreis. Mit steigenden Rohstoffpreisen werden Verfahren zum Rückbau aber wieder dementsprechend attraktiver.

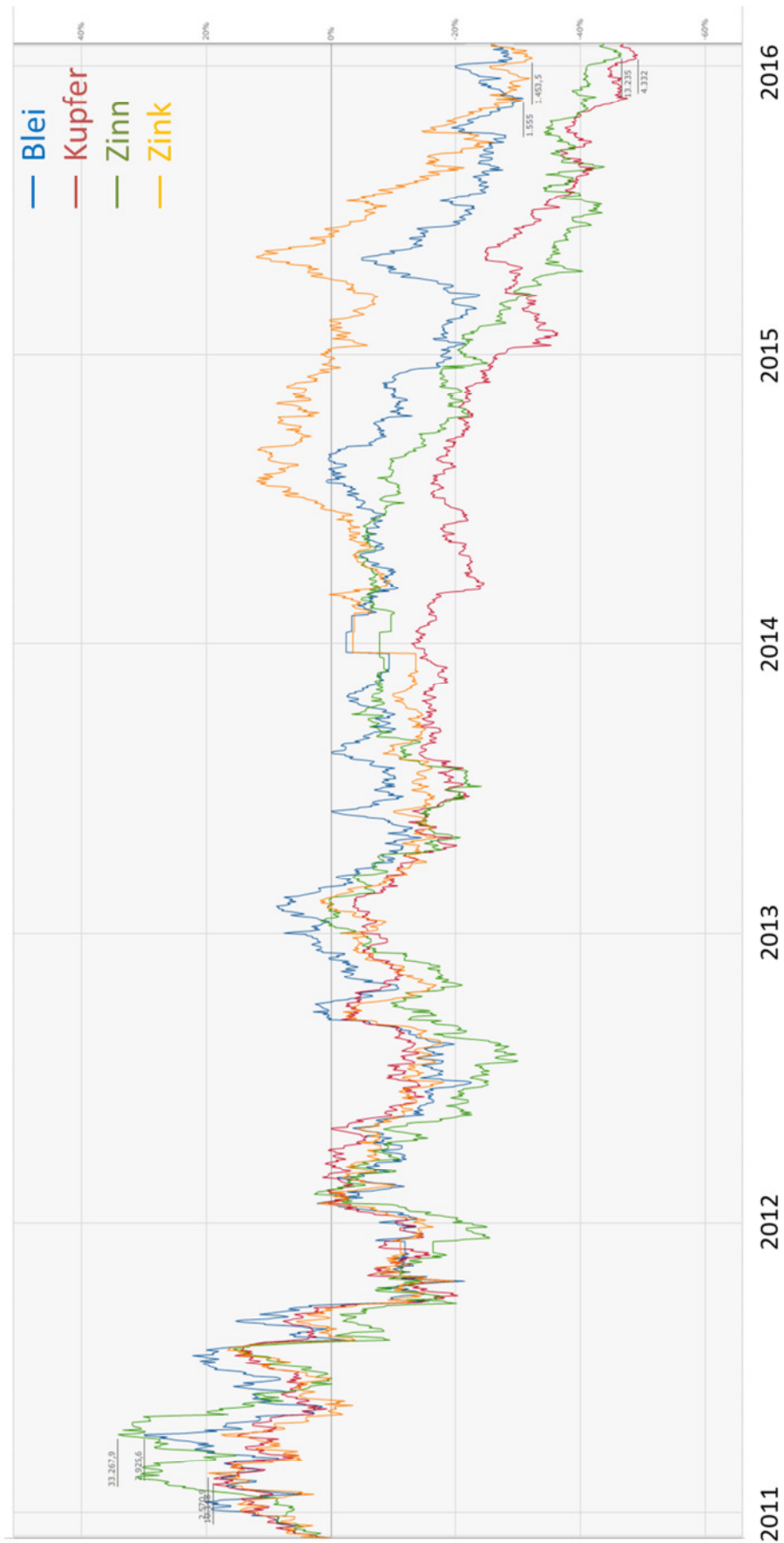


Abbildung 65: Marktpreisentwicklung von Blei, Zinn, Kupfer und Zink über die Projektlaufzeit [44]

### 2.1.5.2 Bilanzierung der am CUTEC angewendeten Verfahren

Am CUTEC Institut konnten durch die Durchführung von Laugungsversuchen, mit Wasser und niedrig konzentrierten Säuren, sowie dem Einsatz der Schwingmahlung der erfolgreiche Übergang von Metallionen aus dem Material in die wässrigen Medien nachgewiesen werden. Durch Ausfällung und Aufkonzentration sind somit marktfähige Produkte denkbar. Hier kann aber nur die Abreicherung des Ausgangsmaterials an Metallionen bzw. die Möglichkeit Metallionen in Lösung zu bringen betrachtet werden.

Am Beispiel von Zink soll der Beitrag für eine mögliche Entlastung des Primärzinkbedarfs in Deutschland durch recyceltes Sekundär-Zink aus den Westharzer Halden dargestellt werden.

Hierfür wird das Zinkpotenzial der Harzer Halden mit der etablierten primären (Abbildung 66 a)) und sekundären Zinkgewinnung zum Vergleich dargestellt, sowie ein neu entwickeltes Verfahren zur kalten Entzinkung. In dem BMBF-geförderten Vorhaben „Entzinken von Stahlschrotten – Nachhaltigkeitsanalyse“ (FKZ 033R021A, 2009-2012) wurde bereits untersucht wie eine Alternative zur Sekundärzinkgewinnung aus dem Wälzprozess (Abbildung 66 b)) aussehen kann. Durch eine frühe Laugung im Prozess wird der Wälzprozess (hier Rösten) umgangen und bereits entzinkte Schrotte dem Wiedereinschmelzen im Elektrolichtbogenofen übergeben. Der vorgeschlagene Prozess arbeitete mit Schwefelsäure, da die Prozesssäuren der Zinkgewinnung durch Elektrolyse ebenfalls schwefelsäurehaltig sind (Abbildung 66 c)). Im Projekt ROBEHA wurden ebenfalls Laugungsversuche mit Schwefelsäure durchgeführt, so dass für die entstehenden mit Zink beladenen Säuren eine etablierte Gewinnungsmethode (Elektrolyse) und Infrastruktur durch bestehende Firmen zur Verfügung steht.

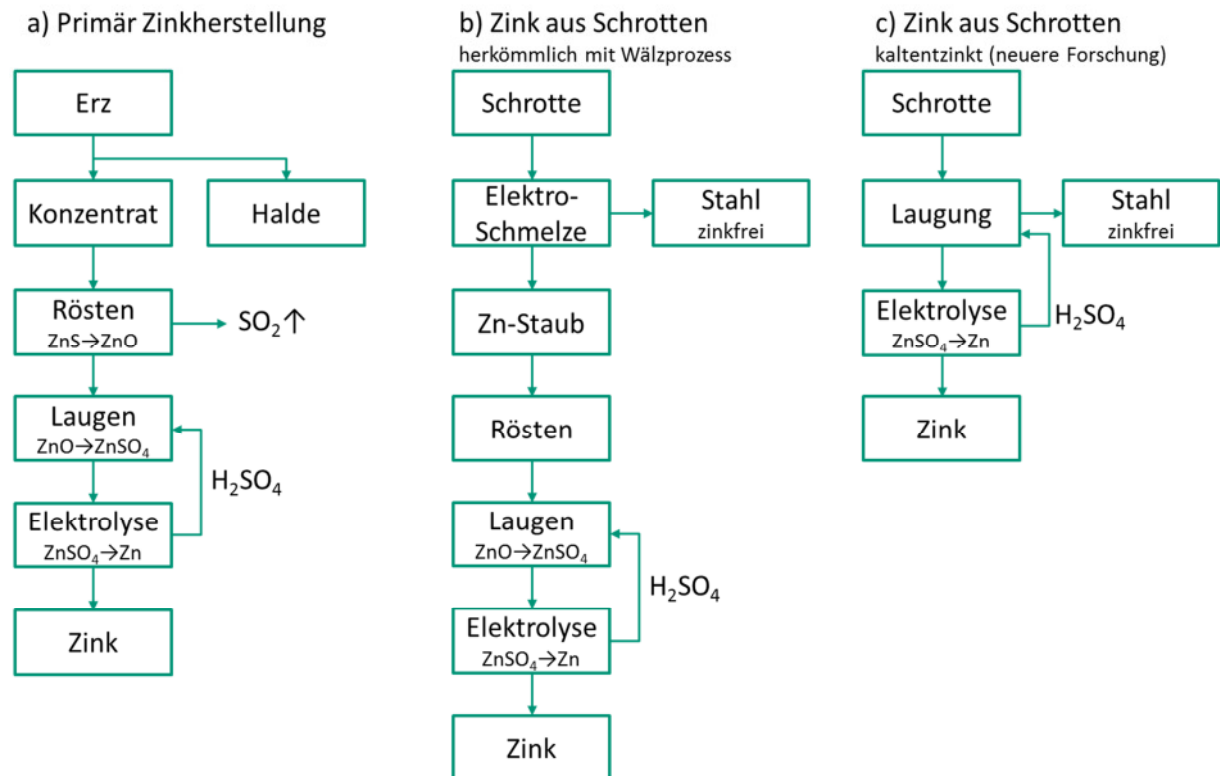


Abbildung 66: Identifizierte bzw. entwickelte Verfahren der Gewinnung von Zink mit a) primärer und b),c) sekundärer Zinkgewinnung

Das von dem CUTEC Institut vorgeschlagene Verfahren führt ein entstehendes Zwischenprodukt der herkömmlichen Zinkherstellung zu. In Abbildung 67 ist dargestellt wie dieser Materialstrom in die bestehenden Verfahrens- und Prozessketten integriert werden könnte.

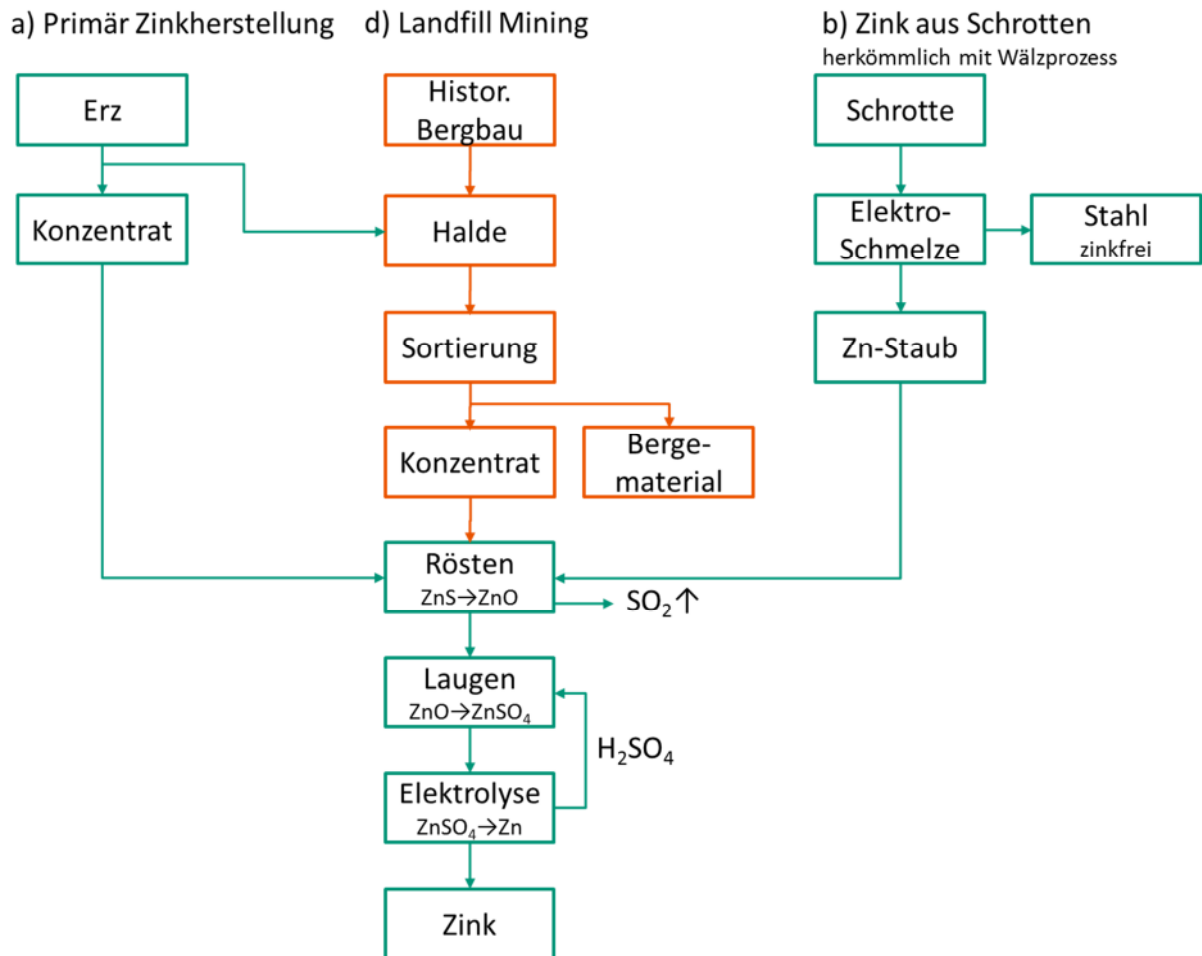


Abbildung 67: Landfill Mining integriert in etablierte Verfahrensketten am Beispiel Zink

Aus Proben der dritten Probenahme (A Frankenscharrnhütte und B Silberhütte), die eine Schlackehalden repräsentieren, konnten mit 60 minütiger Laugung mit Schwefelsäure etwa 80 % des enthaltenen Zinks entfernt und in Lösung gebracht werden. Die Prozessschritte ähneln der primären Zinkherstellung indem statt des Erzes das Haldenmaterial in die Aufkonzentrierung geht. Je nach Verwitterungszustand des Materials kann das Rösten (Umwandeln von Sulfiden in Oxide) entfallen und direkt eine Laugung angestrebt werden.

Die beprobte Halde der dritten Probenahme (B Silberhütte) hat laut Halden-Kataster ein Volumen von 50.000 m<sup>3</sup>. Der Zinkanteil in dieser Halde ist mittels der Analysen aus dem Projekt abgeschätzt zu 374 t Zink (0,34 % Zink). Von diesem Zink können aus dem Material nach vorheriger Zerkleinerung etwa 80 % - um 300 t - in schwefelsaure Lösung überführt werden. Für die Behandlung der gesamten Halde mit Bedingungen wie bei den durchgeführten Versuchen müssten also 110.000 t Haldenmaterial zerkleinert werden und bei einem Feststoff/Lauge-Verhältnis von 100 kg Feststoff pro 1 m<sup>3</sup> Lauge (verdünnte Schwefelsäure) insgesamt 1.100.000 m<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure durchlaufen. Die Säure kann bei der Elektrolyse zurückgewonnen werden. Nach der Laugung findet eine fest-flüssig Trennung statt (Zentrifuge), wobei geringe Mengen Lauge im festen Produkt verbleiben. Die Säure kann aus dem Elektrolyseprozess zurückgewonnen werden. Es wird insgesamt ein

Säureverlust von 10 % angenommen. Es wäre also mit einem effektiven Säureverbrauch/-verlust von 1 m<sup>3</sup>/Tonne behandeltem Haldenmaterial zu rechnen.

Für alle Halden im Westharz, die mit den Annahmen, dass ca. 239.000 t Zink in Berge- und Aufbereitungshalden sowie 320.000 t Zink in Verhüttungs- und Mischhalden vorhanden sind (vgl. Seite 20) versehen sind, lässt sich eine mittels schwefelsaurer Laugung von feingemahlenem Haldenmaterial gewinnbare Menge an Zink von insgesamt 447.000 t Zink berechnen. Dieses Zink muss schließlich noch mittels üblicher Verfahren aus der schwefelsauren Lösung extrahiert werden, wobei etwa 220 Mio. m<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure für rund 22 Mio. t Haldenmaterial durchlaufen und abgeschätzt etwa 22 Mio. m<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure verbraucht werden würden.

Als Vergleich ist einmal die Weltjahresminenproduktion für Primärzink in Abbildung 68 dargestellt über die letzten 10 Jahre (Werte für 2015 sind abgeschätzt) aus Daten der USGS von 2007-2016 [45]. Nach den angestellten Berechnungen lagert im Westharz etwa die Jahresminenproduktion für Zink in Bolivien.

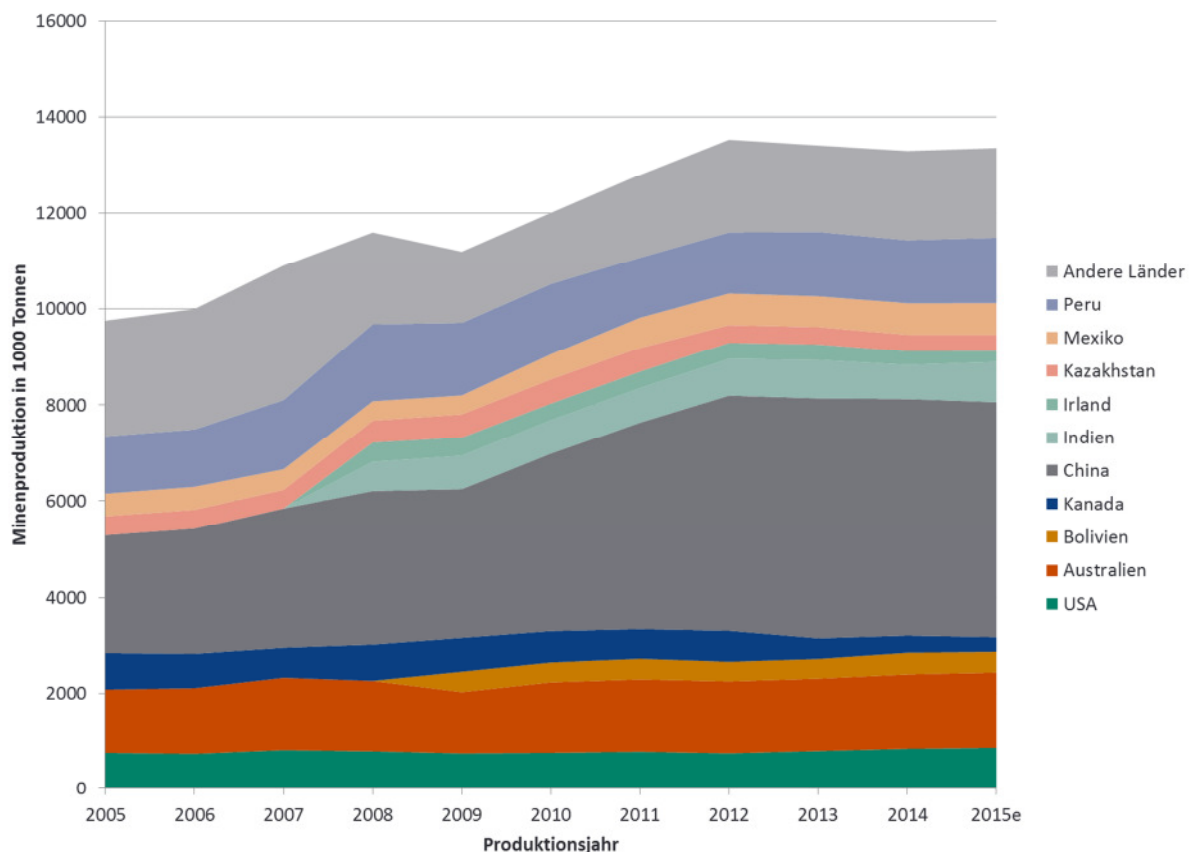


Abbildung 68: Weltjahresminenproduktion von Zink der letzten 10 Jahre nach [45]

Eine Abschätzung nur für Harzer Verhüttungshalden mit den in Tabelle 1 und Tabelle 2 abgeschätzten Werten ergibt ein zu behandelndes Volumen von 1,9 Mio. m<sup>3</sup> Haldenmaterial



mit einer Gesamtmasse von 4,18 Mio. t (bei Dichte 2,2 t/m<sup>3</sup>) und abgeschätzt einem Zinkgehalt von 8 % und entsprechend etwa 320.000 t (davon 80 % gewinnbar: 256.000 t Zink). Diese Massen müssten abgebaut, transportiert, zerkleinert und – für dieses Beispiel – mit Schwefelsäure gelaugt werden. Wenn die schwefelsäurehaltige Prozesslösung mit Zink angereichert werden konnte kann diese im bestehenden Prozess des Zinkwerk zur Zinkgewinnung durch Elektrolyse eingesetzt werden.

Den Erlösen für das auf diese Weise gewonnene Zink nur aus Verhüttungshalden von derzeit rund 388 Mio. US\$ (bei 1514,- US\$ pro Tonne Reinzink, LME 25.01.2016) stehen verschiedene Kosten gegenüber

- ▶ Schaffung einer Infrastruktur und Behandlungsanlage
- ▶ Abbau des Haldenkörpers
- ▶ Transport zur Behandlungsanlage
- ▶ Zerkleinerung (Brechen, Mahlen) (rund 14 kWh/t<sub>Material</sub>)
- ▶ Aufkonzentrierung
- ▶ Rösten (entfällt wenn ZnS bereits verwittert ist zu ZnO)
- ▶ Laugung mit 1 molarer Schwefelsäure
- ▶ Ersatz von abgeschätzt 10 % Laugungsflüssigkeit pro Tonne behandeltem Material
- ▶ Reinigen der Laugungsflüssigkeit von unerwünschten Begleitelementen/Metallen
- ▶ Fest-flüssig Trennung
- ▶ Transport beladener Schwefelsäure zu Elektrolyseanlage
- ▶ Verwertung oder Deponierung des festen Laugungsrückstands

Abbildung 69 zeigt beispielhaft die Oberfläche eines entwickelten Excel-Tools zur Kostenabschätzung mit variablen Standortbedingungen. Es können Parameter wie Transportwege eingegeben werden bzw. Medienverbräuche dynamisch angepasst werden. Die Energiekosten für die Industrie wurden in diesem Beispiel angenommen mit 8,09 €-Cent pro kWh für 2015 [46]. In diesem Beispiel sind noch nicht die Personalkosten berücksichtigt, die hauptsächlich für Fahrer der Transportfahrzeuge anfallen. Dazu kommen ein Betriebsingenieur (eventuell nicht Vollzeit auf dieser Anlage) und zwei bis drei Techniker/Gesellen für den Betrieb der Anlage.

Position	Name	zu behandelnde Masse	€	€/Tag	€/Tonne Material
1	Projekt: Haldenrückbau	Musterhalde	4,18 Mio.t		
2		Anschaffungskosten		laufende Betriebskosten	Legende:
3				€/Tag	Eingabe
4					Berechnung
5	1	Land	€	Pacht?	
6	2	Zufahrt	€	Instandhaltung?	
7	3	Gebäude	€	Instandhaltung?	
8	4	Maschinen	€	Miete? Instandhaltung?	
9	5	Lager	€	Instandhaltung?	
10	6	Abbau Haldenkörper	€	€/Tag	€/Tonne Material
11	7	Transport zur Anlage	€	132,00 €/Tag	€/Tonne Material
12		Fahrtweg LKW	50 km	0,33 €/km	
13		Zahl Fahrten	8 /Tag		
14	8	Zerkleinerung, Brechen, Mahlen	-	- €/Tag	14,1 kWh/Tonne Material
15	9	Aufkonzentrierung	-		kWh/Tonne Material
16	10	Rösten			kWh/Tonne Material
17			Grundstock in Abh. Anlage	Bedarf/Verlust pro Tonne Material (Halde)	Verlustausgleich Säure
18	11	Laugung	1molar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t	1,062 t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t Material	30 €/Tonne Material
19	12	Reinigung	0 €	€/Tag	€/Tonne Material
20	13	Fest-flüssig Trennung	Dekanter-zentrifuge	€/Tag	kWh /Tonne (Material+Lauge)
21					kWh /Tonne (Material)
22					€/Tonne Material
23	14	Transport H2SO4 zu Elektrolyse	Tankklaster €	68 €/Tag	€/m <sup>3</sup> Lauge
24		Fahrtweg LKW	100 km	0,33 €/km	
25		Zahl Fahrten	2 /Tag		
26	15	Deponierung Rückstand	s.Position 7	€/Tag	€/Tonne Material
27					
28					
29					
30					
31					
32		Summe Anschaffungskosten	0 €		
33		Summe pro Tonne Material	14,1 kWh		Strompreis Industrie 2015
34		Summe pro Tonne Material	30 €		0,0809 €/kWh
35		Summe pro Tonne Haldenmaterial	31,14 €		
36		Summe pro Arbeitstag	198 €		
37					
38					
39		Summe für Halde: Musterhalde			
40		mit Gesamtmasse [Mio. t]	4,18		
41					
42					

Abbildung 69: Excel-Tool zur Kostenabschätzung (in Entwicklung)

### 2.1.5.3 Bilanzierung der von Projektpartnern entwickelten Aufbereitungsverfahren

#### 2.1.5.3.1 Einleitung

Die Verfahrensentwicklung wurde in gemeinsamen Gesprächen jeweils an die Gegebenheiten bzw. Zwischenergebnisse angepasst. Im Folgenden wird aus einem Protokoll eines Verbundtreffens zitiert, wo die Zielsetzungen entsprechend angepasst wurden: „Prof. Dr. Eberhard Gock stellte Vorgehensweise und Ergebnisse der Aufbereitung an der TU Clausthal vor. Er wies auf die Begleitkosten der Aufbereitung hin. Die Bilanz muss auch den Energieaufwand abbilden, den er zum Beispiel beim Mahlen auf 80 bis 100 kWh pro Tonne beziffert. Zielsetzung der Aufbereitung im IFAD war bisher die Gewinnung eines möglichst reinen Konzentrats. Zielmetall war im Fall der Pochsandhalde Blei mit Silber und Antimon. Die restlichen Schwermetallgehalte blieben in dem Material, das Dorfner Anzplan zur Verwertung der Nichtmetallfraktion erhielt. Diese Vorgehensweise ergab sich insbesondere aus dem Anspruch, aus

der Halde den im Vergleich zum Aufwand höchsten Rohstoff-Wertgewinn zu beziehen. Die anschließend diskutierte Verringerung des Gefährdungspotenzials verlagerte die Aufmerksamkeit der Aufbereiter an der TU Clausthal auf die generelle Entmetallisierung: Die nächsten Aufbereitungsversuche werden daher auch darauf ausgelegt, alle Schwermetalle als komplexes Konzentrat aus dem Haldenmaterial zu separieren. Damit wäre der Beitrag zur Schadstoff-Entfrachtung besonders hoch, während die Selektion der jeweiligen Schwermetalle auf weitere Verfahrensschritte und große Mengen an Reagenzien angewiesen wäre, die die Rentabilität der Aufbereitung nicht verbesserten. Dafür ist die Gewinnung eines Kollektiv-Konzentrats aber auch als Möglichkeit zu bilanzieren, das an die Schwermetall-Gehalte gebundene Gefährdungspotenzial der Altablagerung zu reduzieren. In welchem Umfang das gelingt, hängt von den erzielbaren Quoten ab. Thomas Felbinger, Dorfner Anzoplan, ergänzte die Vorstellung um Informationen zur Verwertung der Nichtmetallfraktion. Auch hier bestimmte der mechanische Aufschluss des Materials die ersten Arbeitsschritte. Die möglichen Verwertungswege ergeben sich dann in Abhängigkeit von den erzeugbaren Qualitäten. Ziel ist ein möglichst hochwertiger Einsatz des Materials; die Optionen reichen von der Glasproduktion bis zum Zuschlag bei der Produktion von Baustoffen. Auch bei Dorfner Anzoplan liegen den Verfahren sowohl das Gesamtmaterial oder die bereits teilentfrachtete Fraktion zugrunde.“

#### 2.1.5.3.2 Bilanzierung der Verfahren des Projektpartners IFAD

Erste Verfahrensansätze des IFAD beruhen auf der Nutzung hoher Zerkleinerungsgrade durch lange Mahldauern mit Schwingmühlen, dem Einsatz hochkonzentrierter Säuren bei erhöhten Temperaturen und dem Kristallisieren bestimmter Bestandteile zu größeren Agglomeraten sowie der Flotation dieser Agglomerate zur Trennung von weiteren Bestandteile zur Konzentratherstellung. Bei diesen Vorkonzentraten handelt es sich im Allgemeinen um schwermetallhaltige Konzentrate wie PbS oder ZnS. Für die Schwermetallentfrachtung der Haldenkörper ist dies positiv einzuordnen, wirtschaftlich werden sich diese Konzentrate kaum darstellen lassen. Sie können allenfalls einen positiven Deckungsbeitrag für mögliche Sanierungen leisten.

In Abbildung 70 ist das Verfahren in idealer Form integriert worden für die Darstellung eines Aufbereitungsprozesses.

Der Projektpartner IFAD hat die Projektlaufzeit kostenneutral verlängert und ist noch mit der Verfahrensentwicklung beschäftigt. Neuere Verfahrensansätze sind zum Zeitpunkt der Berichterstellung (Januar 2016) nicht bekannt.

#### 2.1.5.3.3 Bilanzierung der Verfahren des Projektpartners Dorfner

Soweit bekannt ist besteht die Grundidee der Aufbereitung bei dem Projektpartner Dorfner zunächst aus der Abtrennung möglichst sauberen Bergematerials (nichtmetallische Fraktion). Hierfür wurde u.a. die energetisch günstige elektrodynamische Fragmentierung genutzt. Mittels optischer Sortierverfahren wurde anschließend möglichst sauber die metallische von der nichtmetallischen Fraktion getrennt. Für die nichtmetallische Fraktion werden Verwertungswege geprüft. Die Einsetzbarkeit dieser Fraktion hängt jeweils stark vom

restlichen Schadstoffgehalt und den Anforderungen der Empfänger der Fraktionen ab. Dies ist stark haldenspezifisch und muss jeweils geprüft werden. Hier ist keine allgemeine Bilanzierung für alle Haldenkörper möglich sondern sie muss für jede Halde einzeln erfolgen um die Datengrundlage für die Bilanzierung zu erarbeiten.

Die aussortierte metallhaltige Fraktion könnte als quasi schon aufkonzentriertes Material in die Verwertungswege, die vom IFAD vorgeschlagen werden, eingehen. In Abbildung 70 ist dieser Verfahrensvorschlag integriert für einen Aufbereitungsprozess.

Der Projektpartner Dorfner hat die Projektlaufzeit kostenneutral verlängert und ist noch mit der Verfahrensentwicklung beschäftigt. Zum Zeitpunkt der Berichterstellung (Januar 2016) sind dem CUTEC Institut keine bilanzierbaren Verfahrenswege mit belastbaren Daten bekannt.

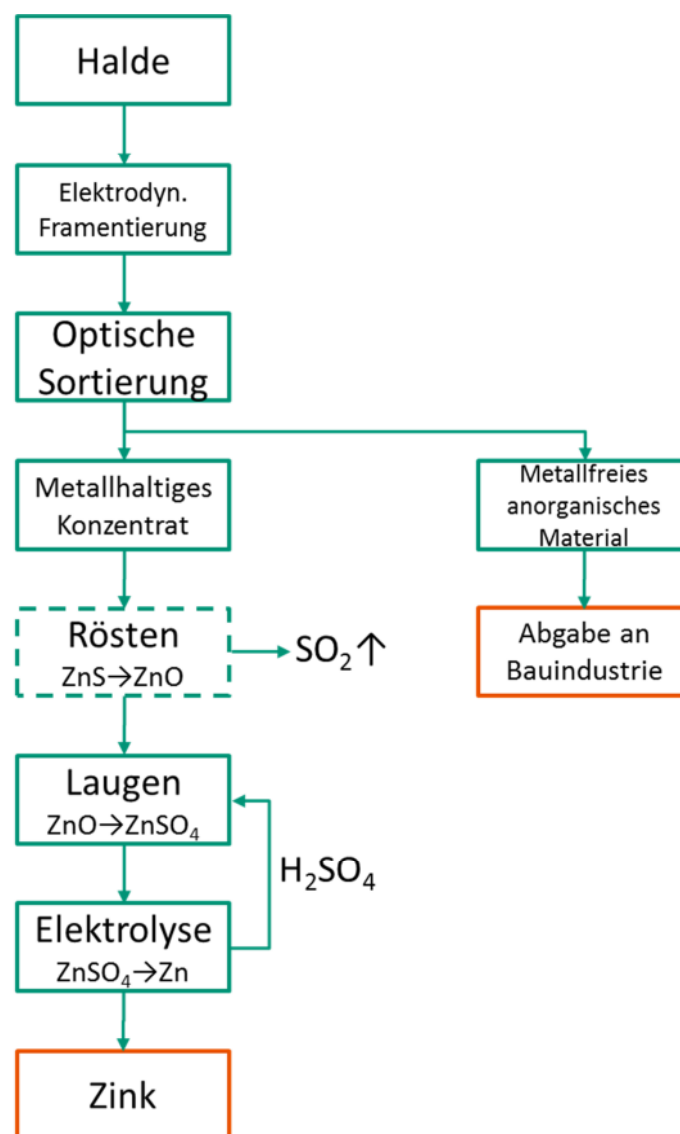


Abbildung 70: Aufbereitung von Haldenmaterial mit neuen Verfahren der Projektpartner; mit Orange sind wertschöpfende Produkte gekennzeichnet

Durch die (optische) Sortierung und Aufkonzentrierung könnte der zu behandelnde Anteil an Haldenmaterial deutlich reduziert werden, so dass sich alle Folgekosten wie Energiekosten oder Säureverbrauch ebenfalls deutlich verringern.

### 2.1.6 Entwicklung eines Expertensystems zur Aufbereitung von Rückständen der Metallgewinnung für das Urban Mining

In diesem Abschnitt werden die logischen Schritte entwickelt, die bei der Aufbereitung von Rückständen der Metallgewinnung logisch aufeinander aufbauen.

- ▶ Auffinden / Charakterisierung der Halde:
  - Aus Aufzeichnungen der Verursacher
  - Aus alten Bergbaukarten
  - Aus Satelitenbildern (vgl. r<sup>3</sup>-Projekt REStrateGIS: Konzeption und Entwicklung eines Ressourcenkatasters für Hüttenhalden durch Einsatz von Geoinformationstechnologien und Strategieentwicklung zur Wiedergewinnung von Wertstoffen (FKZ: 033R103)
  - Bodenschutzbehörde, Kataster
  - Durch geophysikalische Untersuchungen (Bestandteile, Mächtigkeit, Volumen der Halde)
- ▶ Charakterisierung der Haldenbestandteile:
  - Bestimmung aller wichtigen Kennwerte wie Zusammensetzung, Mineralik, Korngrößenverteilung, Oxidationsgrad der Erzbestandteile, Verwachsungsgrad, Gefüge
- ▶ Zu unterscheiden sind bei der dem Haldentyp angemessene Aufbereitung:
  - Zielmetalle / Erze die zu den Halden geführt haben
    - Blei-Zink-Kupfer
    - Eisen
  - Halden aus Bergematerial: bereits früh aussortiertes Gangmaterial mit nahezu keinen verwertbaren Metallanteilen (zur Entstehungszeit der Halde)
  - Halden aus der Aufbereitung: z.B. Waschberge (Kiese, grob), Pochsande (fein) oder Flotationsrückstände (fein, z.T. in Bergeseen eingeleitet)
  - Halden aus der Verhüttung: z.B. Schlackehalden
- ▶ Einbeziehung weiterer Daten wie Haldenvolumen („lohnt sich die Aufbereitung vor Ort“), Zugänglichkeit/Verkehrsanbindung oder Eigentumsverhältnisse

Abbildung 71 stellt die entwickelte Struktur des entwickelten Expertensystems dar.

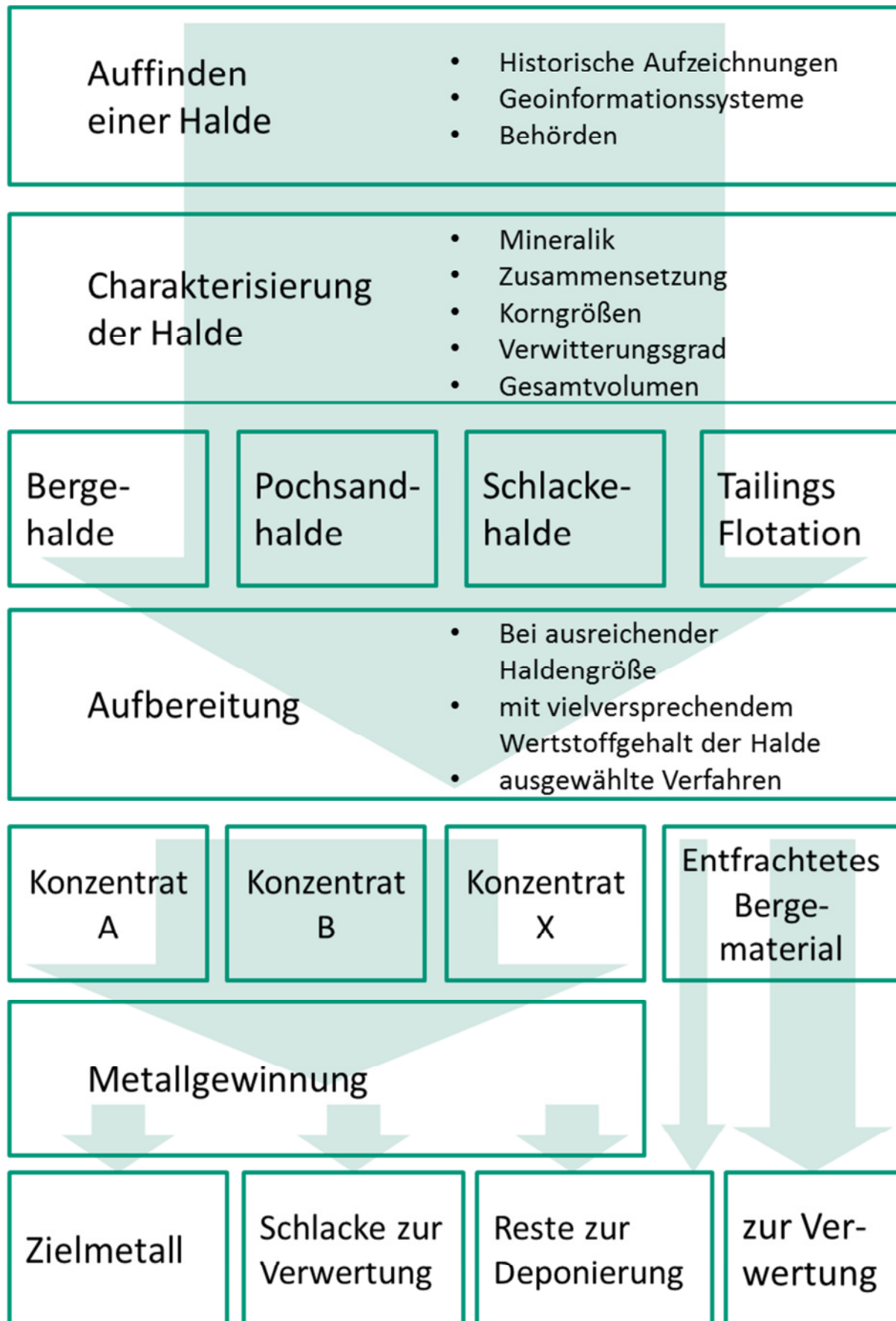


Abbildung 71: Expertensystem für die Aufbereitung von Bergbauhalden

Nicht jedes Untersuchungs- bzw. Aufbereitungsverfahren eignet sich für jedes Haldenmaterial. Für röntgenografische Untersuchungen ist ein hoher kristalliner Anteil im Haldenmaterial von Vorteil, für Sortiertechniken, die auf optischer Sensorik beruhen, muss eine bestimmte Mindestkorngröße vorherrschen. Physikalische Verfahren zur Trennung haben eine bestimmte Trennschärfe (z.B. optische Erfassung und Trennung), chemische Verfahren wie Flotation gehen selektiv auf z.B. Sulfate (es muss sichergestellt sein, dass diese auch noch vorhanden sind). In den nachfolgenden Tabellen soll deshalb übersichtlich dargestellt werden welche Methoden sich für bestimmte Haldentypen eignen. Dabei gibt Tabelle 16 Charakterisierungsmöglichkeiten wieder, Tabelle 17 passende Aufbereitungsmethoden.

Tabelle 16: Eignung verschiedener Charakterisierungsmethoden nach Haldenart

Haldenart Methode	Bergematerial	Waschberge	Pochsand	Flotations- rückstände	Schlacke- halden
RFA/RDA zur Zusammensetzungs- bestimmung	+	+	+	+	-
ICP-OES	+	+	+	+	+
Korngrößenverteilung vor Aufbereitung (Siebung)	++	++	++	+	++
Korngrößenverteilung nach Aufbereitung (Siebung)	+	+	+	-	+
Lasergranulometer vor Aufbereitung	-	-	-	+	-
Lasergranulometer nach Aufbereitung	+	+	+	++	+
optische Sortierbarkeit vor Aufbereitung	++	++	-	-	++
optische Mikroskopie	++	++	++	+	++
Elektronenmikroskop + EDX	+	+	+	+	+
++ geeignete Methode; + überwiegend geeignete Methode; - nicht geeignete Methode					



Tabelle 17: Eignung verschiedener Aufbereitungsmethoden nach Haldenart

Haldenart Methode	Bergematerial	Waschberge	Pochsand	Flotations- rückstände	Schlacke- halden
Brechen	++	++	-	-	++
Schwingmahlung	++	++	++	++	++
Prallmahlung	1)				
Elektrodynamische Zerkleinerung	++	+	+		-
Dichtentrennung	-	-	-	-	-
Feinkorn- Wirbelstromscheider	1)				
Hydrozyklon	++	++	++	++	++
Zentrifuge zur Entwässerung	++	++	++	++	++
Elektrostatische Sortierung	1)				
Flotation	1)				
Laugung (nach Mahlung)	++	++	++	++	++
1) Ergebnis aus Versuchsprogramm IFAD, siehe entsprechenden Bericht ++ geeignete Methode; + überwiegend geeignete Methode; - nicht geeignete Methode					

### **2.1.7 Einhaltung der vorgegebenen Ziel bzw. Vergleich mit diesen**

Das CUTEC Institut hat wie im Antrag angegeben auf dem Gebiet der Probenahme, Charakterisierung und Aufbereitung gearbeitet. Eine Beurteilung der Wirtschaftlichkeit bzw. ökobilanzielle Betrachtungen stehen und fallen mit den anwendbaren Verfahren. Die Heterogenität der Haldenkörper macht eine gesamtheitliche Betrachtung äußerst komplex. Es ist zu empfehlen für den Rückbau vorgesehene Halden einzeln zu charakterisieren und zu beurteilen. Soll eine Halde des Bergbaus und der Metallgewinnung aufbereitet bzw. saniert werden, so kann das beschriebene Expertensystem gemeinsam mit dem multikriteriellen Ansatz wertvolle Entscheidungshilfen geben wie vorgegangen werden kann. Die vorgesehenen Transfermöglichkeiten werden in Form weiterführender Projekte wie REWITA im Förderschwerpunkt r4 bereits genutzt. Weitere Projekte sollen auf Grundlage der Ergebnisse dieses Projektes verwirklicht werden. Zudem sollten die Transfermöglichkeiten mit der Erstellung des Methodenhandbuches aus diesem Verbundprojekt heraus eine weitreichende nachhaltige Wirkung entwickeln. Hierzu liegt bereits eine internationale Anfrage vor.

## **2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises liegen in der Bearbeitung der genannten Aufgaben.

Hierfür fielen in erster Linie Personalkosten an, sowie einige Verbrauchskosten zur Versuchsdurchführung und Reisemittel, um den Austausch von Informationen im Projektverbund zu gewährleisten.

## **2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Mit der Analyse, Charakterisierung und vor allem der Aufbereitung sowie den abschließenden Betrachtungen zur Ressourceneffizienz war der vorgesehene Personaleinsatz nötig. Besonders die Aufbereitung des Materials bedurfte eines hohen Forschungsaufwandes, wie in diesem Bericht auch dargestellt. Die Heterogenität des Haldenmaterials erforderte große Mengen an Analysen, da die Übertragbarkeit der Ergebnisse von einer Halde zur nächsten nicht als gegeben angenommen werden konnte. Von daher wird die geleistete Arbeit im Hinblick auf ihre Notwendigkeit und auch im Hinblick auf ihren Umfang als angemessen erachtet.

## **2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortschreitenden Verwertungsplans**

Die Ergebnisse dieses Projektes haben die Wissensbasis im CUTEC Institut deutlich verbreitert und ergänzt. Die Identifizierung verschiedener Techniken und die Erprobung verschiedenster Mess- und Charakterisierungsmethoden konnten für Material aus dem Landfill Mining – hier Haldenmaterial aus Bergbau und Metallverhüttung – durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind von hohem Interesse für das Landfill Mining und Aufbereitung

weltweit. Zudem kann das Wissen in Anschlussprojekten direkt verwendet werden, wie zum Beispiel in dem in 2015 begonnenen r4-Projekt REWITA.

## **2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Es sind während des Vorhabens keine technischen Fortschritte außerhalb des Projektverbundes dem Zuwendungsempfänger bekannt geworden.

## **2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichung des Ergebnisses nach Nr. 6**

Im Projektverlauf wurde das Vorhaben bei den unterschiedlichsten Veranstaltungen der interessierten Öffentlichkeit vorgestellt von allen Verbundpartnern. Im Folgenden sind die Veranstaltungen/Veröffentlichungen gelistet, die vom CUTEC Institut federführend wahrgenommen wurden:

- ▶ Dittmar, A.; Zeller, T.: Innovative Ansätze zur Ressourcenschonung in der Metallindustrie, 5. Wissenschaftskongress „Abfall- und Ressourcenwirtschaft, 19. – 20.03.2015, Innsbruck
- ▶ Zeller, T.; Stein, T.: Rohstoffpotentiale von Bergbau- und Hüttenhalden am Beispiel Harzer Halden, Vortrag 7.11.2014, 12. DepoTech-Konferenz, Leoben 2014
- ▶ Zeller, T.; Bachmann, A.; Sauter, A.: Tailings of Mining and Processing as Alternative Raw Material Repository, Tagungsband zur 12. DepoTech-Konferenz 2014, ISBN 978-3-200-03797-7, S. 559 – 564, Leoben 2014
- ▶ Zeller, T.; Stein, T.; Sauter, A.: Innovative Forschungsansätze zur Sekundärmetallgewinnung, Vortrag und Tagungsband EUROFORUM, 28. – 29.10.2014, Bonn
- ▶ Bachmann, A.; Zeller, T.; Sauter, A.: Rohstoffpotenziale von Bergbau- und Hüttenhalden am Beispiel Harzer Halden, 47. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, In: Gewässerschutz, Wasser, Abfall, Seiten 19/1 bis 19/12, Aachen
- ▶ Zeller, T.; Bachmann, A.: Rohstoffpotenzial von Bergbau- und Hüttenhalden am Beispiel Harzer Halden, Vortrag bei der 47. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft "Ist unsere Wasserwirtschaft zukunftsfähig?" vom 19. bis 21. März 2014 in der Messe Essen Ost
- ▶ Zeller, T.; Bachmann, A.; Sauter, A.; Faulstich, M.: Landfill Mining: Harzer Halden als Beitrag zur Rohstoffeffizienz, Wasser und Abfall, Jahrgang 15, Heft 12, Seiten 40 bis 44
- ▶ Zeller, T.; Bachmann, A.; Sauter, A.: Landfill Mining as Demonstrated by the Example of Mining and Metallurgical Tips in the Harz Mountains, Lower Saxony, Germany, Vortrag und Tagungsband, Proceedings of the 23rd World Mining Congress, Montreal, Canada; ISBN 978-1-926872-15-5

### **3 Anlage: Erfolgskontrollbericht**

#### **3.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen**

Der Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen liegt in der Erbringung eines signifikanten Beitrags zum BMBF-Rahmenprogramm „Forschung für nachhaltige Entwicklung (FONA3)“, in dem die dazugehörige Fördermaßnahme „KMU Innovativ: Ressourcen- und Energieeffizienz“ eingebettet ist.

Das Projekt ROBEHA steuert einen Beitrag als Teil des übergeordneten Verbundes „r<sup>3</sup>-Haldencluster“ mit den Projekten REStrateGIS (Konzeption und Entwicklung eines Ressourcenkatasters für Hüttenhalden durch Einsatz von Geoinformationstechnologien und Strategieentwicklung zur Wiedergewinnung von Wertstoffen) und SMSB (Gewinnung strategischer Metalle und anderer Mineralien aus sächsischen Bergbauhalden) bei. Die unterschiedlichen Erfassungs- und Aufbereitungsmethoden erbringen gemeinsam für den (bislang) deutschen Raum eine flächige Abdeckung der Erfassung von Aufbereitungs- und Sanierungsproblematiken sowie Lösungsansätzen zu diesen Themen.

#### **3.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse, Nebenergebnisse, gesammelte wesentlich Erfahrungen**

Das Projekt hat sich sehr ambitioniert an eine Vielzahl unterschiedlichster Halden aus dem Westharzer Bergbau gewendet. Es zeigte sich, dass, aufgrund mangelnder Datengrundlage zu Zeiten der Aufhaldungen, der Erfassung der Haldenkörper (Volumen, Wertstoffgehalt, Gefährdungspotential) eine hohe Bedeutung zukommt. Da sich die Halden stark unterscheiden muss jeweils das Aufbereitungsverfahren speziell angepasst werden. Mittels Handlungsempfehlungen (Expertensystem) und Methodenhandbuch (im Cluster verbundübergreifend) sind vielversprechende Grundlagen zur erfolgreichen Aufnahme von Halden der Metallgewinnung entstanden.

#### **3.3 Fortschreibung des Verwertungsplanes**

##### **3.3.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten**

Von dem CUTEC Institut wurden keine Schutzrechtsanmeldungen vorgenommen.

##### **3.3.2 Wissenschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende, Nutzen am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien**

Die wissenschaftlichen Erfolgsaussichten sind als gut einzuschätzen. Mit dem Projektverbund und dem Haldenressourcenkataster wurden Grundlagen geprüft und geschaffen um Haldenkörper bewerten zu können. Die Erstellung des Methodenhandbuchs zeigt den neusten Stand der Technik auf. Die Entwicklung von Aufbereitungsverfahren wird weiter fortgesetzt auf den entstandenen Grundlagen und in weiteren Projekten angewendet

werden (z.B. Projekt in r4: REWITA).

### **3.3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende**

Siehe dazu Punkt 3.3.2

### **3.3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse**

Die wirtschaftliche Anschlussfähigkeit ist bei den derzeitigen Rohstoffpreisen nicht gegeben, jedoch sind die Verfahren bereit für spätere Zeitpunkte. Die geleisteten Arbeiten werden wissenschaftlich weitergeführt in vertiefenden Projekten die sich mit der Aufbereitung von Bergbaurückständen (z.B. REWITA) beschäftigen.

### **3.4 Arbeiten die zu keiner Lösung geführt haben**

Die elektrodynamische Zerkleinerung ist nur für einen Teil der Haldenkörper ein geeignetes Verfahren um die Erze freizulegen. Bei Schlackekörpern kann dieses Verfahren nach gegenwärtiger Einschätzung nur für die Freisetzung metallischer Einschlüsse funktionieren, nicht jedoch zur Mineralientrennung.

Eine Anreicherung von bestimmten Elementen konnte nicht für eine Kornklassengruppe nachgewiesen werden bei den vorhandenen Proben. Ein Ausgießen nicht zu behandelnden Materials bzw. eine Aufkonzentration durch Klassierung ist somit bei den verwendeten Haldenmaterialien nicht möglich gewesen.

### **3.5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer**

Eine reine Demonstrationsanlage zur Präsentierung der entwickelten Verfahren ist am CUTEC Institut nicht errichtet worden. Die vorgeschlagenen Verfahren können mit im CUTEC Institut für unterschiedliche Anwendungen vorhandenen Anlagen nachgestellt bzw. demonstriert werden.

### **3.6 Einhaltung der Kosten und Zeitpläne**

Die Gesamtzuwendung - verteilt sich auf Personal-, Material- und Reisekosten - wurde gemäß Planung eingehalten. Die Einhaltung des Zeitplans konnte ebenfalls sichergestellt werden.

## **4 Berichtsblatt**

(siehe auch „BMBF-Vodr. 3830/01.97\_2“)

#### 4.1 ISBN oder ISSN

Das Projekt wurde vom CUTEC Institut in folgenden Tagungsbänden veröffentlicht:

- ▶ Zeller, T.; Bachmann, A.; Sauter, A.: Tailings of Mining and Processing as Alternative Raw Material Repository, Tagungsband zur 12. DepoTech-Konferenz 2014, ISBN 978-3-200-03797-7, S. 559 – 564, Leoben 2014
- ▶ Zeller, T.; Bachmann, A.; Sauter, A.: Landfill Mining as Demonstrated by the Example of Mining and Metallurgical Tips in the Harz Mountains, Lower Saxony, Germany, Vortrag und Tagungsband, Proceedings of the 23rd World Mining Congress, Montreal, Canada; ISBN 978-1-926872-15-5

#### 4.2 Berichtsart

Schlussbericht

#### 4.3 Titel

Nutzung des Rohstoffpotentials von Bergbau und Hüttenhalden unter Berücksichtigung der Nachhaltigkeit am Beispiel des Westharzes (ROBEHA)

(FKZ 033R105C)

#### 4.4 Autoren

Dipl.-Ing. Anne Dittmar, M.Sc. Thore Stein

#### 4.5 Abschlussdatum des Vorhabens

Das Vorhaben wurde am 31.07.2015 im CUTEC Institut abgeschlossen. Die Verbundpartner haben zum Teil unterschiedlich lang kostenneutral die Projektlaufzeit verlängert.

#### 4.6 Veröffentlichungsdatum

Der Abschlussbericht wird bis zum 31.01.2016 dem Projektträger zu Publikationszwecken vorgelegt werden.

#### 4.7 Form der Publikation

Schlussbericht des Teilvorhabens CUTEC

#### 4.8 Durchführende Institutionen

Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH

Leibnizstraße 21+23

38678 Clausthal-Zellerfeld

#### 4.9 Ber. Nr. Durchführende Institutionen

keine

#### 4.10 Förderkennzeichen

FKZ 033R105C

#### 4.11 Seitenzahl

128 Seiten

#### 4.12 Fördernde Institutionen

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)

53170 Bonn

#### 4.13 Literaturangaben

- [1] T. Zeller, A. Bachmann und A. Sauter, „Landfill Mining as Demonstrated by the Example of Mining and Metallurgical Tips in the Harz Mountains, Lower Saxony, Germany,“ in *23rd World Mining Congress (Vortrag)*, Montral, Canada, 2013.
- [2] J. Krook, N. Svensson, M. Eklund (2012): Landfill mining: A critical review of two dacades of research - *Waste Management* 32: Seiten 513 bis 520; Linkoping Sweden.
- [3] Prof. Burmeier Ingenieuresellschaft mbH (2012): Projektantrag: Nutzung des Rohstoffpotentials von Bergbau- und Hüttenhalden unter Berücksichtigung der Nachhaltigkeit am Beispiel des Westharzes (ROBEHA); Gehrden.
- [4] A. Baumann, G. Best, R. Kaufmann (1977): Hohe Schwermetallgehalte in Hochflut-Sedimenten der Oker (Niedersachsen) - *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen* - 21 - Heft 5 - Seiten 113 bis 117.
- [5] G. Jonas, K. H. Lux, T. Zeller (1992): Zum Bergbau im Harz und den Auswirkungen seiner Halden auf die Umwelt - *Altlastentage Hannover* 1992.
- [6] T. Zeller (2001): Buntmetallerzbergbau und Umwelt - Altablagerungen am Beispiel des Rammelsberges und der Westharzregion, in: R. Roseneck (ed): *der Rammelsberg - Tausend Jahre Mensch-Natur-Technik*, Bd. 2: Seiten 376 - 390; Goslar - ISBN 9783980474924.
- [7] M. Faulstich (2010):  $r^3$  - Innovative Technologien für Ressourceneffizienz - *Strategische Metalle*

- und Mineralien: Informationspapier zum Forschungs- und Entwicklungsbedarf der gleichnamigen BMBF-Fördermaßnahme; Straubing.
- [8] T. Zeller, K. Leschonski, K. H. Lux (1996): Forschungsprojekt Schwermetallhaltige Halden des Harzes: Gutachten; Clausthal-Zellerfeld.
- [9] T. Zeller (1998): Stoffpotential und Emissionsverhalten ausgewählter bergbaulicher Altablagerungen in Niedersachsen: Dissertation; Clausthal-Zellerfeld.
- [10] R. Skiba (1974): Der Bergbau im Westharz, 2. Auflage; Clausthal-Zellerfeld (Piepersche Verlagsanstalt).
- [11] K. Mohr (1978): Geologie und Minerallagerstätten des Harzes; Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- [12] P. Simon (1979): Die Eisenerze im Harz - Geologisches Jahrbuch - Reihe D - Heft 31 - Seiten 56 bis 109; Hannover.
- [13] K. Stedingk, *Geologische Übersichtskarte des Harzes*, Wikipedia: Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt, 2015.
- [14] R. Slotta, Technische Denkmäler in der BRD 4, Der Metallerzbergbau Teil 1, Bochum: Deutsches Bergbau-Museum, 1983.
- [15] H. Sperling und E. Walcher, „Das Neue Lager der Blei-Zink-Lagerstätte Rammelsberg,“ *Geologischen Jahrbuch Reihe D, Heft 85*, 1986.
- [16] E. Kraume, „Die Erzlager des Rammelsberges bei Goslar,“ *Beihefte zum Geologischen Jahrbuch Heft 18*, 1955.
- [17] K. Mohr, Harz - Westlicher Teil, Sammlung Geologischer Führer, Berlin: Gebrüder Bornträger, 1973.
- [18] W. Jacobsen und H. Schneider, „Die Erzgänge des nordwestlichen Oberharzes,“ *Geologisches Jahrbuch 65*, pp. 707-767, 1951.
- [19] H. Sperling und D. Stoppel, „Gangkarte des Oberharzes mit Erläuterungen,“ *Geologisches Jahrbuch Reihe D*, Bd. Heft 46, 1981.
- [20] A. Wilke, „Die Erzgänge von St. Andreasberg im Rahmen des Mittelharz-Ganggebietes,“ *Beihefte zum Geologischen Jahrbuch, Heft 7*, 1952.
- [21] G. Gebhard, Harzer Bergbau und Minerale: St. Andreasberg, Giesen, 1988.
- [22] B. Reese (1990): Altlastensanierung unter besonderer Berücksichtigung der berg- und hüttenmännischen Halden im Harz: unveröffentlichte Diplomarbeit; Clausthal-Zellerfeld.



- 
- [23] E. Kraume (1948): Die geschichtliche Entwicklung der Erzaufbereitung im Harz - Erzmetall - 1 - Seiten 2 bis 11.
- [24] D. Denecke (1978): Erzgewinnung und Hüttenplätze im Oberharz - Unser Harz - 36 - Nummer 2 - Seiten 23 bis 27.
- [25] Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (1983): Erfassung mineralischer Abfallstoffe in Niedersachsen; Hannover.
- [26] W. Liessmann, Historischer Bergbau im Harz, Berlin: Springer Verlag, 2010.
- [27] LME, „London Metal Exchange,“ HKEx Group, 2016. [Online]. Available: <https://www.lme.com/>. [Zugriff am 2010-1016].
- [28] I. Woltemate (1988): Beurteilung der geochemischen und sedimentpetrographischen Aussagefähigkeit von Bohrproben aus Flotationsabgängen in zwei Absitzbecken des Erzbergwerks Rammelsberg: Dissertation; Hannover.
- [29] DIN 18123, *Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung*, Berlin: Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN, 2011.
- [30] DIN ISO 9276-1, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen - Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998)*, Berlin: Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN, 2004.
- [31] DIN EN ISO 14688-1, *Geotechnische Erkundung und Untersuchung – Benennung, Beschreibung und Klassifizierung von Boden – Teil 1: Benennung und Beschreibung*, Berlin: Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN, 2013.
- [32] S. Seifert, V. Thome und C. Karlstetter, „Elektrodynamische Fragmentierung - Eine Technologie zur effektiven Aufbereitung von Abfallströmen -,“ in *Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz*, Berlin, 2014.
- [33] K. K. I. f. Technologie, „Fragmentierung und Auftrennung von Verbundwerkstoffen und Mineralien mittels gepulster elektrischer Entladungen,“ 24 10 2010. [Online]. Available: <http://www.ihm.kit.edu/141.php>. [Zugriff am 14 01 2016].
- [34] F.-I. IBP, „320° Deutschlands Online-Magazin für die Recyclingwirtschaft,“ [Online]. Available: <http://320grad.de/selektive-fragmentierung/>. [Zugriff am 14 01 2016].
- [35] EN 12457-4, *Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korn, Europäische Norm, 2002.*
- [36] DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und*
-

*Handhabung von Wasserproben*, CEN, 2012.

- [37] A. Schippers, J. Vasters und M. Drobe, „Biomining: Entwicklung der Metallgewinnung mittels Mikroorganismen im Bergbau. Hannover: BGR,“ *Commodity Top News*, Bd. 39, 2011.
- [38] E. R. Donati und W. Sand, *Microbial processing of metal sulfides*, Dordrecht: Springer, 2007.
- [39] F. Pawlek, *Metallhüttenkunde*, Berlin: De Gruyter, 1983.
- [40] F. Habashi, *Handbook of extractive metallurgy*, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [41] V. Buchhammer, *Bergbauhalden des Westharzes - Wertstoffgewinnung und Umwelteinfluss*, Clausthal-Zellerfeld: Diplomarbeit, 2015.
- [42] „LAGA Mitteilung 20 - Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen,“ 2003.
- [43] G. Doka, „Ökoinventardaten für Bergbauabfälle: Emissionen aus sulfidischen Buntmetalltailings,“ *Doka Ökobilanzen*, Zürich, 2008.
- [44] finanzen.net, „Rohstoffpreise online,“ 2016. [Online]. Available: finanzen.net. [Zugriff am 31 Januar 2016].
- [45] U.S. Geological Survey, „Mineral Commodity Summaries,“ *U.S. Geological Survey*, pp. 184-193, January, February 2007-2016.
- [46] statistika, „Industriestrompreise in Deutschland bis 2015 | Statistik,“ Statista GmbH, 2015. [Online]. Available: <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/155964/umfrage/entwicklung-der-industriestrompreise-in-deutschland-seit-1995/>. [Zugriff am 2016].
- [47] T. Zeller und M. Flamm, *Vorlesung Landfill Mining*, Clausthal-Zellerfeld, WS 2015/16.
- [48] W. B. Gogtapeh (1988): *Mineralogische und aufbereitungstechnische Untersuchungen der Schlacken der Clausthaler Bleihütte (Harz) im Hinblick auf ihre Nutzbarmachung*; Diplomarbeit TU Berlin; Berlin.
- [49] „Datenbank ecoinvent 3.1,“ 2015.
- [50] Hannes Grobe: <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Hgrobe/mineral> - Zugriff am 03.05.2012.

#### 4.14 Tabellen

17 Tabellen:

Tabelle 1: Mittelwerte der Feststoffgehalte von Schlacken und Bergematerial ermittelt aus [25].....	18
Tabelle 2: Art, Anzahl und Volumen bergbaulicher Ablagerungen im Harz [8] .....	20
Tabelle 3: Probenahme Standort 1 .....	22
Tabelle 4: Probenahme Standort 4 .....	25
Tabelle 5: Probenahme Standort 5 .....	26
Tabelle 6: Zweite Probenahme: Entnahmestellen Schlackehalde Kahnstein (KS) .....	27
Tabelle 7: Beschreibung und Analyse vorhandener Proben (1 von 12) .....	31
Tabelle 8: Kennwerte aus Siebung für die Materialien 1, 2, 4 und 5 der ersten Probenahme .....	48
Tabelle 9: Siebfraktionen Schlackehalde Kahnstein [Herkunft: BGR Hannover] .....	49
Tabelle 10: Kennwerte aus Siebung für Material Kahnstein (KS) der zweiten Probenahme .....	50
Tabelle 11: Kennwerte aus Siebung für das Material 7 aus dem Probenarchiv des CUTEC Instituts .....	54
Tabelle 12: Standardwerte der Korngrößenverteilungsbestimmung für unterschiedlich lange in der Scheibenschwingmühle (SSM) gemahlene Proben 7a, Silbernaal .....	58
Tabelle 13: Analyseergebnisse Materialien A (Frankenscharnhütte) und B (Silberhütte); dritte Probenahme; ICP-OES.....	65
Tabelle 14: Gallium, Indium und Germanium: Gehalte in ppm bei Primärerzen .....	69
Tabelle 15: Zinkausbringen und Rückstände bei der Jarositfällung [39] .....	89
Tabelle 16: Eignung verschiedener Charakterisierungsmethoden nach Haldenart .....	112
Tabelle 17: Eignung verschiedener Aufbereitungsmethoden nach Haldenart .....	113

## 4.15 Abbildungen

71 Abbildungen:

Abbildung 1: Planung des Vorhabens ROBEHA.....	7
Abbildung 2: Landfill Mining als Kategorie des Urban Mining (nach [1]).....	9
Abbildung 3: Motivation für das Landfill Mining (nach [1]) .....	11
Abbildung 4: Erze der Lagerstätten aus dem Harz: a) Melierterz, b) Bändererz.....	12
Abbildung 5: Geologische Übersichtskarte des Harzes [13] .....	13
Abbildung 6: Gangförmige Erz- und Mineralvorkommen im Harz. Farblich markiert sind die im Projekt ROBEHA relevanten Standorte (nach [26]) .....	19
Abbildung 7: Typische Vertreter Harzer Halden: A) Bergehalde, B) Schlackehalde, C) Pochsand, D) Flotationsrückstände .....	19
Abbildung 8: Skizze der Probenahmestandorte 1 .....	22
Abbildung 9: Halde Erzaufbereitung Kranichsberg .....	23
Abbildung 10: Flotationshalde am Sparenberg .....	24
Abbildung 11: Sekundärhalde südl. der Bruchchaussee am Rammelsberg .....	25
Abbildung 12: Pochsandhalde südwestlich Otiliae-Schacht.....	26
Abbildung 13: Probenahmestelle A Frankenscharnhütte .....	28
Abbildung 14: Probenahmestelle B Silberhütte.....	29
Abbildung 15: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 1, Halde (Turnhalle) Lautental .....	44
Abbildung 16: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 2, Halde Erzaufbereitung Kranichsberg, erschwerte Probenahme, deshalb nur zwei Stellen. ....	45
Abbildung 17: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 4, Sekundärhalde südlich Bruchchaussee am Rammelsberg. ....	46
Abbildung 18: Korngrößenverteilung des Haldenmaterials der ersten Probenahme durch Siebung: Material 5, Pochsandhalde südwestlich Otiliae-Schacht.....	47
Abbildung 19: Korngrößenverteilung der zweiten Probenahme Schlacke Kahnstein (nach Daten BGR Hannover).....	50
Abbildung 20: Korngrößenverteilung durch Siebung an Probe A) Frankenscharnhütte.....	51
Abbildung 21: Korngrößenverteilung an Probe B) Silberhütte.....	51
Abbildung 22: Probe 7a: Pochsand, Silbernaal. Von links nach rechts: ungemahlen; 2,5s; 5s; 10s; 20s gemahlen mit Scheibenschwingmühle. ....	53
Abbildung 23: Probe 7b: Pochsand, Silbernaal. Von links nach rechts: ungemahlen; 2,5s; 5s; 10s; 20s gemahlen mit Scheibenschwingmühle. ....	53
Abbildung 24: Ausgangskorngrößenverteilung durch Siebung des Materials 7, Silbernaal .....	54
Abbildung 25: Exemplarische Darstellung der Verteilung der einzelnen Fraktionen an Probe 7b, Mahldauer 10s. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar	

und wird für Vergleiche mit anderen Messungen an unterschiedlichen Mahldauern verwendet. ....	55
Abbildung 26: Exemplarische Darstellung der Summenkurven der 4 Messungen von Probe 7b, Mahldauer 10s. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar und wird für Vergleiche mit anderen Messungen an unterschiedlichen Mahldauern verwendet. ....	56
Abbildung 27: Aufteilung der Kornfraktionen bei unterschiedlichen Mahldauern (Probe 7, Silbernaal) .....	57
Abbildung 28: Darstellung der Summenkurven für unterschiedlich lange gemahlenes Material (Probe 7, Silbernaal) .....	58
Abbildung 29: Exemplarisches digitales Foto einer Siebfraction des Materials 5b (Ottiliaeschacht).....	59
Abbildung 30: Lichtmikroskopische Bilder von Material 5b (Ottiliaeschacht) bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (oben 20-fach-Objektiv, unten 50-fach-Objektiv). ....	60
Abbildung 31: Exemplarisches digitales Foto einer Siebfraction des Materials 4b (Sekundärhalde Rammelsberg) .....	61
Abbildung 32: Lichtmikroskopische Bilder von Material 4b (Sekundärhalde Rammelsberg) bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (oben 20-fach-Objektiv bzw. 100-fach-Objektiv, unten 50-fach-Objektiv) .....	62
Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahme der Proben KS-5 (braun), KS-8 (rötlich) und KS-9 (schwarz); jeweils gleiche Lichtbedingungen, Siebschnitt 0,2-0,63 mm und 200-fache Vergrößerung .....	63
Abbildung 34: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben KS-8 und KS-9 bei 500-facher Vergrößerung.....	64
Abbildung 35: RDA-Analyse an Material A (Frankenscharrnhütte) .....	67
Abbildung 36: RDA-Analyse an Material B (Silberhütte) .....	68
Abbildung 37: Chemische Zusammensetzung über Korngröße Probe A) Frankenscharrnhütte.....	70
Abbildung 38: Chemische Zusammensetzung über Korngröße Probe B) Silberhütte .....	71
Abbildung 39: Elektrodynamische Zerkleinerung - Durschlag (Quelle: <a href="http://www.ihm.kit.edu/img/Durchbruchfeldstaerke_ppt.jpg">http://www.ihm.kit.edu/img/Durchbruchfeldstaerke_ppt.jpg</a> ).....	73
Abbildung 40: Stromverlauf bei der elektrodynamischen Fragmentierung .....	74
Abbildung 41: Schlackematerial vor (a) und nach (b) Elektrodynamischer Fragmentierung (EDF).....	75
Abbildung 42: Bergematerial vor (a) und nach (b) Elektrodynamischer Fragmentierung (EDF).....	76
Abbildung 43: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluierdauer an Fraktionen der Probe Kahnstein 9 .....	77
Abbildung 44: Eluatuntersuchungen an Schlacke KS-5; Verteilung der vier häufigsten Elemente auf die Eluate der Siebfractionen .....	78

Abbildung 45: Eluatuntersuchungen an Schlacke KS-8; Verteilung der vier häufigsten Elemente auf die Eluate der Siebfractionen .....	78
Abbildung 46: Eluatuntersuchungen an Schlacke KS-9; Verteilung der vier häufigsten Elemente auf die Eluate der Siebfractionen .....	79
Abbildung 47: Eluatversuche an klassiertem Material der Schlackehalde Kahnstein: Darstellung nach Element (Fe, Pb, Si, Zn) im Eluat (blau KS-5; rot KS-8; grün KS-9) .....	80
Abbildung 48: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer Material A (Frankenscharrnhütte) .....	81
Abbildung 49: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer Material B (Silberhütte) .....	81
Abbildung 50: Wässrige Eluate von klassiertem Material von Probe A) Frankenscharrnhütte .....	82
Abbildung 51: Wässrige Eluate von klassiertem Material von Probe B) Silberhütte .....	83
Abbildung 52: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material A: 10 s in Scheibenschwingmühle .....	84
Abbildung 53: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material A: 15 s in Scheibenschwingmühle .....	84
Abbildung 54: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material B: 10 s in Scheibenschwingmühle .....	85
Abbildung 55: Entwicklung der Leitfähigkeit über Eluationsdauer von Material B: 15 s in Scheibenschwingmühle .....	85
Abbildung 56: Prozessschritte bei der hydrometallurgischen Gewinnung von Kupfer .....	87
Abbildung 57: Fließbild für hydrometallurgische Zn-Gewinnung mit Jarositfällung .....	89
Abbildung 58: Löseausbringen verschiedener Elemente bei unterschiedlich stark konzentrierten Säuren (Laugungsdauer: 90 min, T=80 °C, Feststoff: 100 g/l, Mahldauer (ESM): 15 min) .....	91
Abbildung 59: Löseausbringen aus Material A (Frankenscharrnhütte) mittels HCl in Abhängigkeit von der Laugungsdauer (T=80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g/l) .....	92
Abbildung 60: Löseausbringen aus Material B (Silberhütte) mittels HCl in Abhängigkeit von der Laugungsdauer (T=80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g/l) .....	93
Abbildung 61: Löseausbringen aus Material A (Frankenscharrnhütte) mittels H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Laugungsdauer (T=80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g/l) .....	94
Abbildung 62: Löseausbringen aus Material B (Silberhütte) mittels H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Laugungsdauer (T=80 °C, Feststoffkonzentration: 100 g/l) .....	95
Abbildung 63: Metallgehalte in Laugelösung in mg/l; oben: HCl, unten: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Konzentration Laugungsmittel: 3 mol/l, Laugungsdauer: 90 min,	

T=80 °C, Feststoff: 100g/l A bzw. B, gemahlen mit Exzentrerschwingmühle).....	96
Abbildung 64: Pb-, Cu-, Zn-Gehalte im Rückstand vor und nach einer Laugung der Probe A mit HCl, sowie Grenzwerte nach LAGA (Klasse Z2) für die Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen .....	97
Abbildung 65: Marktpreientwicklung von Blei, Zinn, Kupfer und Zink über die Projektlaufzeit [44] .....	100
Abbildung 66: Identifizierte bzw. entwickelte Verfahren der Gewinnung von Zink mit a) primärer und b),c) sekundärer Zinkgewinnung.....	102
Abbildung 67: Landfill Mining integriert in etablierte Verfahrensketten am Beispiel Zink .....	103
Abbildung 68: Weltjahresminenproduktion von Zink der letzten 10 Jahre nach [45].....	104
Abbildung 69: Excel-Tool zur Kostenabschätzung (in Entwicklung) .....	106
Abbildung 70: Aufbereitung von Haldenmaterial mit neuen Verfahren der Projektpartner; mit Orange sind wertschöpfende Produkte gekennzeichnet .....	108
Abbildung 71: Expertensystem für die Aufbereitung von Bergbauhalden.....	110

#### 4.16 Zusätzliche Angaben

-

#### 4.17 Vorgelegt bei

#### 4.18 Kurzfassung

##### 4.18.1 Derzeitiger Stand von Wissenschaft und Technik

In dem Vorhaben sollten Messmethoden erprobt werden um vorhandene aber nicht hinreichend bekannte Halden der Metallerzeugung im Harz zu vermessen (Volumen des Haldenkörpers, Zusammensetzung) und geeignete Aufbereitungsmethoden für diese Haldenkörper gefunden werden. Die zur Haldenentstehungszeit verwendeten Methoden der Aufbereitung konnten in der Zwischenzeit verbessert und ausgebaut werden, so dass eine erneute Betrachtung der aufgehaldeten Materialien sinnvoll erscheint. Zudem sind heute mehr chemische Elemente von Interesse als zur Zeit der ersten Verhüttung der Harzer Erze.

##### 4.18.2 Begründung/Zielsetzung der Untersuchungen

Das Forschungsvorhaben diente dazu geeignete Aufbereitungsmethoden zu finden und zu prüfen um (Harzer) Haldenmaterial aus der Metallgewinnung aufzubereiten. Dabei ging es zum einen um die Rückgewinnung wirtschaftsstrategischer Metalle, zum anderen darum das „gereinigte“ Bergematerial sinnvoll zu verwerten und somit einen Haldenrückbau zu erreichen. Für den Fall dass der vollständige Rückbau nicht in Frage kommt könnten bei Sanierungsarbeiten z.B. eine Schwermetallentfrachtung angeschlossen werden.

#### **4.18.3 Methode**

Hydrometallurgische Extraktion von Metallen aus alten Halden der Metallgewinnung im Westharz.

#### **4.18.4 Ergebnis**

Es lassen sich aus Haldenmaterial aus der Erzverhüttung des Oberharzes Metalle extrahieren unter anderem auch geringe Mengen Seltener Erden. Die Wirtschaftlichkeit der vorgeschlagenen Methoden ist bei den derzeitigen Rohstoffpreisen noch nicht gegeben, jedoch könnte die Metallrückgewinnung bei möglicherweise notwendigen Sanierungsarbeiten einen Deckungsbeitrag leisten.

#### **4.18.5 Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten**

Siehe 4.18.4

#### **4.19 Schlagwörter**

Ressourceneffizienz, Kreislaufschließung, Gewinnung von Zink, Landfill Mining, Identifizierung von Halden, Charakterisierung von Halden

#### **4.20 Verlag**

-

#### **4.21 Preis**

-