

Mineralneubildungen in den Schlacken der Kupferschieferverhüttung des Mansfelder Reviers, Sachsen-Anhalt

Neof ormation of minerals in slags of Kupferschiefer smelting in the Mansfeld area, Sachsen-Anhalt

Mit 14 Abbildungen

THOMAS WITZKE & HERBERT PÖLLMANN

Zusammenfassung: Als ein Beitrag zur Untersuchung des Problems der Mobilisierung von Metallen aus den Schlackehalden der Kupferschieferverhüttung im Mansfelder Revier wurden die durch Alterationsprozesse neu gebildeten Minerale untersucht. Dabei wurden sekundäre Phasen mit Cu, Zn, Pb, Ag, Fe, und Ca als Kationen sowie mit SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SeO_3^{2-} , AsO_4^{3-} und PO_4^{3-} als Anionen nachgewiesen. Bei der Verwitterung läßt sich eine Tendenz von niedrigen zu hohen Eh-Werten und vom sauren zum basischen Milieu feststellen.

Summary: The minerals formed by alteration processes in slags of Kupferschiefer smelting in the Mansfeld area were analyzed as a contribution to the investigation of the problem of metal mobilization in slag dumps. Secondary phases containing Cu, Zn, Pb, Ag, Fe, and Ca as cations and SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SeO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , and PO_4^{3-} as anions were identified. A tendency from low to high Eh values and from an acid to a basic environment during the alteration process was observed.

1 Einleitung

Der Kupferschiefer, ein bituminöser Ton bis Mergel aus dem Zechstein, hatte durch seine Buntmetallführung über Jahrhunderte hinweg eine enorme wirtschaftliche Bedeutung. Die erste Erwähnung des Kupferschieferbergbaus in der Mansfelder Region datiert aus dem Jahr 1199. Von dem intensiven Bergbau im Mansfelder und Sangerhäuser Revier und der Verhüttung zeugen zahlreiche Halden mit Bergematerial, nicht verhüttbarem Kupferschiefer und Schlacke. Die bis 1990 verhüttete Gesamtmenge an Kupferschiefer wird auf fast 110 Mio t geschätzt (KLETTE 1996). Neben dem seit dem Mittelalter betriebenen Bergbau auf Kupfer und Silber wurden in jüngerer Zeit auch Zink, Blei, Selen, Molybdän, Cobalt, Nickel, Vanadium, Gold, Platin, Palladium, Rhenium und Iod elementar oder in Verbindungen aus dem Kupferschiefer gewonnen (HAMMER et al. 1990). Zur Petrologie und Metallführung des Kupferschiefers siehe KNITZSCHKE (1966).

Die jahrhundertelange Verhüttung hat zahlreiche große Schlackehalden hinterlassen. Als ein Aspekt des Problems der Mobilisierung von Schwermetallen aus diesen Halden wurden die durch Alterationsprozesse auf den Halden neugebildeten Minerale untersucht. Diese Sekundärminerale sind das Ergebnis von Mobilisierungs- und Fixierungsprozessen auf den Halden. Das breite Elementspektrum und zum Teil noch sehr hohe Metallangebot in den Schlacken ließ eine umfangreiche Paragenese sekundärer Phasen erwarten.

Untersucht wurde Material von der Kupferkammer-Hütte Hettstedt, der Saiger-Hütte Hettstedt, der Eckardt-Hütte Mansfeld und der Rohhütte Helbra. Die Untersuchungen erfolgten mittels Röntgendiffraktometrie und energiedispersiver chemischer Analyse am Rasterelektronenmikroskop. Einige Phasen konnten wegen geringer Materialmenge oder fehlender synthetischer bzw. natürlicher Analoga bisher nicht sicher identifiziert werden.

2 Zur Verhüttungstechnologie

Die Verhüttung des Kupferschiefers stellt sich entsprechend der Anzahl gewonnener Metalle sehr komplex dar. In dem Hauptprozeß der Kupfergewinnung wurde der Kupferschiefer zunächst in Schachtofen auf sulfidischen Kupferstein verschmolzen, der 35 % - 45 % Cu enthielt. Bei diesem Prozeß fielen pro eingesetzter Tonne Kupferschiefer etwa 720 kg Schlacke an. Weiterhin entstand metallisches Eisen, die sogenannte "Eisensau", mit Gehalten unter 0,1 % an Mo, Ni, Co und anderen Metallen. Der anfallende Flugstaub wurde naß

abgeschieden (Theisenschlamm), eingedickt und zum Teil auf Blei und Zink weiter verarbeitet. Der Theisenschlamm enthält neben den Hauptkomponenten Zink und Blei auch erhebliche Mengen an Kupfer, Cadmium und Arsen (SCHRECK 1996). Der Kupferstein aus dem Schachtofen wurde in der Bessemerie wieder eingeschmolzen und in Konvertern oxydierend auf Schwarzkupfer mit 98 % Cu verblasen. Die hier entstehende Schlacke ging im wesentlichen als Zuschlag in die Rohschmelze zurück. Das Schwarzkupfer wurde erneut eingeschmolzen, zu Anoden gegossen und gelangte in die Elektrolyse, wo Elektrolytkupfer mit mindestens 99,95 % Cu erzeugt wurde. Der Anodenschlamm wurde auf Ag, Au, Pd, Pt und Se verarbeitet. Zu weiteren Details und den Prozessen bei der Gewinnung anderer Elemente sei auf die Angaben bei EISENHUTH & KAUTZSCH (1954) verwiesen.

Die Rohhütte Helbra wurde 1880 als eine der größeren Erzschnmelzhütten des Mansfelder Reviers errichtet und in der Folgezeit mehrfach umgebaut und erweitert. 1990 wurde sie stillgelegt. Die 1400 m langen Schlackenhalde enthält eine geschätzte Schlackenmenge von $20 \cdot 10^6$ t (TÜV Bayern 1990). Auf ihr wurde ein Eindickbecken für Theisenschlamm angelegt.

3 Primäre Phasen in der Schlacke

Die Schlacken der Kupferschieferverhüttung bestehen im wesentlichen aus Glas und Fe-, Mg-, Zn- und Ca-Silikaten. Das Kristallisationsverhalten der Schlacke wurde von IHL (1971) untersucht. Unter den Silikaten dominieren Pyroxene (Diopsid); weiterhin sind Fayalit, Willemit und Hardystonit/Åkermanit anzutreffen. Die Schlacke weist eine Zusammensetzung von

46 - 49 % SiO ₂	17 - 21 % CaO	16 - 19 % Al ₂ O ₃
5 - 9 % MgO	3 - 5 % K ₂ O + Na ₂ O und	3 - 5 % FeO

auf (EISENHUTH & KAUTZSCH 1954). Die Kupfer- und Zinkgehalte liegen bei 0,2 %, die Blei- und Wismutgehalte bei 0,02 % (TÜV Bayern 1990). In der dichten bis porösen Grundmasse finden sich eine Reihe von Sulfiden und Elementen, die zum Teil Relikte ursprünglich vorhandener Erzminerale, überwiegend aber Bildungen aus der Schmelze darstellen. Die Verwitterung dieser Sulfide und Elemente führt zur Entstehung zahlreicher Sekundärminerale auf den Halden.

Unter den primär aus der Schmelze gebildeten oder reliktsch in der Schlacke vorhandenen Sulfiden und Elementen dominieren Chalkopyrit, Bornit, Sphalerit und Kupfer. Häufiger anzutreffen sind auch Djurleit, Galenit und Blei. Nur selten wurden bisher Digenit, Messing und eine nicht mit Bronze identische Cu-Sn-Legierung (Abb. 1) nachgewiesen.

Das Auftreten dieser Cu-Sn-Phase in der Schlacke ist vermutlich auf die Verhüttung von Elektronikschrott zurückzuführen. Zinn ist im Kupferschiefer nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

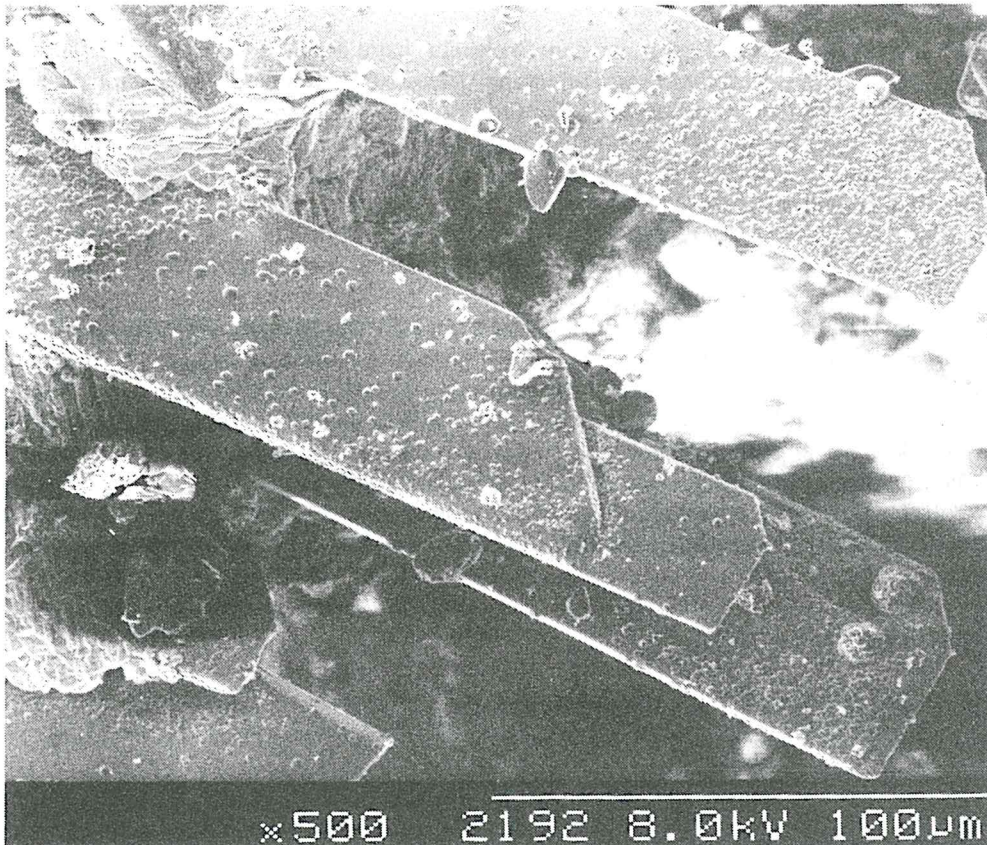


Abb. 1:
Tafelige Kristalle
einer Cu-Sn-
Legierung,
Hettstedt.

4 Neubildungen in der Schlacke

Die Untersuchung der Neubildungen in der Schlacke ergab ein breites Spektrum an Mineralen mit Vertretern der Elemente, Sulfide, Chloride, Oxide, Carbonate, Sulfate, Selenite, Phosphate und Arsenate. Als Kationen treten Cu, Zn, Pb, Ag, K, Na und Ca in den Mineralen auf. Die Neubildungen finden sich sowohl unmittelbar auf oder in der Nähe der primären Sulfide und Elemente als auch in Hohlräumen und auf Rissen in der Schlacke ohne daß hier die primären Phasen in der Nähe zu beobachten sind.

Die neugebildeten Minerale sind in einem breiten pH- und Eh-Spektrum entstanden. Es lassen sich drei Stadien unterteilen, die eine Tendenz von niedrigen zu hohen Eh-Werten und vom sauren zum basischen Milieu repräsentieren. Eine scharfe Abgrenzung der einzelnen Stadien ist nicht möglich.

Welche Minerale gebildet werden, hängt von den Aktivitäten von Cl^- und SO_4^{2-} und dem CO_2 -Partialdruck ab. Die Aktivitäten von Cl^- und SO_4^{2-} sind sehr variabel und können sich in der Schlacke schon auf kleinen Distanzen stark ändern.

Einen sehr niedrigen Eh-Wert erfordert die sekundäre Bildung von elementarem Blei. Ebenfalls bei niedrigen Eh-Werten entstanden sind Silber, Kupfer, Nantokit (CuCl) und der sogenannte Grüne Rost, eine Schichtstruktur mit einer Fe^{2+} - Fe^{3+} -Hydroxidschicht und einer Zwischenschicht mit verschiedenen Anionen (Chlorid, Hydroxid). Auch die Bildung von Cotunnit dürfte zu dem ersten Stadium zu rechnen sein.

Bei fortschreitender Verwitterung mit steigendem Eh-Wert bilden sich vorrangig Sulfate, Oxichloride und Oxide wie Atacamit, Clinoatacamit, Boleit, Lithargit, Spangolit, Anglesit, Antlerit, Lanarkit, Elyit, Ludlockit und andere. Das Sulfat stammt aus der Verwitterung der Sulfide. Auch früher gebildete Sekundärminerale können der Verwitterung unterliegen. So ist Nantokit vollständig durch Clinoatacamit verdrängt worden und der Grüne Rost hat sich durch Oxidation von dem Fe^{2+} in eine amorphe Phase umgewandelt.

In stark verwitterter Schlacke, oft auf oder nahe der Oberfläche der Schlackebrocken, finden sich schließlich Carbonate wie Malachit, Aragonit und Monohydrocalcit.

5 Metalle in den Neubildungen

Sekundäre Kupferminerale sind häufig und in großer Anzahl zu finden. Ursache sind die Relikte von leicht verwitternden Cu-Phasen wie Bornit, Djurleit und elementares Kupfer.

Nachgewiesen werden konnten sekundäre Kupferminerale, die sich relativ häufig in Schlacken finden, wie z. B. elementares Kupfer in dünnen Drähten, oktaedrische oder würfelige Kristalle von Cuprit (Abb. 2), hellblaue nadelige Serpieritkristalle und grüne Kristalle oder Krusten von Brochantit (Abb. 3), Antlerit und Malachit. Seltener wurden die Kupfersulfate Ktenasit, Linarit, Langit und Posnjakit, die Kupferchloride Atacamit, Boleit und Diaboleit sowie die Kupferchloridsulfate Connellit (Abb. 4 und 5) und Spangolit beobachtet. Das neu entdeckte, mit Atacamit polymorphe Mineral Clinoatacamit (JAMBOR et al. 1996) konnte ebenfalls aus den Schlacken nachgewiesen werden. Nantokit (CuCl) ist eine frühe Bildung bei niedrigen Eh-Werten. Bei der fortschreitenden Oxidation war das Mineral nicht mehr stabil. Die für Nantokit typischen tetraederförmigen Kristalle wurden vollständig von Clinoatacamit verdrängt. Ähnliche Pseudomorphosen von Paratacamit oder Atacamit nach Nantokit werden auch aus den Schlacken von Baratti (Italien) beschrieben (CERUTTI & PREITE 1995).

Sekundäre Zinkminerale sind ebenfalls nicht selten, treten aber gegenüber den Kupfermineralen von der Menge her deutlich zurück, obwohl Sphalerit in der Schlacke reichlich vorhanden ist. Ein großer Teil des Zinks wird wahrscheinlich in dem sehr häufig zu findenden Cu-Zn-Sulfat Serpierit gebunden. Zinkit findet sich als frühe Bildung in grünlichen Kristallen in den Hohlräumen. Nachgewiesen werden konnte auch das erst vor kurzem entdeckte Zinksulfatcarbonat Brianyoungit (LIVINGSTONE & CHAMPNESS 1993). Nur spärlich wurde Namuwit in grünlichen, hexagonalen Täfelchen beobachtet (Abb. 6). Einen neuen Typ aus der Gruppe der hybriden Schichtstrukturen stellt das bisher nur unvollständig aus dem Juan de Fuca-Rücken (Nordost-Pazifik) beschriebene Mineral mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_4\text{Na}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{SO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dar (BRETT et al. 1987), das in den Schlacken in dünntafeligen, hexagonalen Kristallen bis 1 mm Größe auftritt (Abb. 7).

Eisenhaltige Verwitterungsbildungen treten in der Schlacke nicht häufig auf. Neben dem in eine amorphe Phase umgewandelten Grünen Rost (Abb. 8) wurden Jarosit und Vivianit gefunden. Die Seltenheit von sekundären eisenhaltigen Phasen liegt in der Bindung des Eisens in der "Eisensau" und in den Silikaten in der Schlacke begründet.

Durch Alteration gebildete Bleiminerale finden sich fast immer auf oder in der Nähe von elementarem Blei, das in tröpfchenförmigen Einschlüssen in der Schlacke auftritt. Als Ausnahme konnten auch sekundär gebildete Bleikristalle in Hohlräumen der Schlacke zusammen mit "Grünem Rost" beobachtet werden. Zu den ersten sekundären Bildungen zählen Lithargit, Massicotit und Cotunnit, die das primäre Blei verdrängen. Oft ist im Kern der Aggregate noch reliktsches Blei vorhanden. Bei intensiverer Verwitterung bilden sich Anglesit und Cerussit, zum Teil unter Verdrängung der zuerst gebildete Sekundärminerale. Nur in stark bleihaltigen Schlacken sind Lanarkit, Elyit, Hydrocerussit und ein als Mineral bisher nicht bekanntes Bleisulfat mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_4\text{O}_3(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ anzutreffen.

Elyit ist ein typisches sekundäres Mineral in bleihaltigen Schlacken und Relikten mittelalterlichen Feuersetzens. Häufige Begleiter von Elyit sind hier Lanarkit, Hydrocerussit, Lithargit, Massicotit, Minium, Caledonit, Leadhillit und Chenit.

Die Verbindung $Pb_3O_3(SO_4)H_2O$ wurde durch KUZEL (1973) hydrothermal aus PbO und $PbSO_4$ unter basischen Bedingungen bei $28^\circ C$ synthetisiert.

Noch nicht vollständig charakterisiert werden konnten bisher ein rotes, gut spaltbares Pb-Cu-Oxichlorid (Abb. 9) und ein gelbes, blättriges Pb-Oxichlorid (Abb. 10), das eventuell etwas Silizium enthält und mit Asisit, $Pb_7SiO_8Cl_2$, verwandt sein könnte.

Sekundäre Silberminerale sind nur selten in der Schlacke zu finden. Beobachtet wurde elementares Silber in dünnen Drähten, Acanthit in kleinen Kriställchen auf Silber und das Cu-Pb-Ag-Chlorid Boleit (Abb. 11).

Calciumminerale sind in der Schlacke als Folge des hohen Calciumcarbonat-Gehaltes im Kupferschiefer häufig anzutreffen. Dominierend ist Gips (Abb. 12), ebenfalls häufig sind Aragonit und Monohydrocalcit (Abb. 13 und 14). Nur selten tritt Calcit auf.

Selen und Arsen treten in den Sekundärbildungen nur als Anionen Selenit bzw. Arsenat in Erscheinung und werden im folgenden Abschnitt behandelt.

6 Anionen in den Neubildungen

Als mit Abstand häufigstes Anion in den Sekundärbildungen tritt Sulfat in Erscheinung. Ursache sind die leicht verwitterbaren Sulfidrelikte in der Schlacke. HAMMER et al. (1990) fanden Gehalte an S^{2-} in Kupferschiefer bis 4 %. Der überwiegende Teil des Schwefels wird während des Verhüttungsprozesses oxidiert und als SO_2 emittiert. Die Untersuchung von Schwefelisotopen an Haldensickerwässern zeigte, daß das Sulfat durch Oxidation der Sulfide des Kupferschiefers entstanden ist (SCHRECK 1996).

Das Carbonat in den Sekundärmineralen ist auf atmosphärisches CO_2 zurückzuführen. Carbonatminerale wurden in intensiv verwitterten Proben, meist als jüngste Bildung auf der Oberfläche oder auf Klüften, beobachtet.

Sekundäre Sulfide treten nur spärlich als frühe Bildung in Erscheinung.

Auffallend ist die große Anzahl an Chloriden. Angaben über den Chlorgehalt im Kupferschiefer oder in der Schlacke liegen nicht vor. Als zusätzliche Chlorquelle kommt die Verhüttung von Elektronikschrott in Betracht. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 0,5 % Cl im Theisenschlamm ist von einem nicht unwesentlichen Chlorgehalt in dem verhütteten Material auszugehen.

Bemerkenswert ist das Vorkommen des sekundären Selenminerals Chalcomenit. Es handelt sich um den ersten Nachweis eines Selenits aus Schlacken. Nach HAMMER et al. (1990) liegt der Selengehalt im Kupferschiefer zwischen 11,4 ppm und 163 ppm. Die höchsten Gehalte sind dabei in der Kupfer- und der Rote-Fäule-Fazies zu verzeichnen. Der Selengehalt im Kupferschiefer korreliert nicht mit dem Sulfidschwefelgehalt, vielmehr sind biophile und lithophile Tendenzen erkennbar. In den Schlacken könnte das Selen an Kupfersulfide wie Digenit gebunden sein und bei dessen Verwitterung mobil werden.

Drei sekundäre Arsenatminerale konnten in den Schlacken gefunden werden, davon ließ sich jedoch nur Ludlockit sicher identifizieren. Eine primäre Arsen-haltige Phase ist aus der Schlacke bisher nicht bekannt. Der Arsengehalt im Kupferschiefer beträgt 2,5 ppm bis 2000 ppm (HAMMER et al. 1990).

Als einziges Phosphat wurde Vivianit beobachtet.

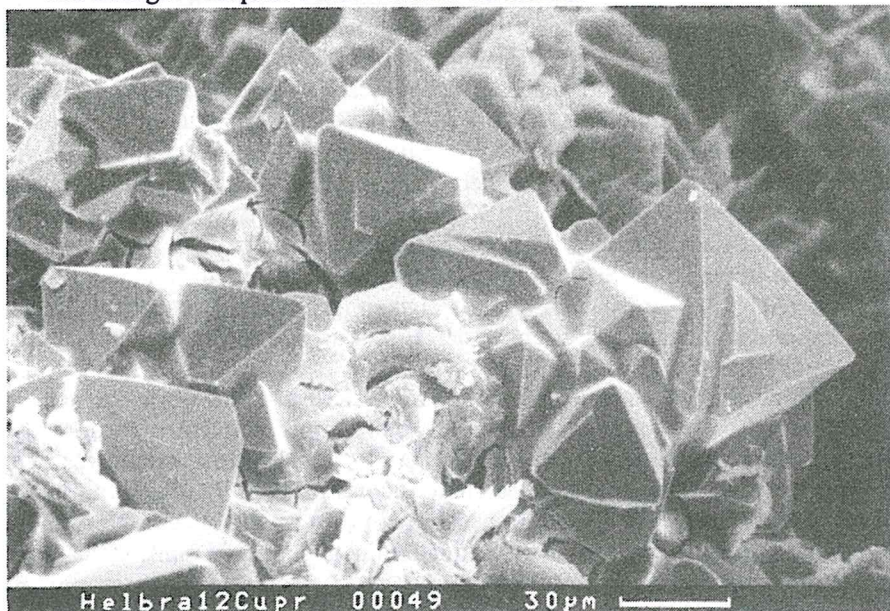


Abb. 2: Oktaedrische Cuprit-Kristalle von Helbra.

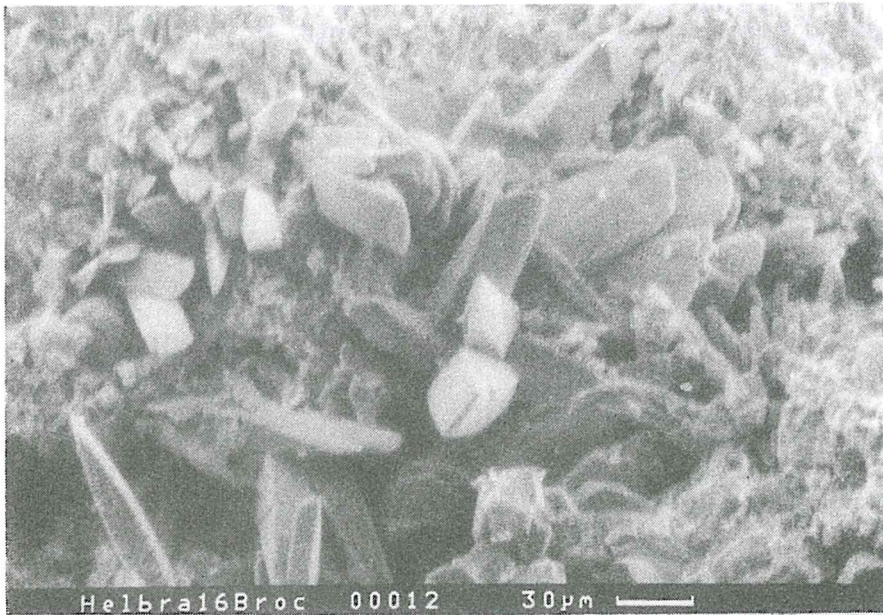


Abb. 3: Brochantit-Kristalle von Helbra.

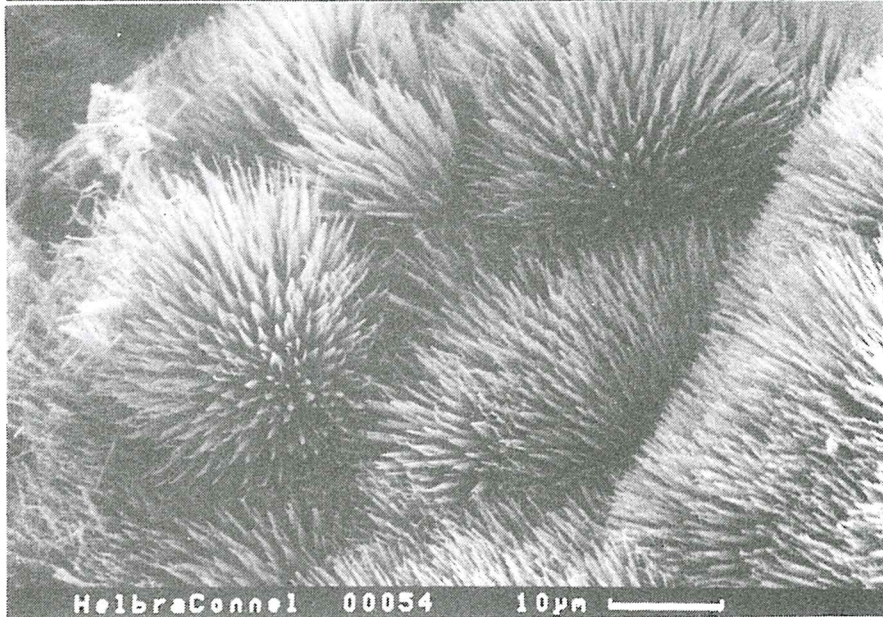


Abb. 4: Connellit in büscheligen Aggregaten von Helbra.

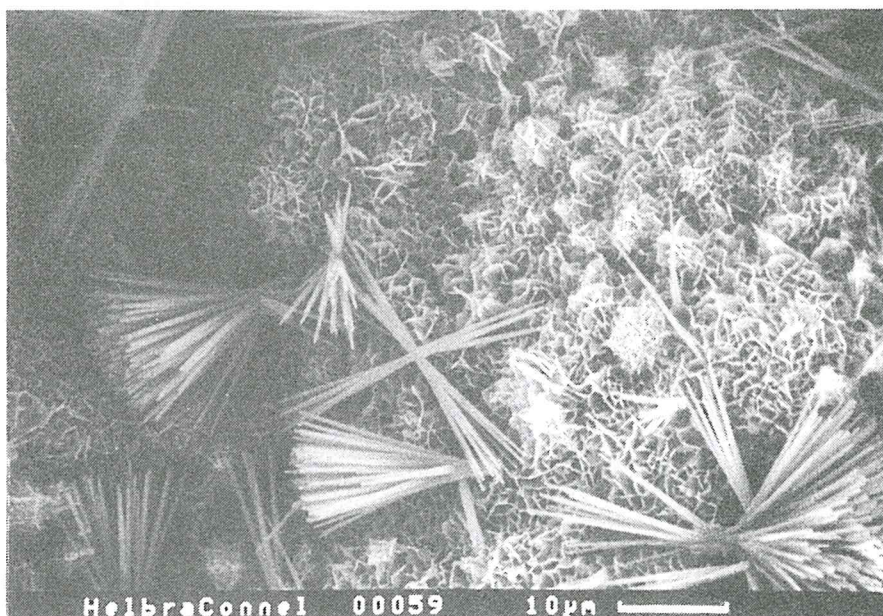


Abb. 5: Nadelige Connellit-Kristalle auf einem nicht identifizierten, blättrigen Mineral von Helbra.

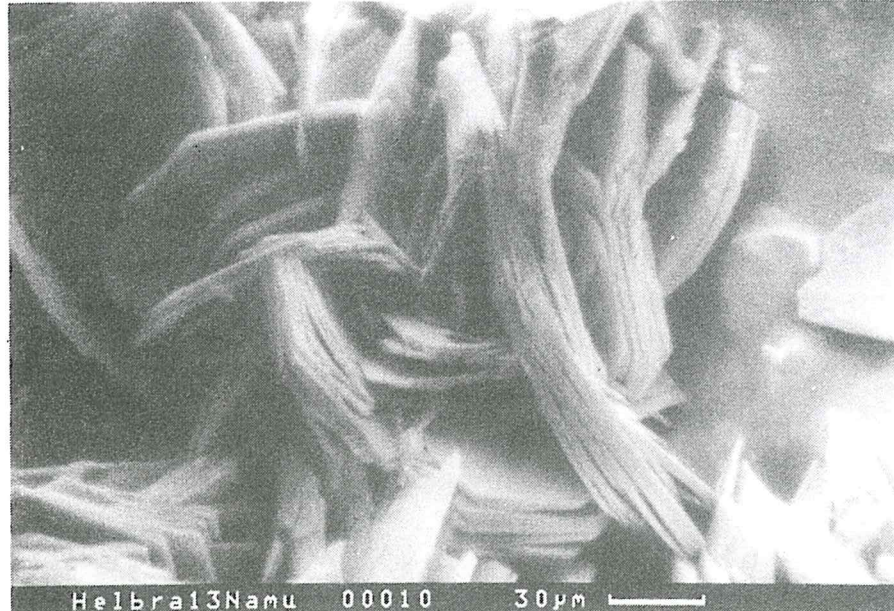


Abb. 6: Dünntafelige Namuwit-Kristalle von Helbra.

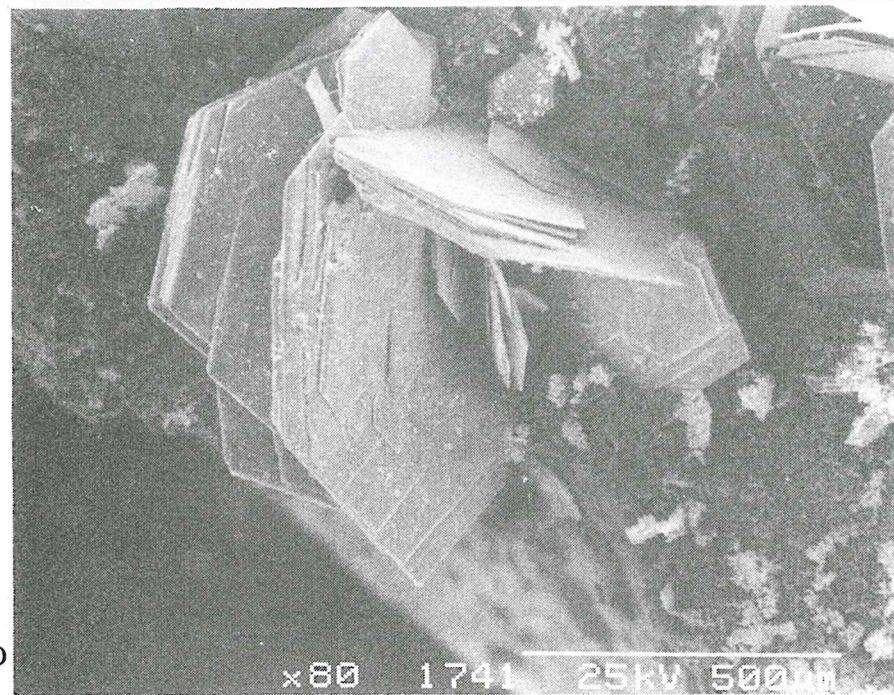


Abb. 7: Hexagonale Kristalle von einem unbenannten Mineral mit der Zusammensetzung $Zn_4Na(OH)_6Cl(SO_4) \cdot 6 H_2O$ von Hettstedt.

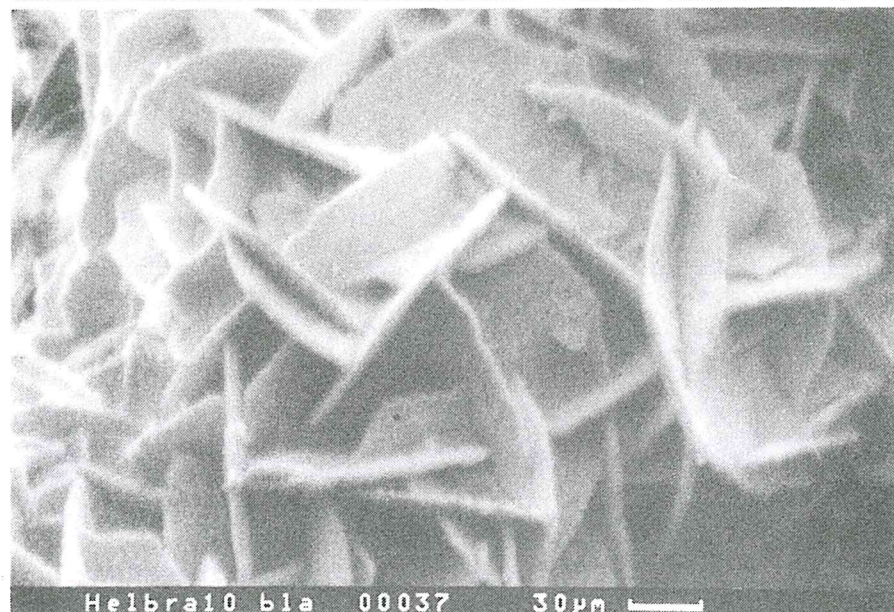


Abb. 8: Sogenannter Grüner Rost, eine Fe^{2+} - Fe^{3+} -Schichtstruktur mit verschiedenen Anionen. Probe von Helbra.

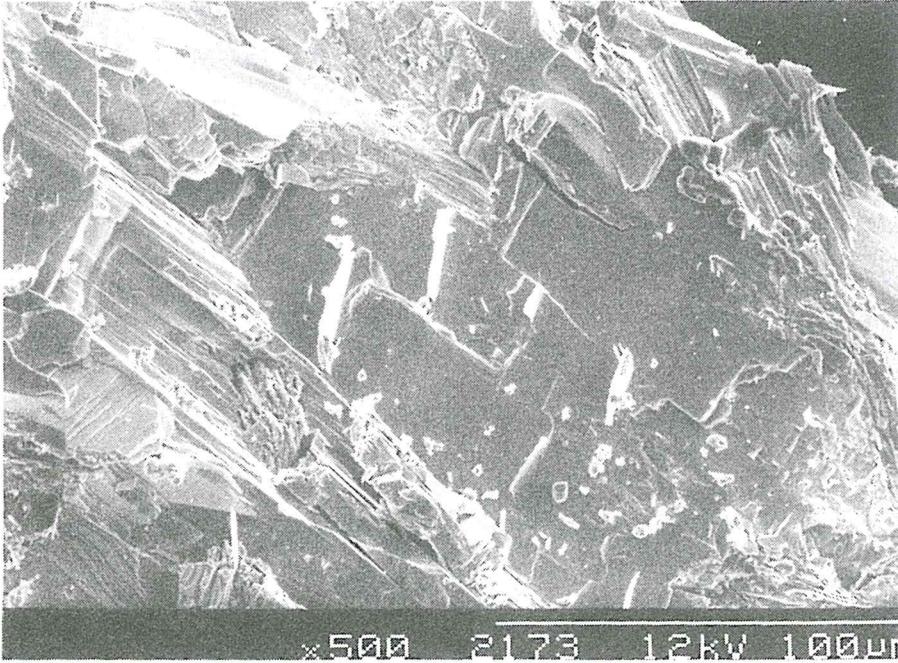


Abb 9: Pb-Cu-Oxichlorid von Hettstedt.

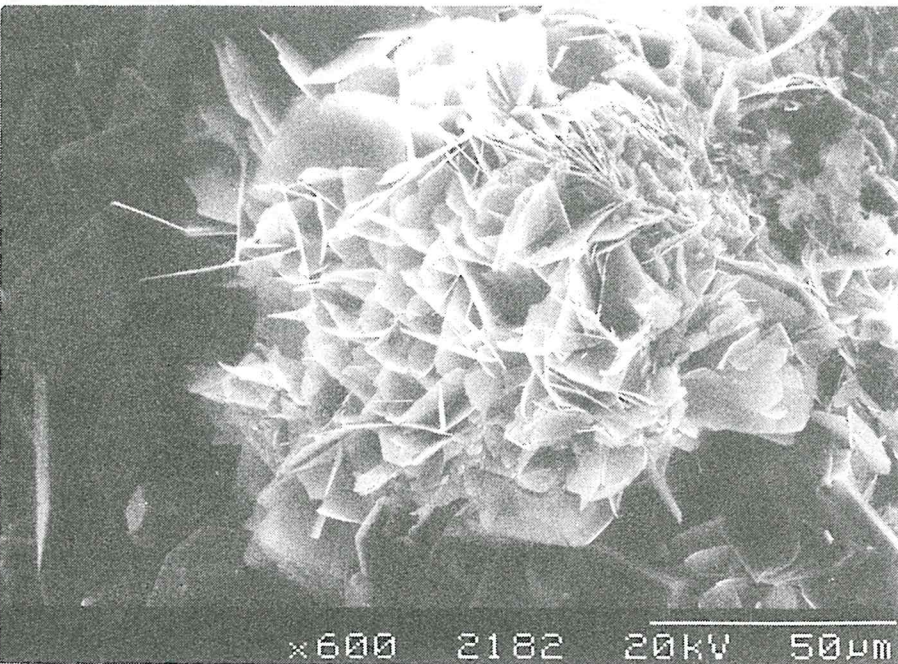


Abb. 10: Pb-(Si?)-Oxichlorid von Hettstedt.

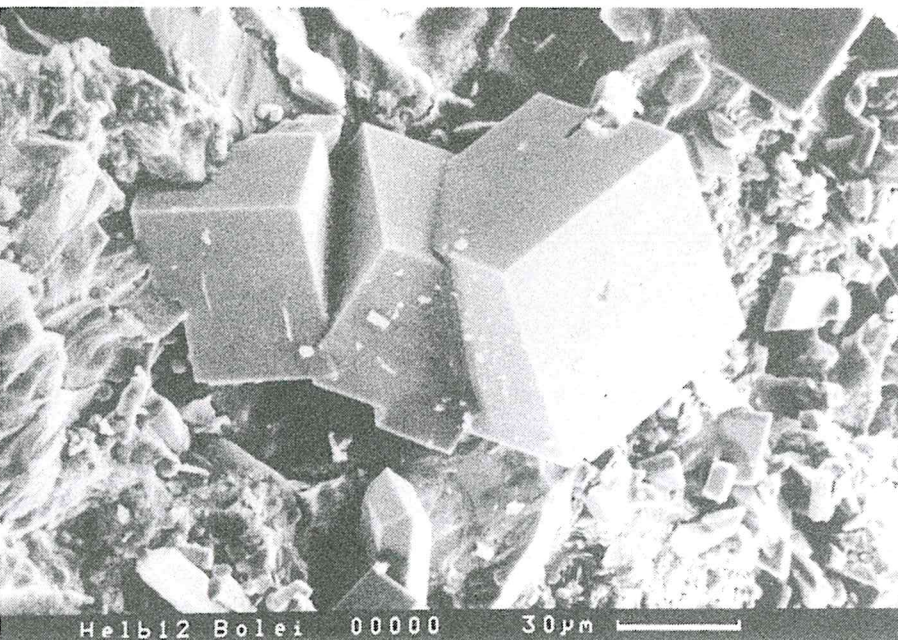


Abb. 11: Würfelige Boleit-Kristalle von Helbra.

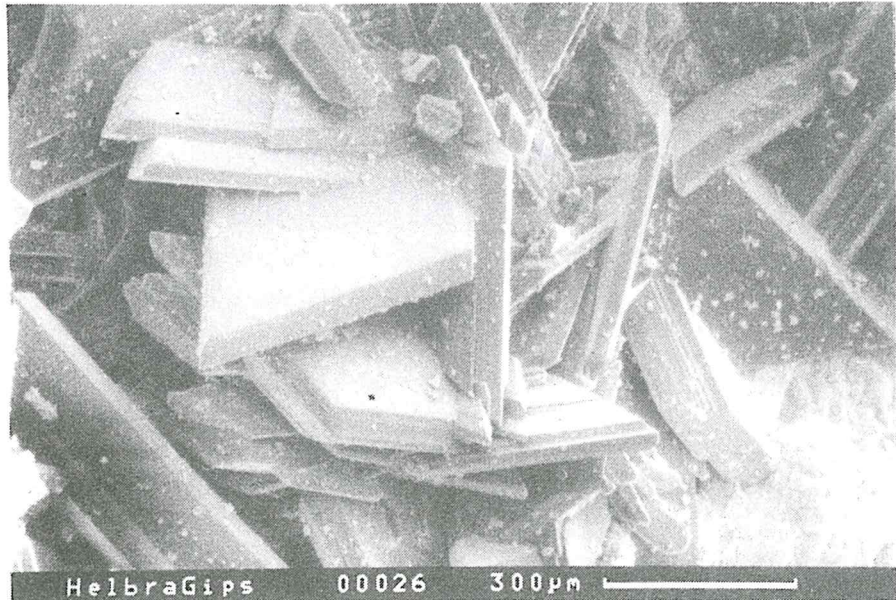


Abb. 12: Gips-Kristalle von Helbra.

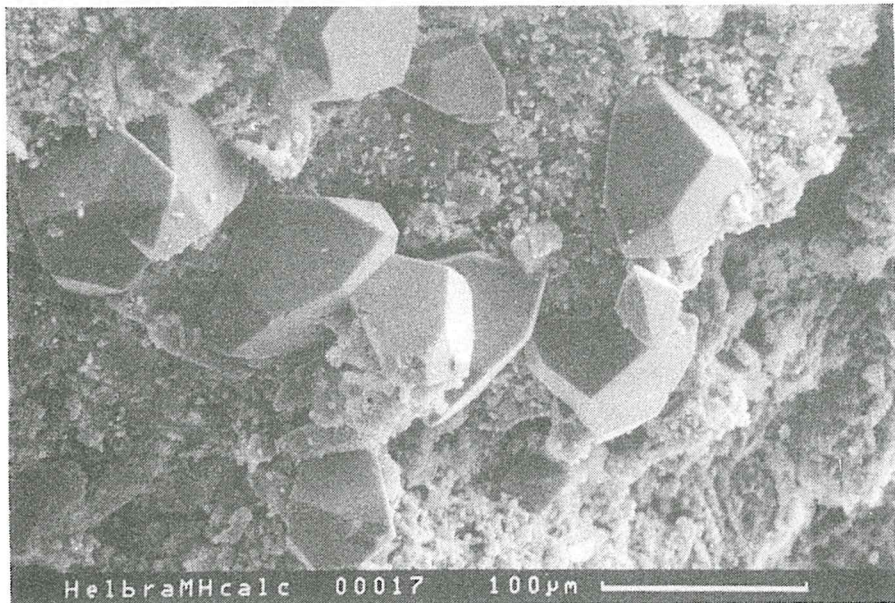


Abb. 13: Monohydrocalcit-Kristalle von Helbra.

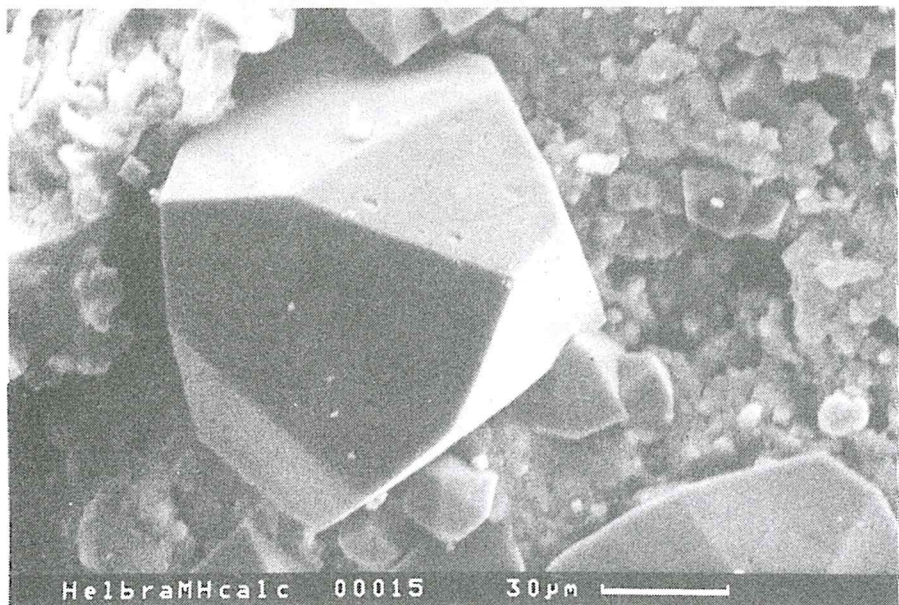


Abb. 14: Monohydrocalcit-Kristall von Helbra.

Zusammenstellung primärer Phasen und der Sekundärminerale aus den Schlacken des Mansfelder Reviers

Primäre Phasen

Kupfer	Cu	Sphalerit	ZnS
Messing	(Cu,Zn)	Chalkopyrit	CuFeS ₂
Blei	Pb	Galenit	PbS
unbenannt	Cu-Sn-Phase	Willemit	Zn ₂ SiO ₄
Djurleit	Cu ₃₁ S ₁₆	Fayalit	Fe ₂ SiO ₄
Digenit	Cu ₉ S ₅	Diopsid	CaMgSi ₂ O ₆
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	Hardystonit/Äkermanit	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ / Ca ₂ MgSi ₂ O ₇

Sekundärminerale

Kupfer	Cu	Malachit	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Silber	Ag	Hydrocerussit	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Blei	Pb	Brianyoungit	Zn ₁₂ (CO ₃) ₃ (SO ₄)(OH) ₁₆
Schwefel	S	Monohydrocalcit	CaCO ₃ ·H ₂ O
Acanthit	Ag ₂ S	Palmierit	(K,Na) ₂ Pb(SO ₄) ₂
Covellin	CuS	Anglesit	Pb(SO ₄)
Cotunnit	PbCl ₂	Linarit	CuPb(SO ₄)(OH) ₂
Atacamit	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Elyit	CuPb ₄ (SO ₄)(OH) ₈
Clinoatacamit	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Antlerit	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄
Connellit	Cu ₁₉ Cl ₄ SO ₄ (OH) ₃₂ ·3 H ₂ O	Brochantit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
Diaboleit	CuPb ₂ Cl ₂ (OH) ₄	Jarosit	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Boleit	Ag ₉ Cu ₂₄ Pb ₂₆ Cl ₆₂ (OH) ₄₈	Lanarkit	Pb ₂ O(SO ₄)
unbenannt	Zn ₄ Na(OH) ₆ Cl(SO ₄)·6 H ₂ O	Gips	CaSO ₄ ·2 H ₂ O
unbenannt	Pb-Cu-Oxichlorid	Posnjakit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·H ₂ O
unbenannt	Pb-Oxichlorid	Langit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·2 H ₂ O
Cuprit	Cu ₂ O	Ktenasit	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6 H ₂ O
Tenorit	CuO	Namuwit	(Zn,Cu) ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·4 H ₂ O
Zinkit	ZnO	Serpierit	Ca(Cu,Zn) ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3 H ₂ O
Lithargit	PbO	Chalcomenit	Cu(SeO ₃) ₂ ·2 H ₂ O
Massicotit	PbO	unbenannt	Pb ₄ O ₃ (SO ₄)·H ₂ O
Spangolit	Cu ₆ Al(OH) ₁₂ Cl(SO ₄)·3 H ₂ O	unbenannt	Cu-K-Sulfat
unbenannt	"Grüner Rost"	Ludlockit	(Fe,Pb)As ⁵⁺ ₂ O ₆
Calcit	CaCO ₃	Vivianit	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8 H ₂ O
Aragonit	CaCO ₃	unbenannt	CuHAsO ₄ ?
Cerussit	PbCO ₃	unbenannt	Cu-Cl-Arsenat ?

7 Diskussion

Die große Zahl der im Untersuchungsmaterial nachgewiesenen Sekundärminerale zeigt, daß auf den Schlackehalden sehr komplexe Vorgänge bei der Verwitterung ablaufen. Die Tendenz vom sauren zum basischen Milieu und von niedrigen zu hohen Eh-Werten ist erkennbar, wobei sich die Verhältnisse jedoch auf kleinem Raum stark ändern können. Ein Teil der nachgewiesenen Phasen ist unter normalen atmosphärischen Bedingungen nicht stabil. Sie dokumentieren Zwischenstadien der Verwitterung.

Weitere Untersuchungen an den Schlackehalden zu Fragen der Mobilisierung und Fixierung von Metallen sowie Analysen von Haldensickerwässern sind gegenwärtig in Arbeit.

Danksagung

Die Autoren möchten sich bei Frau A. HELWIN und Herrn V. SEYDEWITZ (Labor für Elektronenmikroskopie in Naturwissenschaft und Medizin, Halle) für Aufnahmen und energiedispersive Analysen unter dem Raster-elektronenmikroskop sowie bei Herrn HORST KNOLL (Erfurt) für Probenmaterial bedanken.

Literatur

- BRETT, R., EVANS, H. T., GIBSON, E., K., HEDENQUIST, J. W., WANDLESS, M.-V. & SOMMER, M. A. (1987): Mineralogical studies of sulfide samples and volatile concentrations of basalt glasses from the southern Juan de Fuca Ridge.- *Journ. Geophys. Res.*, **92** (B 11): 11373-11379; Washington.
- CERUTTI, G. & PREITE, D. (1995): Mineralien der etruskischen Schlacken von Baratti, Toskana.- *Lapis*, **20** (4): 13-18; München.
- EISENHUTH, K.-H. & KAUTZSCH, E. (1954): Handbuch für den Kupferschieferbergbau.- 335 S.; Leipzig (Fachbuchverlag).
- HAMMER, J., JUNGE, F., RÖSLER, H. J., NIESE, S., GLEISBERG, B. & STIEHL, G. (1990): Element and isotope geochemical investigation of the Kupferschiefer in the vicinity of "Rote Fäule", indicating copper mineralization (Sangerhausen basin, G.D.R.).- *Chemical Geol.*, **85**: 345-360; Amsterdam.
- IHL, R. (1971): Kristallisationsverhalten von Mansfelder Rohhüttenschlacke.- Dissertation Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie; Leipzig.- [Unveröff.]
- JAMBOR, J. L., DUTRIZAC, J. E., ROBERTS, A. C., GRICE, J. D. & SZYMANSKI, J. T. (1996): Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paratacamite and "anarakite".- *Can. Min.*, **34**: 61-72; Montreal.
- KNITZSCHKE, G. (1966): Zur Erzmineralisation, Petrographie, Hauptmetall- und Spurenelementführung des Kupferschiefers im SE-Harzvorland.- *Freiberger Forsch.-H.*, **C 207**; Leipzig.
- KLETTE, W. (1996): Die Kupferproduktion im Mansfelder Land und ihre Auswirkungen auf die Umwelt.- In: Bergbau- und Umweltgeschichte in Mitteldeutschland.- Sammelband zum Kolloquium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg am 7. März 1996: 95-110; Halle.
- KUZEL, H.-J. (1973): Hydrothermalsynthese basischer Bleisulfate.- *N. Jb. Min., Mh.*, **1973**: 110-116; Stuttgart.
- LIVINGSTONE, A. & CHAMPNESS, P. E. (1993): Brianyoungite, a new mineral related to hydrozincite, from the north of England orefield.- *Mineral. Mag.*, **57**: 665-670; London.
- SCHRECK, P. (1996): Zur Mobilisierung und Verbreitung von Schadstoffen aus den Halden des Kupferschieferbergbaus im Mansfelder Land.- In: Bergbau- und Umweltgeschichte in Mitteldeutschland.- Sammelband zum Kolloquium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg am 7. März 1996: 110-116; Halle.
- TÜV Bayern/Lurgi-Umwelt-Beteiligungsgesellschaft (1990): Zwischenbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben Umweltsanierung des Großraumes Mansfeld im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.- Eisleben.

Anschrift der Autoren:

Dr. Thomas Witzke
 Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
 Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum
 Mineralogie/Geochemie
 Domstr. 5
 D - 06108 Halle (Saale)