

Mikrobielle Verwitterungsprozesse bei der Freisetzung von Schwermetallen und Arsen aus fluviyalen Tailingablagerungen

Sabine Willscher

TU Dresden, Fakultät für Forst, Geo und Hydrowissenschaften, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, 01796 Pirna, sabine@willschers.de

In den globalen Metallkreisläufen spielen mikrobielle Prozesse eine wichtige Rolle. Die mikrobielle Verwitterung von Mineraloberflächen, einschließlich anthropogen abgelagerter mineralischer Rückstände, ist ein natürlich ablaufender Prozeß, der sowohl auf nicht abgedeckten Haldenoberflächen als auch in tieferen Zonen stattfindet. Derartige Verwitterungsprozesse können auch in metallkontaminierten Böden und Sedimenten ablaufen. In der hier vorgestellten Arbeit wurde ein fluvielles Tailing-sediment auf sein Potential zur Freisetzung von Schwermetallen, Acidität und Salinität, verursacht durch biogeochemische Prozesse, untersucht, und die langzeitigen Risiken einer solchen Ablagerung abgeschätzt. Ungesicherte Ablagerungen derartiger Materialien können über lange Zeiträume eine beträchtliche Kontamination des Grund- und Oberflächenwassers in der Umgebung verursachen. In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass in säuregenerierenden Halden- und Tailingmaterialien neben den acidophilen autotrophen auch acidotolerante heterotrophe Mikroorganismen, bei Vorhandensein entsprechender organischer Substanz, eine wichtige Rolle bei der Metallmobilisierung spielen.

Microbial processes play an important role in global metal cycles. The microbial weathering of mineral surfaces, including deposited anthropogenic mineral remainders, is a natural occurring process, taking place on uncovered dump surfaces as well as in deeper zones of dumps. Such weathering processes also occur in metal contaminated soils and sediments. In this work, a sulfidic fluvial tailing sediment was investigated for its acidity and salinity generating potential and the subsequent mobilisation of heavy metals, generated by biogeochemical processes. The long-term risks of such a deposit were evaluated. Unstabilised deposits of such materials can generate a significantly contamination of the surrounding ground and surface water. It could be shown in the experiments that in acid generating dumps and tailing materials besides the well known acidophilic autotrophs also acidotolerant heterotrophic microorganisms play a role in the mobilisation of metals.

1 Einführung

In den globalen Metallkreisläufen spielen mikrobielle Prozesse eine wichtige Rolle. Die mikrobielle Verwitterung von Mineraloberflächen, einschließlich anthropogen abgelagerter mineralischer Rückstände, ist ein natürlich ablaufender Prozeß, der sowohl auf nicht abgedeckten Haldenoberflächen als auch in tieferen Zonen stattfindet, verstärkt durch Stofftransportprozesse innerhalb der Ablagerungen. Derartige Verwitterungsprozesse können auch in metallkontaminierten Böden und Sedimenten ablaufen.

In der hier vorgestellten Arbeit wurde ein fluvielles Tailingsediment auf sein Potential zur Freisetzung von Schwermetallen, Acidität und Salinität, verursacht durch biogeochemische Prozesse, untersucht, und die langzeitigen Risiken einer solchen Ablagerung bewertet. Ungesicherte Ablagerungen derartiger Materialien können über lange Zeiträume eine beträchtliche Kontamina-

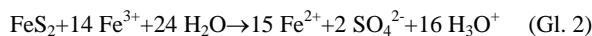
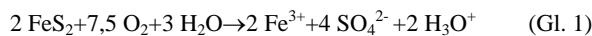
tion des Grund- und Oberflächenwassers in der Umgebung verursachen.

Neben sulfidischen und anderen mineralischen Bestandteilen enthielt das untersuchte Tailing-sediment auch organisches Material pflanzlichen Ursprungs, das bei seiner Zersetzung zu erhöhten Gehalten an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) führt. Aus diesem Grund wurde neben den chemolithoautotrophen mikrobiellen Verwitterungsprozessen (im Folgenden auch kurz als autotrophe Prozesse bezeichnet) weiterhin untersucht, inwieweit auch chemoorganoheterotrophe mikrobielle Prozesse (im Folgenden auch kurz als heterotrophe Prozesse bezeichnet) in derartigen sauren Umgebungen eine Rolle spielen.

2 Geochemische und mikrobielle Verwitterungsprozesse sulfidischer Minerale

Viele Erze können Pyrit oder Markasit FeS₂ sowie andere sulfidische, metall- und arsenhaltige Minerale enthalten. Durch die im Bergbau künstlich geschaffenen vergrößerten reaktiven Oberflächen, z.B. in Kipp- und Tailinghalden, findet eine beschleunigte Verwitterung im Vergleich zu natürlichen Systemen statt.

Bei der geochemischen Oxidation der sulfidischen Minerale werden Pyrit bzw. Markasit zu Fe(III) und Sulfat SO₄²⁻ umgewandelt, wobei in gekoppelten Redox- und Hydrolysereaktionen z.T. beträchtliche Mengen an Hydroniumionen freigesetzt werden (NORDSTROM 1982; EVANGELOU 1995; SINGER & STUMM 1970):



Die abiotische, chemische Oxidation der sulfidischen Minerale verläuft nur langsam. Die Geschwindigkeit des geochemischen Verwitterungsprozesses kann durch ubiquitär vorkommende, chemolithoautotrophe Mikroorganismen

der Gattungen *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Ferroplasma*, *Sulfobacillus*, *Sulfurococcus*, *Sulfolobus*, *Acidianus* u.a. um bis zu 6 Größenordnungen beschleunigt werden (EHRLICH 1990; NORDSTROM 1982; SINGER & STUMM 1970). Diese Bakterien sind acidophile Mikroorganismen, d.h. sie sind säureliebend und überleben noch bei extrem niedrigen pH-Werten (EHRLICH 1990; STANLEY et.al. 1989). Sie sind in der Lage, neben Pyrit eine Vielzahl von Metallsulfiden, Schwefel und Eisen(II) oxidieren zu können. In Abb. 1 ist ein vereinfachtes Schema der Wirkung solcher autotropher Mikroorganismen dargestellt. Dabei erfolgt ein komplexer Ablauf miteinander gekoppelter chemischer und biologischer Redoxreaktionen. Die Oxidation von Eisen- und Schwefelverbindungen dient dabei als Energiequelle für die Mikroorganismen (Chemo-lithotrophie; WILLSCHER 2001).

Unter für diese biologischen Prozesse geeigneten Bedingungen kommt es zu großen Stoffumsätzen, und damit zu einer enormen Freisetzung von Schwefelsäure, Eisen(III)-ionen und weiteren gelösten Schwermetallionen, die in Bergbaubieten zu einer beträchtlichen Belastung des Grund- und Oberflächenwassers führen können (NORDSTROM 1982; EVANGELOU 1995).

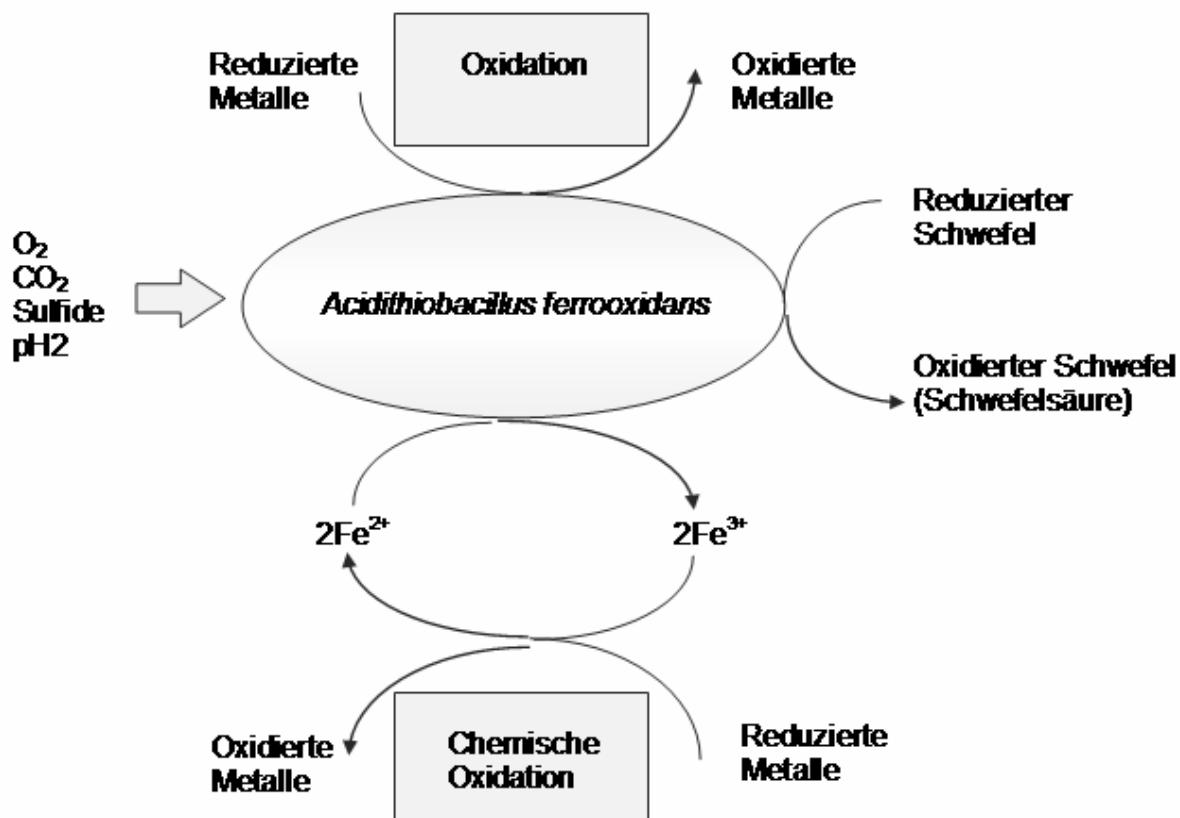


Abb. 1: Vereinfachtes Prinzip der Oxidation von Metallen aus sulfidischen Mineralen durch *Acidithiobacillus ferrooxidans* (WILLSCHER 2001).

3 Materialien und Methoden

Das in den Versuchen verwendete fluviale Tailingsediment enthielt neben silikatischen Komponenten kleinere Mengen an unveränderten Metallsulfiden wie Pyrit, Sphalerit und Chalcopyrit (Nachweis durch Rötgendiffraktometrie), als Verwitterungsprodukt wurde aber auch Plumbojarosit nachgewiesen. Die elementare Zusammensetzung wurden zu 6,77% Fe, 0,37% Al, 0,3% Zn, 0,3% Pb, 509 ppm Mn, 161 ppm Cu, 107 ppm As, 11,4 ppm Cr und 25 ppm Cd, sowie 3,24% S ermittelt. Das Tailingmaterial zeigte eine saure Reaktion in wässriger Lösung (pH 3,13 bei 3,75% w/v). Durch eingetragenes abgestorbene Pflanzenmaterial sowie anderes organisches Material wurde ein TOC von 3,13% gemessen (WALTON-DAY *et al.* 1999).

Für die Versuche mit autotrophen Mikroorganismen wurde eine Mischkultur von acidophilen Eisen- und Schwefeloxidierer verwendet, die aus Umweltisolaten stammen (WILLSCHER 2003). Für die heterotrophen Experimente wurde eine acidotolerante Mischkultur eingesetzt, die ebenfalls aus Umweltproben isoliert wurde (WILLSCHER 2005). Die Versuche wurden in Schüttelkolben, Rührreaktoren bzw. in Perkolatoren durchgeführt. Alle Versuche erfolgten als Doppelversuche.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Versuche unter chemolithoautotrophen Bedingungen

Die autotrophen Experimente mit dem sulfidischen Tailingmaterial wurden in Schüttel-, Rühr- und Perkolatorversuchen durchgeführt. In den Rührversuchen wurden Fe, S, Al, Cr, As und Cu innerhalb von 60 Tagen vollständig aus dem Tailingmaterial mobilisiert. Nach ca. 1 Monat Reaktionszeit wurde durch die mikrobiellen Umsetzungsprozesse ein pH-Wert von 1,0 erreicht (biogeochemische Prozesse s. Abschn. 2). In den Perkolatorsäulen wurde zu Versuchsende ein pH-Wert von 1,4 ermittelt (Abb. 2). In den Eluaten dieser Säulen wurden die höchsten Konzentrationen solubilisierter Metalle im Vergleich mit allen durchgeführten Versuchen gemessen, mit 25 mg/l As, 11 mg/l Cd, 2,27 g/l Al, 2,26 g/l Zn, 84 mg/l Cu, 0,588 g/l Mn, 4 mg/l Cr, und 20 g/l Fe. Die finale Sulfatkonzentration betrug 63 g/l.

Bereits die einzelnen Konzentrationen der Metalle, des Arsens, der Säure und der Salinität sind für die Umwelt relevant – die Kombination dieser Kontaminanten potenziert noch die umweltschädigende Wirkung eines solchen Sickerwassers.

Die Ergebnisse zeigten eine gute Korrelation mit den Felddaten, bei denen von Flächen mit hohen Gehalten an Tailingmaterial („Hot Spots“) eine verstärkte Kontamination des flachen Grundwas-

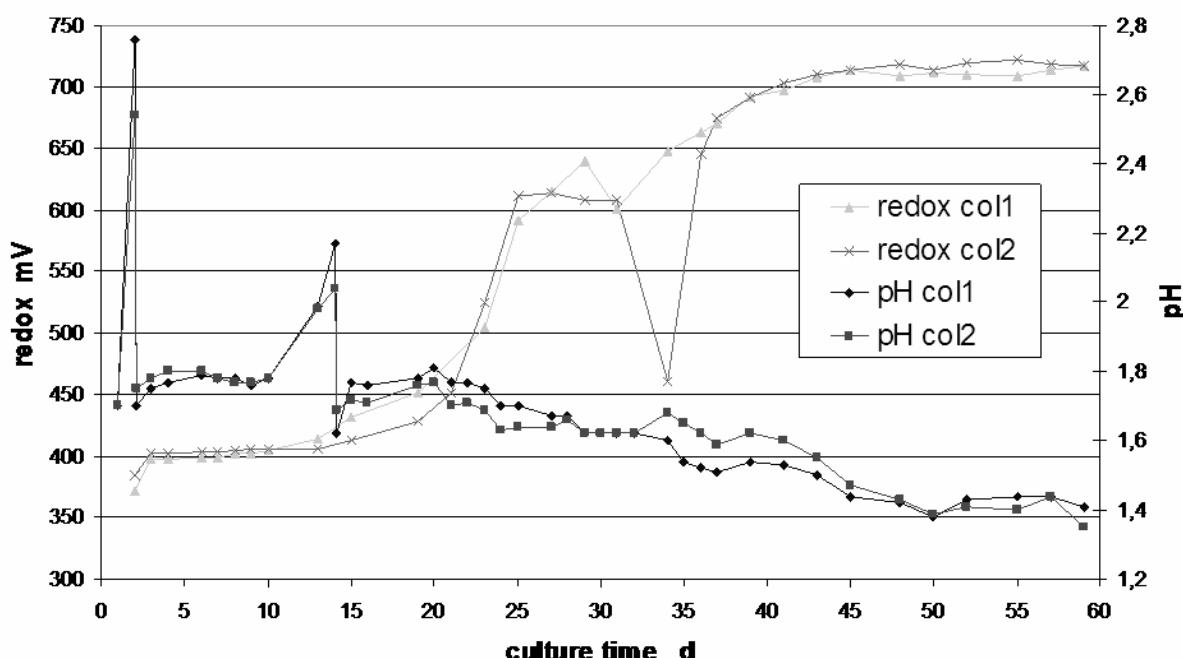


Abb. 2: Verlauf von pH-Wert und Redoxpotential in den Perkolatorsäulen über den Versuchszeitraum

sers sowie des Oberflächenwassers ausgeht. Als Beispiel für die mikrobielle Mobilisierung der Metall(oid)e sind in Abb. 3 die Messdaten für As und Mn dargestellt. Die Messwerte belegen die starke Freisetzung der Kontaminanten in die Reaktionslösung.

Am Ende der Experimente wurden die Koloniezahlen (CFU) acidophiler autotropher (10^4 - 10^5 /ml) und acidophiler heterotropher Bakterien (10^5 - 10^7 /ml) bestimmt. Die hohen Koloniezahlen der heterotrophen Mikroorganismen wurden auf den hohen Anteil an gelöstem organischen Kohlenstoff zurückgeführt (bis zu 1206 mg/l DOC), der sich im Verlauf des Experiments gebildet hatte. Offensichtlich wirkt eine konzentriert agierende Gemeinschaft aus derartigen acidophilen autotrophen Biooxidierern und acidophilen heterotrophen Mikroorganismen sehr effizient bei der Freisetzung von Metall(oid)en, Säure und Salinität aus einem solchen fluvialen Tailingmaterial zusammen.

4.2 Versuche unter chemoorganoheterotrophen Bedingungen

Auf Grund des hohen Gehaltes an organischer Substanz in den Perkolatorlösungen wurden weitere Versuche mit dem fluvialen Tailingmaterial durchgeführt, die den Anteil einer rein heterotrophen Mischkultur an der Mobilisierung der Schwermetalle zeigen sollten. Heterotrophe Mikroorganismen sind nicht in der Lage, sulfidische

Minerale zu oxidieren, sondern sie können Schwermetalle durch Komplexbildung, Ionenaustausch, Oxidation oder Reduktion aus ihren ungelösten Verbindungen freisetzen.

Für das Experiment wurde das Tailingmaterial mit einer heterotrophen Mischkultur inkuliert. Die Experimente wurden sowohl in sterilen Schüttelkolben als auch in Perkolatorsäulen durchgeführt (Abb. 4). Mit der heterotrophen Mischkultur wurden bis zu 18% des Pb, 38% des Cd, 100% des Cr, 21% des Fe, 81% des Cu, 95% des Mn und 54% des Zn mobilisiert. Zum Vergleich wurden parallele chemische Elutionsversuche mit H_2O , HCl als anorganische Säure und CH_3COOH als von Mikroorganismen häufig gebildete organische Säure durchgeführt (Abb. 4). Vor allem im Fall von Pb, Cr, Fe, Cu und Zn wurden in den mikrobiellen Versuchen höhere Mobilisierungsausbeuten erzielt als durch eine chemische Elution (Abb. 4).

Vergleicht man die Ergebnisse aller durchgeführten Experimente, so kann geschlussfolgert werden, dass neben der Biooxidation noch weitere Mechanismen der Freisetzung der Metall(oid)e existieren, die komplex zusammenwirken. Hier sind neben der Biooxidation auch Ionenaustauschmechanismen, die Auflösung von Oxiden und Silikaten sowie die Komplexierung durch mikrobiell produzierte organische Substanzen möglich. Ein solcher komplexer Mobilisierungsprozeß wird durch eine kooperative mikrobielle Mischkultur aus acidophilen Biooxidie-

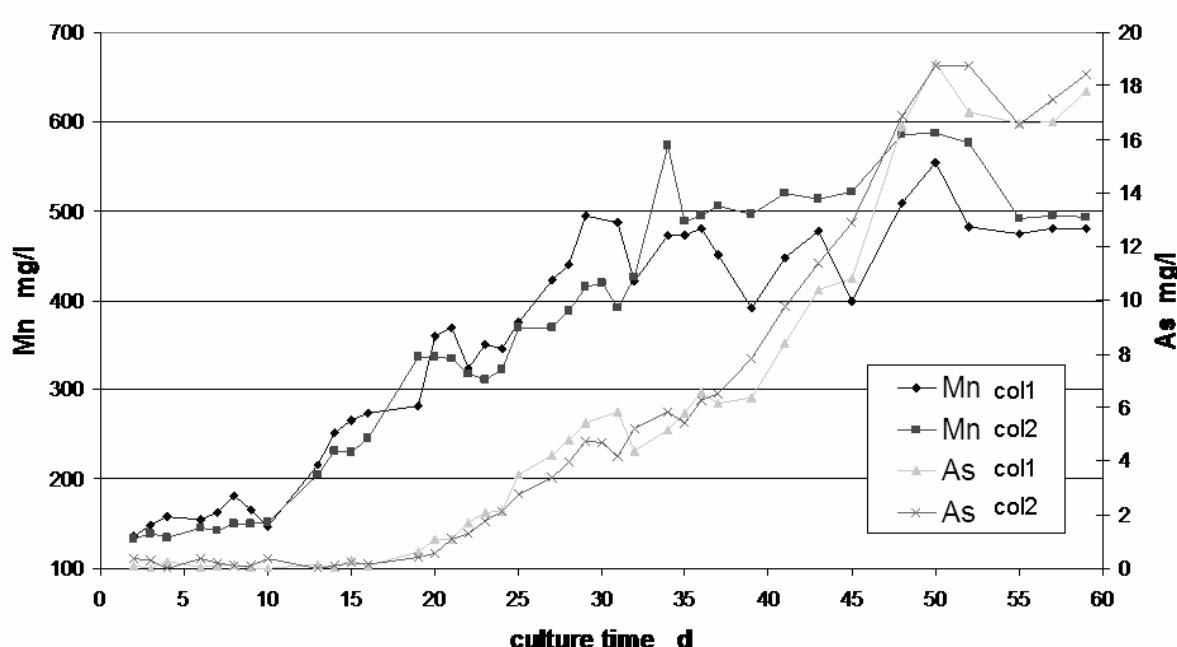


Abb. 3: Verlauf der Konzentration von As und Mn in den Perkolatorsäulen über den Versuchszeitraum

rern, acidophilen sowie acidotoleranten heterotrophen Mikroorganismen bewirkt. Eine derartige komplexe Mikroorganismengemeinschaft scheint die Mobilisierung der Metalle im Vergleich zu einer reinen Biooxidation noch zu verstärken.

Einen weiteren wichtigen Faktor bei der Mobilisierung der Metall(oid)e stellen Stofftransportprozesse dar, z.B. durch fluktuierende Wasserstände, wie sie in der Überflutungsebene, in der die fluviaten Tailingsedimente lagern, auftreten. Der periodische Wechsel einer metallkontaminierten Fläche zwischen gesättigten und ungesättigten Bedingungen scheint den Zyklus von geochemischen und mikrobiellen Verwitterungsprozessen sowie den Transport der gelösten Metall(oid)e, der Säure und gelösten Salze in das umgebende Grund- und Oberflächenwasser nahezu ideal zu unterstützen. Die chemischen und mikrobiellen Reaktionsprodukte werden abtransportiert, und nach erneuten oxidierenden Bedingungen können die biogeochemischen Verwitterungsprozesse weiter ihren Lauf nehmen. Unter ungehinderten Bedingungen können derartige Prozesse über geologische Zeiträume stattfinden.

In allen Biooxidationsexperimenten wurden zu Versuchsbeginn 20-40% des Al, Zn, Cu, Cd, und Cr innerhalb des 1. Versuchstages durch eine schnelle chemische Elution mobilisiert. Geht man davon aus, dass ein Teil dieses Materials in

den letzten 100 – 140 Jahren verwittert ist, so kann, ohne Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen, eine weitere Kontamination dieses Standortes über die nächsten Jahrhunderte angenommen werden.

5 Schlußfolgerungen

Sowohl autotrophe Biooxidationsprozesse als auch heterotrophe mikrobielle Lösungsprozesse scheinen bei der Freisetzung von Metall(oid)en aus sulfidischen Tailingmaterialien mit organischen Anteilen eine Rolle zu spielen. Die Mobilisierung der Metalle erfolgt dementsprechend in einem komplexen Mechanismus.

Acidophile als auch acidotolerante Mikroorganismen leben in einem solchen Tailingsediment in einer Gemeinschaft zusammen und können die mobilisierende Wirkung im Vergleich zu einer „einfachen“ Biooxidation noch verstärken. Die durchgeführten Versuche stellen eine geeignete Methode dar, um das von mikrobiellen Prozessen ausgehende Gefährdungspotential in derartigen Materialien abzuschätzen.

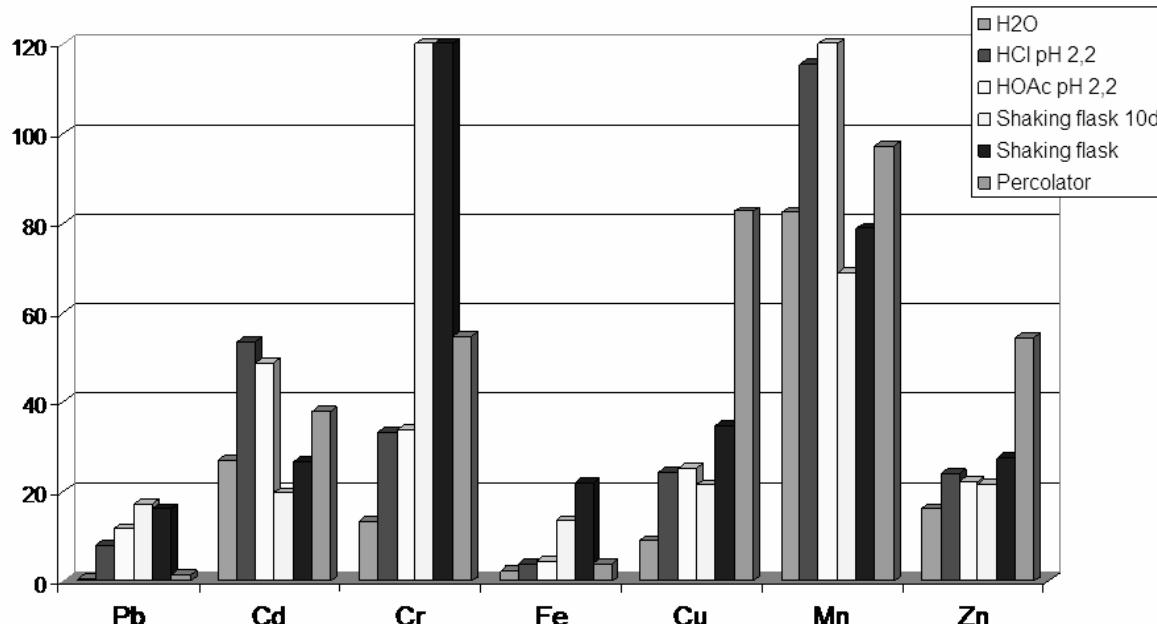


Abb. 4: Ausbeuten bei der Mobilisierung von Schwermetallen aus dem Tailingmaterial mit H₂O, HCl, CH₃COOH, sowie in heterotrophen mikrobiellen Versuchen in Schüttelkolben und Perkolatoren

6 Literatur

- EHRLICH, H.L. (1990): Geomicrobiology, M. Dekker Inc., New York, 1990.
- EVANGELOU, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
- NORDSTROM, P.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in acid sulphate weathering, In: KITTRIC, J.A., FENNING, D.S., HOSSNER, L.R. (Hrsg): Soil Science of America, 37 – 56, Madison, WI, 1982.
- SINGER, P.C., & STUMM, W. (1970): Acid mine drainage. The rate determining Step. – Science, 167: 1121 – 1123.
- STANLEY, J.T., BRYANT, M.P., PFENNIG, M.P., HOLT, J.G. (1989): Bergey's Manual of systematic bacteriology, Vol. 3, Williams and Wilkins, Baltimore, MD 1989.
- WALTON-DAY, K., ROSSI, F.J., GERNER, L.J., EVANS, J.B., YAGER, T.J., RANVILLE, J.F., SMITH, K. (1999): Effects of fluvial tailings deposits on soils and surface- and groundwater quality, and implications for remediation – Upper Arkansas River, Colorado, 1992 – 1996, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report, 99 – 4273
- WILLSCHER, S. (2001): Lösungsansätze zur Minderung der Umweltbelastung durch saure Grubenwässer: I. Maßnahmen zu deren Minimierung und Verfahren der aktiven Behandlung. - Vom Wasser 97: 145 – 166.
- WILLSCHER, S., CLARK, T.R., COHEN, R.H., RANVILLE, J.F., SMITH, K.S., WALTON-DAY, K. (2003): Bioleach of a fluvial tailings deposit material indicates long term potential for pollution. In: TSEZOS, M.: Biohydrometallurgy – A sustainable technology in evolution, Proc. of the 15th International Biohydrometallurgical Symposium (IBS 2003) Sept. 14-19, Athens, Hellas, 497-505
- WILLSCHER, S., POHLE, C. SITTE, J., WERNER, P. (2005): Heterotrophic microorganisms participate in the solubilisation of heavy metals from a fluvial tailing sediment. In: HARRISON, S.T.L., RAWLINGS, D.E., PETERSEN, J.: Proc. 16th International Biohydrometallurgy Symposium, Cape Town, South Africa 25-29.Sept. 2005, Compress, Cape Town, South Africa, 265-273