

# Untersuchungen zur Freisetzung von Sulfat aus Böden und Gesteinen in Niedersachsen

A. Langer, E. Pluquet, A. Larm

## 1. Schwefelhaltige Verbindungen in Böden und Gesteinen Niedersachsens

In natürlichen Gesteinen Niedersachsens ist Schwefel geogen als Sulfid oder Sulfat gebunden, wohingegen in Böden auch organische Schwefelverbindungen vorkommen. Es können vereinfacht unterschieden werden:

- 1. Sulfidische Erze vorwiegend als Gangerze**
- 2. Eisensulfide (Pyrit, Markasit), andere schwefelhaltige Minerale (Jarosit, Trivialname Maibolt) sowie organische Schwefelverbindungen der Marschen und Moore,**
- 3. Anhydrit und Gips in evaporitischen Gesteinsfolgen, die im hypersalinen Milieu entstanden sind.**

Sulfidische Erze (1.) kommen in Niedersachsen fast ausschließlich im Harz vor und treten auch dort nur lokal auf. Eine Freisetzung von Sulfat durch Verwitterung dieser Gesteine ist daher auf den Bereich des ehemaligen Erzbergbaus, Althalden und kleinräumige Restvorkommen begrenzt.

Eisensulfide und andere Schwefelverbindungen sind in Niedersachsen, insbesondere in Gesteinen mit organischen Anteilen (2.), sehr weit verbreitet. Ein Beispiel dafür sind mesozoische Ton- und Mergelsteine, die im Bergland einen ganz wesentlichen Anteil an der Gesamtschichtenfolge haben sowie tertiär- und quartärzeitliche Ton- und Mergelsteine, die teilweise großflächig im Norddeutschen Tiefland anzutreffen sind. Diese Tonsteine enthalten häufig unterhalb der Verwitterungszone fein verteilte organische Substanz (Bitumina) und Eisensulfide.

Darüber hinaus weisen Marschen- und Moorböden regelmäßig sehr hohe Gehalte an organisch gebundenem Schwefel und Eisensulfiden auf. Die in Niedersachsen weit verbreiteten Böden des Küstenholozäns (See- und Brackmarschen) enthalten bis zu 12 % Gesamtschwefel. Der im Sediment akkumulierte sulfidische Schwefel liegt überwiegend als Pyrit, in geringem Maße auch als Markasit vor. Diese für das Küstenholozän typischen Schwefelgehalte sind überwiegend auf eine sedimentäre Eisensulfidbildung zurückzuführen. Es kommt vor allem dort zu einer starken

Schwefelakkumulation, wo neben der Sulfatanlieferung aus dem Meerwasser auch noch genügend organische Substanz als Kohlenstoffquelle für die mikrobielle Sulfatreduktion zur Verfügung steht.

Bei den Moorstandorten weisen die Niedermoore entwicklungsbedingt mit 0,3 bis 0,6% Schwefel in der Trockenmasse höhere Gehalte auf als die Hochmoore (0,01 bis 0,1% S i.d.TM). Bei Belüftung (z.B. durch Umbruch) oder Entwässerung derartiger Böden werden durch Oxidationsprozesse erhebliche Mengen des Schwefels als wasserlösliches Sulfat mobilisiert.

Evaporitische Gesteinsfolgen (3.), die primäre Calciumsulfate (Anhydrit und Gips) in ganz erheblichen Mengen und teilweise in mehreren Horizonten enthalten, sind aus dem Zechstein, Buntsandstein, Muschelkalk, Keuper und Jura bekannt. Hochwertige, industriell nutzbare Calciumsulfate (Gips-, Anhydritlagerstätten) sind in Niedersachsen nur im südlichen Harzvorland sowie bei Stadtoldendorf vorhanden und damit in ihrer Verbreitung regional eng begrenzt.

## **2. Sulfatgehalte in Böden**

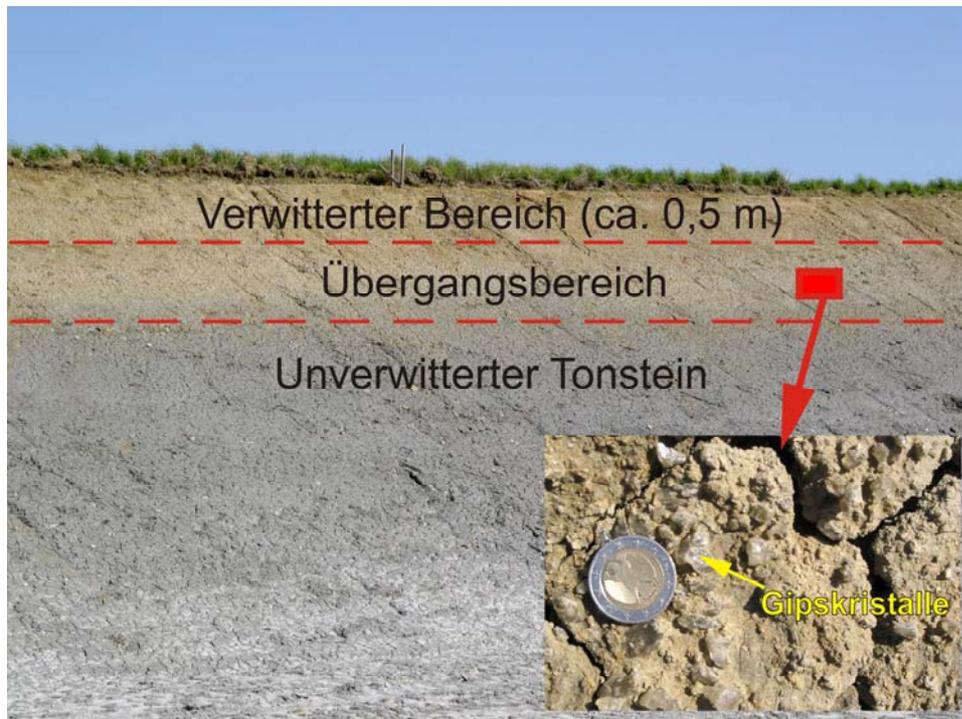
Bei der Verwitterung von Gesteinen werden Sulfidkomponenten durch sauerstoffhaltige Sickerwässer oxidiert und gehen als Sulfat in Lösung. Bei ausreichendem Angebot an Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) in den Bodenlösungen ist als Zwischenstadium zunächst auch eine Ausfällung von Gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) insbesondere in tonig-mergeligen Gesteinen möglich (siehe Abb. 1, S. 3). Grundsätzlich sind Sulfate vergleichsweise gut wasserlöslich, was dazu führt, dass bei oberflächennah anstehenden, verwitterten Gesteinen, unabhängig davon ob sie ursprünglich geogen bedingt Sulfide oder Sulfatkomponenten enthalten haben, nur noch geringe Sulfatkonzentrationen im Eluat nachgewiesen werden können. Außerdem werden bei landwirtschaftlicher Nutzung der Böden etwa 20 – 50 kg S/ha pro Jahr durch den Pflanzenertrag abgeführt. Auch aus diesem Grund sind in den Oberböden nur noch geringe Sulfatkonzentrationen in Eluaten zu erwarten.

Im Rahmen des Bodendauerbeobachtungsprogrammes durchgeführte Elutionen nach DEV S4 an 102 Oberflächenbodenproben Niedersachsens bestätigen, dass Sulfatkonzentrationen von 20 mg/l in der Regel nicht überschritten werden.

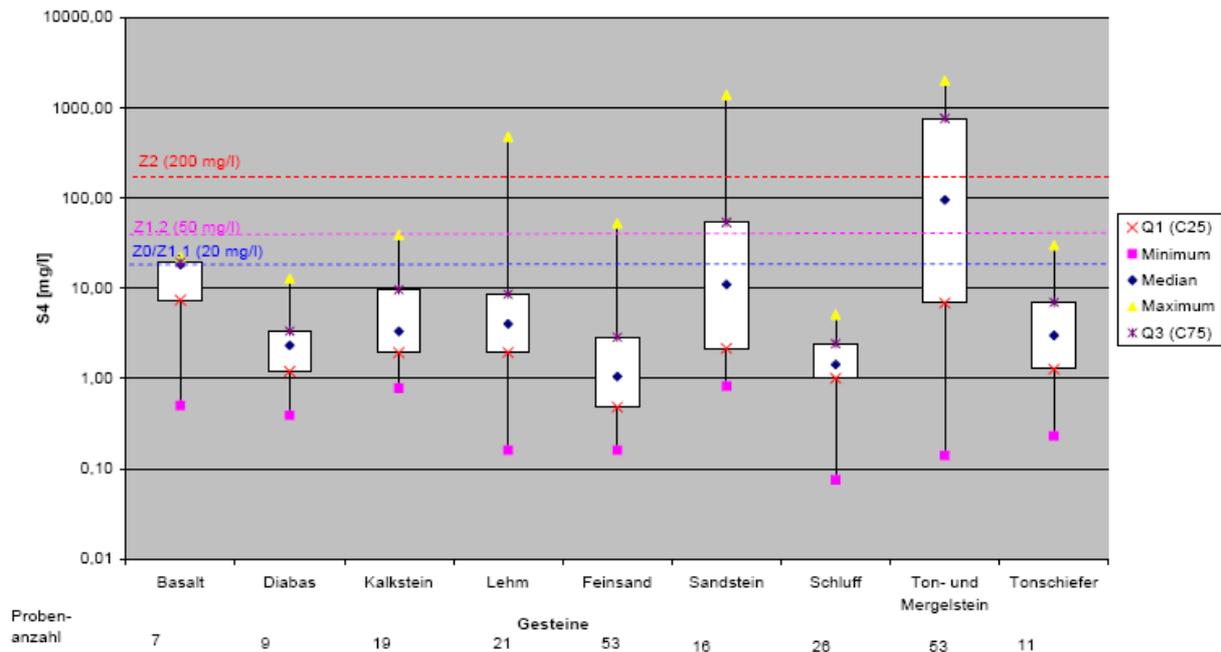
## **3. Sulfatgehalte in Gesteinen unterhalb der Verwitterungszone**

Gesteine unterhalb der Verwitterungszone können erhebliche Gehalte an Sulfiden und Sulfaten enthalten. Werden diese Bereiche durch Baumaßnahmen, z.B. für den Verkehrswegebau,

aufgeschlossen, können nach Einfluss von Luftsauerstoff und Wasser erhöhte Konzentrationen an Sulfat freigesetzt werden.



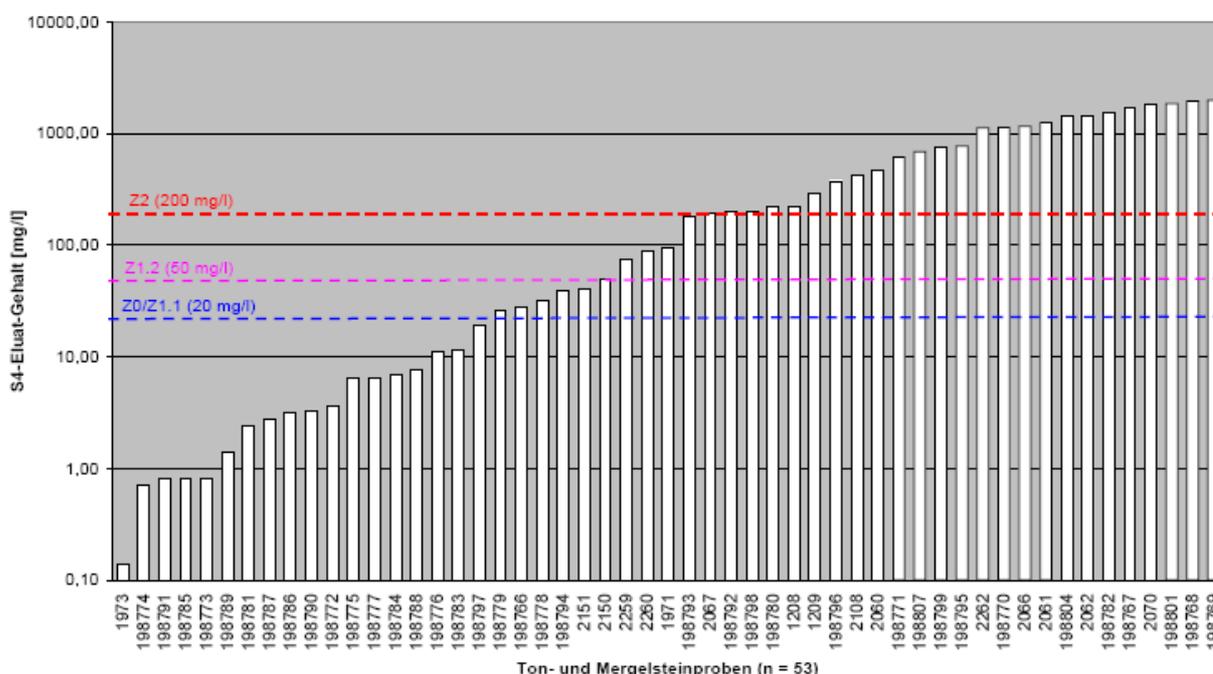
**Abb. 1:** Böschungsanschnitt an der A39 bei Cremlingen. Im Übergangsbereich sind Gipsneubildungen makroskopisch erkennbar, der unverwitterte Tonstein (Lias) enthält feinverteiltes Eisensulfid (Pyrit, Markasit).



**Abb. 2:** Sulfatkonzentrationen (S4-Eluat) von unterschiedlichen, unverwitterten Gesteinen aus Niedersachsen, dargestellt als Boxplot.

In der Abb. 2 sind die Ergebnisse von DEV S4 Eluatuntersuchungen des Landesamtes für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) an verschiedenen Gesteinstypen dargestellt und zur orientierenden Bewertung die Zuordnungswerte Z0 bis Z2 gemäß den Technischen Regeln für die Verwertung von Bodenmaterial (TR Boden, Stand: 05.11.2004) der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) durch farbige Linien gekennzeichnet. Marschen- und Moorböden sowie bekanntermaßen gipsführende Horizonte (Evaporite) im Bergland (Erläuterungen s. o. unter 2. und 3.) wurden bei der Probenauswahl generell ausgeschlossen. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, weil auch ohne weitere Detailuntersuchungen grundsätzlich davon auszugehen ist, dass geogen bedingt in Eluaten von Marschen- und Moorböden sowie evaporitischen Gesteinsfolgen sehr hohe Sulfatkonzentrationen auftreten. Die in der Auswertung berücksichtigten Proben entstammen verschiedensten geologischen Schichteinheiten unterhalb des Verwitterungsbereiches aus oberflächennahen Teufenbereichen (Gruben, 4 Proben aus Baugrunduntersuchungen), die insbesondere bei Tiefbaumaßnahmen aufgeschlossen werden können.

Die statistische Auswertung der im LBEG verfügbaren DEV S4 Untersuchungsergebnisse an den unterschiedlichen Gesteinen zeigt erwartungsgemäß sehr hohe Sulfatkonzentrationen im Eluat von unverwittertem Ton- und Mergelstein.



**Abb. 3:** Einzeldarstellung der DEV-S4-Eluatkonzentrationen von Ton- und Mergelstein (Parameter Sulfat)

In der Abb. 3 sind die DEV-S4-Eluatkonzentrationen aller 53 untersuchten Ton- und Mergelsteine deshalb noch einmal gesondert dargestellt. Von insgesamt 53 Proben überschreiten 22 (=42 %) den Zuordnungswert Z2 und nur 18 Proben (=34 %) unterschreiten den Zuordnungswert Z0/Z0\* (20mg/l.), d.h. nur diese Materialien wären für den uneingeschränkten Einbau zulässig, wenn für Vergleichszwecke die TR Boden angewendet würde. Die statistische Verteilung der Eluatkonzentrationen ist den Kennwerten der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

	<b>Sulfat mg/l</b>
<b>Minimum</b>	0,14
<b>Unteres Quartil (25 %)</b>	6,80
<b>Median (50 %)</b>	94,70
<b>Oberes Quartil (75 %)</b>	754
<b>90 % Quantil</b>	1536
<b>Maximalwert</b>	1979
<b>Probenzahl n=53</b>	

#### **4. Diskussion und Zusammenfassung**

Im Rahmen des Bodendauerbeobachtungsprogrammes durchgeführte Elutionen nach DEV S4 an 102 Oberflächenbodenproben Niedersachsens zeigten, dass dort Sulfatkonzentrationen von bis zu 20 mg/l im Eluat überwiegend nicht überschritten wurden.

Dagegen weisen in Niedersachsen weit verbreitete Moor- und Marschenböden schwefelhaltige Minerale sowie organische Schwefelverbindungen auf, die stark erhöhte Sulfatkonzentrationen in Eluaten zur Folge haben. Fallen derartige Materialien bei Tiefbaumaßnahmen an, ist es in der Praxis nicht gegeben, dass diese auch regelmäßig in benachbarten Bereichen mit ähnlich hohen geogenen Hintergrundwerten im Landschaftsbau oder zu verfüllenden Abgrabungen verwertet werden können. Ursache dafür ist der in der Fläche häufig kleinräumige Wechsel der unterschiedlichen Böden und Gesteine.

Ein weiteres Beispiel für Gesteine mit hohen Sulfatkonzentrationen im Eluat sind unverwitterte, anthropogen nicht verunreinigte Ton- und Mergelsteine, die einen Anteil von mehr als 50 % an der Gesamtschichtenfolge im niedersächsischen Bergland haben. Würde die Technische Regel der LAGA (Stand: 05.11.2004) für die Bewertung dieser Materialien herangezogen, können die

in den Eluaten ermittelten Sulfatkonzentrationen für diese Gesteine ebenfalls ein erhebliches Verwertungshindernis darstellen.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen halten nur ca. ein Drittel der untersuchten Ton- und Mergelsteine die Kriterien der Zuordnung Z0/Z1.1 mit 20 mg/l Sulfat im Eluat ein (siehe Abb. 3). Die anderen zwei Drittel der untersuchten Proben liegen oberhalb der Verwertungskriterien Z1.1, wobei ca. 42 % sogar oberhalb des Verwertungskriteriums Z2 (200 mg/l) liegen. Dies hätte zur Folge, dass diese Gesteine nur zu etwa einem Drittel für einen uneingeschränkten Einbau verwendet werden dürften, und mehr als ein Drittel zu deponieren wären. Da speziell Ton- und Mergelsteine als Baustoffe aufgrund ihrer technologischen Eigenschaften für den Unter- oder Oberbau von Verkehrswegen ungeeignet sind, müssen häufig gerade diese Materialien bei der Herstellung eines tragfähigen Untergrundes im Rahmen von Tiefbaumaßnahmen beseitigt werden.

**Vor den diskutierten Hintergründen ist für natürlich anstehende Böden und Gesteine in Niedersachsen eine differenzierte Betrachtung des Parameters Sulfat in Eluaten notwendig. Eine Verwertung von anthropogen nicht belasteten Böden und Gesteinen, die hohe Sulfatkonzentrationen in Eluaten aufweisen und insbesondere bei Baumaßnahmen im Verkehrswegebau in großer Menge anfallen können, sollte bei zukünftigen Regelungen über eine entsprechende Öffnungsklausel möglich sein.**

Literatur:

Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen: Teil II: Technische Regeln für die Verwertung 1.2 Bodenmaterial (TR Boden), 05.11.2004