Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark Ba	and 137 S. 85–9	Graz 2008
-------------------------------------	-----------------	-----------

Magnetische Partikel im Klärschlammkompost

Von Elisabeth GAISBERGER¹ Mit 3 Abbildungen und 3 Tabellen

Angenommen am 5. Dezember 2007

Summary: Magnetic particles in compost of sewage sludge. – The magnetic susceptibility can be used as an indicator for pullutants of steel and iron manufacturing industry. For the sewage plant Leoben and its surroundings the magnetic analysis provides (in combination with mineralogical analyses) significant results with respect to both type as well as amount of anthropogenic particles. The sample groups "sludge" and "compost" of the sludge composting plant Leoben present in general the highest concentrations of magnetic carriers.

A comparison of the magnetic parameters with the heavy metal content shows a significant positive correlation with arsenic, chrome, cobalt, lead and the like. The findings of the mineralogical investigations prove that the magnetic fraction of the individual samples virtually consists solely of anthropogenic particles such as globular-shaped particles, sinter and slag. Magnetite and hematite are the most prevalent among the magnetic mineral phases.

Zusammenfassung: Die magnetische Suszeptibilität von Böden kann als Indikator für partikuläre Emissionen der metallerzeugenden und metallverarbeitenden Industrie herangezogen werden. Für das Einzugsgebiet der Kläranlage Leoben, einem Bereich verstärkter Immission industrieller Stäube, zeigen die magnetischen Untersuchungsmethoden (in Kombination mit mineralogischer Detailanalyse) signifikante Ergebnisse, sowohl hinsichtlich Art der eingetragenen technogenen Partikel, als auch ihrer Menge.

Die Klärschlamm- und Fertigkompostproben der Klärschlammkompostierung Leoben weisen generell die höchsten Konzentrationen an magnetischen Trägern auf. In einer Gegenüberstellung der magnetischen Parameter und den Daten der chemischen Analyse korrelieren die magnetischen Parameter signifikant positiv mit den Schwermetallen Arsen, Chrom, Kobalt, Blei. Mineralogische Untersuchungsmethoden zeigen, dass die magnetische Fraktion aller Probengruppen praktisch ausschließlich aus technogenen Partikeln in Form von globularen Phasen, Zunder-, Schlacken- und Sinterpartikel besteht. Als magnetische Mineralphasen sind Magnetit und Hämatit als dominierende Bestandteile beobachtbar.

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden verstärkt geomagnetische Messmethoden für die umweltbezogene Forschung eingesetzt, deren Ergebnisse signifikante Zusammenhänge zwischen der magnetischen Suszeptibilität und der Konzentration bestimmter Schwermetalle belegen (HANESCH & al. 2007; HEMETSBERGER & al. 2006; HANESCH & al. 2003; BOYKO & al. 2004). Partikuläre Schwermetallemissionen der metallerzeugenden und metallverarbeitenden Industrie sind oftmals hochmagnetisch und sind über die magnetische Suszeptibilität nachweisbar (LECOANET & al. 2001). Dieser Zusammenhang erklärt sich in der Eigenschaft von industriell entstandenen magnetischen Mineralen, Schwermetalle zu absorbieren, adsorbieren oder in bestimmten Fällen in ihre Struktur einzubauen (MAHER & al. 1999). Bei einer Österreichweiten Untersuchung magnetischer Eigenschaften und Schwermetallkonzentrationen von Böden wurde in Leoben in Bezug auf die magnetische Suszeptibilität und Schwermetallgehalte die größte geogene und anthropogene Anomalie festgestellt (HANESCH & al. 2007). Die magnetische Suszeptibilität kann als Indikator für die Schwermetallbelastung herangezogen werden, der Zusammenhang zwischen der magnetischen Suszeptibilität und der Konzentration von Schwermetallen muss jedoch

¹ Elisabeth GAISBERGER, Montanuniversität Leoben; Department für Angewandte Geowissenschaften und Geophysik, Lehrstuhl für Geophysik, Paläomagnetiklabor Gams, Gams 45, 8130 Frohnleiten, E-Mail: gaisberger@gmx.at

für jedes Gebiet gesondert bestimmt werden (HANESCH & al. 2007). Geomagnetische Messmethoden können chemische Analysen und mineralogische Untersuchungen keinesfalls ersetzen, stellen jedoch als Indikator für Schwermetallemissionen eine rasche und ökonomische Beurteilungsgrundlage dar.

Der Reinhaltungsverband Leoben betreibt seit 1997 eine Klärschlamm-Kompostierungsanlage. Mit dem Inkrafttreten der Kompostverordnung (BGBl. II Nr. 292/2001) gelten neue Grenzwerte, die im Klärschlammkompost fallweise überschritten werden, insbesondere bei Nickel, Cadmium und Quecksilber. Um die Qualität des erzeugten Klärschlammkompostes zu sichern, ist es wichtig die Herkunft der Schwermetallbelastungen zu erforschen, um vermeidbare Belastungen möglichst zu verhindern. Ausgehend von Erfahrungen in den bisherigen Studien war es das Ziel dieser Arbeit die magnetischen Parameter von Strukturmaterial-, Klärschlamm- und Kompostproben aus der Kläranlage Leoben zu bestimmen und anhand der Daten der chemischen Analysen zu klären für welche umweltrelevanten Schwermetallbelastung besonders eignen. Zusätzlich wurden mineralogische Untersuchungen zur Klärung des Mineralbestandes durchgeführt.

1.1 Kurzcharakterisierung des Untersuchungsgebietes

Im Einzugsgebiet der Kläranlage Leoben, im Stadtteil Donawitz, befinden sich auf einer schmal ausgebildeten Talterrasse des Vordernbergbaches die Werksanlagen der Hütte Voest-Alpine Donawitz (Abb. 1). In der traditionsreichen Hütte Voest-Alpine Donawitz stehen folgende Produktionsanlagen in Betrieb: Hochofenbetrieb (Sinteranlage, Hochofen), Stahlwerk (Schmelzbetrieb, Gießereibetrieb) und Walzwerke (Grobwalzwerk, Feinwalzwerk). Die Luftgüte im Raum Leoben/Donawitz wird vor allem durch die Emissionen der Sinteranlage, dem Kraftwerk, dem Stahlwerk sowie mehreren Hubbalkenöfen beeinträchtigt (UMWELTBUNDESAMT 1992). Für die Ausbreitung von Luftschadstoffen spielen der Witterungsablauf und die geländeklimatischen Gegebenheiten eine wesentliche Rolle. Generell ist das Gebiet durch austauscharme Wetterlagen mit geringen Windgeschwindigkeiten gekennzeichnet. (WEISS & al. 1996; SEMMELROCK 2004).



Abb. 1: Lage und Reliefkarte von Leoben und den Werksanlagen der Hütte Voest-Alpine Donawitz, (Land Steiermark, GIS). Geographical position and relief map of Leoben and the steelworks Voest-Alpine Donawitz, (Land Steiermark, GIS).

2. Methodik

Das Probenmaterial wurde vom Institut für Chemie der Karl-Franzens Universität Graz und vom Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben zur Verfügung gestellt. Die Beprobung von Klärschlamm, Strukturmaterial (Grünschnitt) und Kompost als deren Verrottungsprodukt erfolgte über den Zeitraum eines Jahres im April 2005, Herbst 2005, Frühjahr 2006 und Sommer 2006. Für die magnetischen Analysen wurde das Probenmaterial folgendermaßen vorbereitet: die Probenmaterialien wurden geschreddert (Strukturmaterial), luftgetrocknet, gemahlen, umgefüllt in Plastikdosen (Greiner-Dosen,Volumen von 10 cm³) und mit Watte verdichtet.

An allen Proben wurde die magnetische Suszeptibilität bestimmt. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte bei Raumtemperatur mit der Geofyzika KLY 2 Kappabridge (Agico Corporation, Brno, Tschechien). Bringt man Materie in ein Magnet-feld H beobachtet man eine magnetische Polarisierung (induzierte Magnetisierung M) der Materie. Sie entsteht durch atomare magnetische Momente, die entweder durch das Magnetfeld erzeugt werden, oder durch bereits vorhandene, die im Feld ausgerichtet werden. Die dimensionslose magnetische Suszeptibilität ist ein Maß für die Magnetisierbarkeit eines Stoffes. Vereinfacht betrachtet, ist die magnetische Suszeptibilität proportional zur Konzentration ferr(o)magnetischer Minerale innerhalb der Probe (THOMPSON & OLDFIELD 1986).

Nach der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wurde die remanente Sättigungsmagnetisieung (SIRM) ermittelt. Als remanente Sättigungsmagnetisierung wird unter den gegebenen Laborbedingungen die maximal erreichbare isothermale remanente Magnetisierung SIRM bezeichnet. Wenn das zuvor angelegte Magnetfeld wieder abgestellt wird, verbleibt eine remanente Magnetisierung, die sich nur durch ein Gegenfeld bestimmter Stärke, der sogenannten Koerzitivkraft Hc, beseitigen lässt. Der Wert der Sättigungsmagnetisierung bei Normaltemperatur ist für jedes ferr(o)magnetische Mineral eine Materialkonstante und eignet sich als Diagnostikum. Im Zustand der magnetischen Sättigung besteht die Probe nur noch aus einem einzigen Weißschen Bezirk, dessen magnetisches Moment genau in Feldrichtung zeigt (SOFFEL 1991). Die Sättigung der Proben bei 2,5 Tesla erfolgte mit einem Pulse Magnetizer der Firma "2G Enterprises", anschließend wurde mithilfe eines Cryogenmagnetometers die Remanenz in einer magnetfeldfreien Umgebung ermittelt. Zur Charakterisierung der magnetischen Trägerminerale in den Proben wurden IRM-Erwerbskurven und Curiepunkte bestimmt. IRM-Erwerbskurven zeigen für die einzelnen ferr(o)magnetischen Minerale aufgrund ihrer unterschiedlich hohen Koerzitivkräfte charakteristische Verläufe. Die Proben wurden bei Raumtemperatur schrittweise einem magnetischen Gleichfeld bis 2,5 Tesla ausgesetzt um so eine isothermale remanente Magnetisierung aufzuprägen. Durch die mineralspezifische-Form der Erwerbskurve ist eine Identifizierung der magnetischen Mineralphasen möglich.

Die Bestimmung der Curiepunkte über das temperaturabhängige Suszeptibilitätsverhalten ist eine weitere Methode zur Identifizierung magnetischer Mineralphasen im Probenmaterial. Mit einer zusätzlichen Temperaturkontrolleinheit CS3 ist die Kappabridge dazu geeignet, Probenmaterial bis auf 700 °C aufzuheizen und anschließend auf 40 °C abzukühlen. Während des Heiz- und Abkühlvorganges wird die magnetische Suszeptibilität automatisch bestimmt. Wenn man eine ferr(o)magnetische Probe bis zur Curie-Temperatur erwärmt fällt die magnetische Suszeptibilität κ der Probe von hohen, den ferr(o)magnetischen Eigenschaften entsprechenden Werten zu niedrigen Werten ab, da sich die Probe nun paramagnetisch verhält. Die Curie-Temperatur ist eine charakteristische Materialkonstante der Ferr(o)magnetika und kann ebenfalls für die Identifikation der einzelnen magnetischen Phasen verwendet werden, da jeder Magnetisierungsträger in der Probe eine typische Curie-Temperatur aufweist (SOFFEL 1991). Aus dem Verlauf der Aufheiz- und Kühlkurve kann die Curietemperatur bestimmt werden.

Für die mineralogische Bestimmung und Unterscheidung der verschiedenen ferr(o)magnetischen Phasen wurde magnetsepariertes Probenmaterial verwendet und davon polierte Anschliffe angefertigt. Als Bestimmungsgrundlage für die mineralogische Identifizierung von Bestandteilen der magnetischen Fraktion dienten neben den optischen Untersuchungen unter dem Auflichtmikroskop die Analyseergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Mikrosonde. Mittels energie-dispersiver Röntgenmikroanalyse wurden unter dem REM die Elementgehalte einzelner Partikel bestimmt (semiquantitative Bestimmung der Haupt- und Nebenelemente). Für einen Vergleich der Ergebnisse der Mikrosondemessungen, Rasterelektronenmikroskopie und den optischen Eigenschaften unter dem Mikroskop wurden Partikel an den polierten Anschliffen ausgewählt. Als zusätzliche Methode wurden ausgewählte Partikel mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) zur Bestimmung der Innenstruktur angeschnitten. Das Funktionsprinzip gleicht einem Rasterelektronen-Mikroskop. Der wesentliche Unterschied zum Aufbau des Rasterelektronenmikroskops besteht in der Verwendung einer Flüssigmetallquelle anstelle der Elektronenkanone, wobei anstatt dem Elektronenstrahl ein Ionenstrahl zur Anwendung kommt. Dabei wird der Effekt genutzt, dass die Masse eines Ions 2.000-500.000 Mal größer ist als die eines Elektrons. Der Vorteil der höheren Masse der beschleunigten Ionen gegenüber Elektronen besteht darin, dass beim Auftreffen auf ein Substrat erheblich mehr Energie übergeben wird. Ionen reißen Material heraus, wohingegen Elektronen wie "Bälle" reflektiert werden. Der Elektronenstrahl des REM dient der Beobachtung und Analyse einer Oberfläche auf der Nanometerskala, der Ionenstrahl ermöglicht eine aktive Manipulation der Probe in der gleichen Größenordnung. Der Ionenstrahl generiert folglich energieabhängig unterschiedliche Mikrodefekte auf der Substratoberfläche. Ein kontinuierlicher Beschuss der Oberfläche führt zur schrittweisen Abtragung von Material, womit punktuelle Bohrungen oder ein flächiges Fräsen von Strukturen ermöglicht wird (Armbruster 2005).

3. Ergebnisse

3.1 Magnetik

In dem Diagramm nach THOMPSON & OLDFIELD (1986) sind die Ergebnisse der einzelnen Probengruppen in Bezug auf magnetische Suszeptibilität und remanenter Sättigungsmagnetisierung für alle vier Probenserien als Medianwerte zusammengefasst. Die Klärschlamm- und Fertigkompostproben weisen generell die höchsten Konzentrationen an magnetischen Trägern auf. Bezüglich der Strukturmaterialien wurden für die Proben aus Linz (1., 2. Probenserie), Graz (4. Probenserie), Mautern (1. Probenserie) und teilweise aus Göss (4. Probenserie) erhöhte magnetische Konzentrationen festgestellt.

Die Proben reihen sich entlang von Linienscharen auf (Abb. 2), wobei die Linien jeweils einen Korngrößenbereich darstellen. Die gemeinsame Darstellung aller Medianwerte verdeutlicht, dass sich die Korngröße der magnetischen Phasen bezüglich der verschiedenen Probenserien und Probengruppen nur marginal verändert. Ausschließlich bei Strukturmaterialproben aus Bruck, Linz, Graz und Mautern konnte eine geringfügige Abweichung bei der Korngröße festgestellt werden. Es treten somit lediglich Veränderungen hinsichtlich der magnetischen Konzentration auf. Der Durchschnittswert der dominanten magnetischen Phase der ferr(o)magnetischen Partikel liegt nach dieser Methode für alle Proben in einem Korngrößenbereich von etwa 3 bis 8 µm. Aus den Daten der Volumensuszeptibilität und der Sättigungsmagnetisierung wurde mit Hilfe vom Diagramm nach THOMPSON & OLDFIELD (1986) exemplarisch der Magnetitgehalt für die erste Probenserie im Klär-



Abb. 2: Diagramm nach THOMPSON & OLDFIELD (1986) für die Mediane der magnetischen Suszeptibilität und der remanenten Sättigungsmagnetisierung für alle Probenserien. Diagram after THOMPSON & OLDFIELD (1986) for median of magnetic susceptibility and remanent magnetisation for all samplings.

schlamm, Fertigkompost und in den aufgesetzter Mieten mit ca. 0,05–0,1 Gewichtsprozent abgeschätzt. Der Magnetitgehalt für die Proben Strukturmaterial "Leoben Göss", "Leoben Stadt", "Proleb" und "Bruck an der Mur" der ersten Probenserie liegt demnach unter 0,005 Gewichtsprozent. Die Schätzwerte für die magnetische Korngröße und Magnetitkonzentration beziehen sich allerdings auf reinen Magnetit.

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen stimmen mit jenen der chemischen Analysen gut überein. Trotz unterschiedlicher Probenarten konnte zwischen den analysierten Schwermetallen und den magnetischen Parametern remanente Sättigungsmagnetisierung SIRM und magnetische Suszeptibilität ein ausgeprägter Zusammenhang gefunden werden. Besonders deutlich sind die Zusammenhänge zwischen den magnetischen Parametern und den Elmenten Arsen, Chrom, Kobalt und Blei.

Bei allen untersuchten Proben konnten zwei Curie-Punkte bestimmt werden. Bei ca. 575 °C verliert Magnetit (α -Fe₂O₃) seine ferrimagnetischen Eigenschaften. Diese Tatsache wird bei allen Proben durch den steilen Suszeptibilitätsabfall bestätigt. Für die zweite Curie-Temperatur bei 605–630 °C kommt Maghemit (γ -Fe₂O₃) in Betracht. Zwischen dem ferrimagnetischen Maghemit und Magnetit gibt es eine lückenlose Mischreihe. Die Curietemperatur von Maghemit ist schwer zu bestimmen, da Maghemit oberhalb von 400 °C in den (α -Fe₂O₃) Zustand übergeht. Die Curie-Temperatur dürfte aber zwischen 580 und 675 °C liegen (SOFFEL 1991).

3.2 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

Auf Grund ihrer Form bzw. Morphologie und ihren Elementgehalten konnten bei allen Probengruppen ähnliche charakteristische technogene Partikel der Eisen- und Stahlindustrie bzw. industrieller Hochtemperaturprozesse nachgewiesen werden. Es war hingegen nicht möglich mittels Rasterelektronenmikroskopie die einzelnen Probengruppen voneinander zu unterscheiden. Häufig vorkommende Partikel sind Zundermaterial, globulare Eisenoxidphasen, Schlacken- und Sinterprodukte. Die nachfolgenden REM-Aufnahmen und die zugehörigen Elementgehalte in Tabelle 1 veranschaulichen charakteristische Partikel für die Proben "Strukturmaterial", "Klärschlamm" und "Fertigkompost". Die plättchenförmig ausgebildeten Zunderpartikel und die globularen Eisenoxidphasen bestehen vorwiegend aus Eisen (etwa 60–78 Gewichtsprozent) und Sauerstoff. Häufig treten als Spurenelemente (Anteil von weniger als 2 Gewichtsprozent) Elemente wie Chrom, Blei, Kobalt, Mangan, Aluminium, Magnesium, Kalzium und Silizium auf. Zunder entsteht vor allem bei Hochtemperaturprozessen in der formgebenden Verarbeitung von Stahl, wie z. B. Schmieden oder Walzen (SCHOLGER 1998).

Die globularen Eisenoxide, globulare Körper aus Magnetit, Hohlkörper oder auch mit Eisen-Kern, entstehen als Verbrennungsfunken, wobei Temperaturen erzeugt werden müssen, die Schmelzpunkte von FeO, Fe₃O₄ und Fe also 1440 °C für Wüstit und 1520 °C für Eisen mindestens erreichen. Die glühend, geschmolzen oder verdampfend in die Atmosphäre geschleuderten Schmelztröpfchen verfestigen sich während der Beschleunigung, im freien Fall sowie im gelegentlichen Auftreten von Drehimpulsen (SEELIGER & al. 1974). Die Oberfläche der globularen Partikeln ist in vielen Fällen glatt ausgebildet, es konnten aber auch dendritische Oberflächenstrukturen beobachtet werden.

Tab. 1: Die REM-Aufnahmen und die gemessenen Elementgehalte veranschaulichen charakteristische Partikel von Proben aus der Kläranlage Leoben bestehend aus globularen Phasen, Zunder-, Schlackenund Sinterpartikel.



REM-picture and measured element content show characterisitc particles from samples of the sewage plant Leoben consisting of globulare shaped ironoxide particles, sinter and slag.

Kennzeichnend für die untersuchten Schlacke- und Sinterpartikel ist eine größere Vielfalt an Elementen. Die Gangarten der Eisenerze, die Zuschläge und die Futter der Öfen sind als Stofflieferanten für Eisenhüttenfunken ebenso typisch, wie Karbonat- und Silikatinhalte, Eisensulfide usw. für Kohlen in Kesselanlagen (SEELIGER & al. 1974). Die Partikel enthalten als Nebenelemente neben Eisen und Sauerstoff oftmals Magnesium, Aluminium, Silizium, Phosphor (vor allem in den Schlacken) und Kalzium in unterschiedlichen Gewichtsprozenten.

Der Eisengehalt ist meist deutlich niedriger, als bei Zundermaterial und globularen Eisenoxidphasen festgestellt wurde. Sie treten in Form von unregelmäßig geformten Massen auf, zeigen teilweise muschelig gebrochene Oberflächen oder sind durch eine porenreiche Struktur charakterisiert. Unter Sintern versteht man das Zusammenfiltern von pulverförmigen bis körnigen Rohmaterialien unter Hitzeeinwirkung durch oberflächliches Aufschmelzen des Gutes (z. B. Erz + Koks + Kalkzuschläge) (NEINAVAIE & al. 2000).

3.3 Ergebnisse der Auflichtmikroskopie

Mittels Auflichtmikroskopie konnten bezüglich der Probengruppen Strukturmaterial, Klärschlamm und Kompost über Verwitterungs- bzw. Umwandlungserscheinungen zu sekundär gebildeten Mineralen, sowie über das Korngrößenspektrum wesentliche Unterschiede nachgewiesen werden, die eine Trennung der Probengruppen erlaubte. Diese Umwandlungserscheinungen wurden vor allem bei Partikeln in den Klärschlammproben unter gekreuzten Polarisationsfiltern als deutlich rote (meist randliche) Innenreflexe erkennbar, was Mineralumwandlungen zu Hämatit, oder Eisenhydroxiden wie Lepidokrokit oder Limonit anzeigt. Aber auch unter einfach polarisiertem Licht konnten an Magnetitpartikeln vermehrt die Bildung von Hämatitlamellen beobachtet werden.

Die magnetischen Partikel im Strukturmaterial waren im Vergleich zu den Klärschlamm-Proben kaum sichtbar von Umwandlungs- und Verwitterungserscheinungen betroffen.

Bei allen Proben wurden mit Hilfe optischer Untersuchung unter dem Auflichtmikroskop technogene Mineralphasen gefunden, die typisch für Hochtemperaturprozesse in der Eisen- und Stahlindustrie sind (vgl. NEINAVAIE & al. 2000). In allen Proben sind ähnliche oder annähernd gleiche Partikel wie z. B. globulare Phasen, Zunder-, Schlackenund Sinterpartikel vorhanden.

3.4 Identifikation der magnetischen Phasen

Einzelne Partikel in den Proben Klärschlamm, Fertigkompost und Strukturmaterial wurden sowohl mittels energie-dispersiver Röntgenmikroanalyse am REM, mit Hilfe Mikrosonde-Messungen als auch lichtoptisch unter dem Auflichtmikroskop bestimmt. Die über Rasterelektronenmikroskopie ermittelten Elementgehalte wurden aufsummiert, jeweils auf 100 Prozent normiert und weichen teilweise von jenen der Mikrosonde ab. Den Ergebnissen der Mikrosonde wurde mehr Bedeutung beigemessen. Die Tabelle 2 zeigt die mineralogische Auswertungen und die darausfolgende Identifikation der magnetischen Phasen der Probe Fertigkompost FK1.

Auf Grund ihrer Morphologie, chemischen Zusammensetzung und optischen Eigenschaften wurde eine Identifikation der technogenen Partikel vorgenommen. Bemerkenswerterweise konnte unter den Partikeln der untersuchten Proben keine einzige Phase geogenen Ursprungs nachgewiesen werden. In Tabelle 3 sind exemplarisch einige Partikel aus dem Fertigkompost, Klärschlamm und Strukturmaterial anhand von lichtmikroskopischen Abbildungen dokumentiert.

kation der magnetischen)	ases of the sample Fertio-
demessungen zur Identi)	o to identify magnetic n
roskopie und Mikrosone	4	oscone and microprohin
e, Rasterelektronenmikı		scanning electron micr
zische Bestimmung in Form von Auflichtmikroskopi	n Beispiel der Probe Fertigkompost FK1.	vical examinations byway of reflected-light microscope
Tab. 2: Mineralog	Phasen an	Mineralop

ad. L à b a ά Uy way Mineralogical kompost.

Probe Fertigkompost FK1	Elementgehalte- Rasterelektronenmikroskopie	Elementgehalte Mikrosonde	Identifikation der Phasen
	1: Fe O Cr Ni Si Mn 55,0 24,3 13,0 6,1 0,4 1,3	3: Fe Ti Cr Mn Ni 73,8 0,0 0,4 0,4 0,02	1: Cr-Ni-Legierung Häuftigkeit: +
	2: Fe O 77,4 22,5	4: Fe Ti Cr Mn 72,2 0,0 0,13 0,33	2: globulare aufgebrochene und hohle Phase
	<u>3: Fe O Cr Mn</u> 76,4 22,3 0,5 0,8	[Gew.% Element]	bestehend aus Magnetit Häufigkeit: ++
	5a: Fe O Ca Si Al Mg Si 14,8 37,9 21,4 19,0 2,2 0,4 4,1		3: tafeliger Magnetit Häufukeit: ++
****	5b: Fe O Ca Mn 48,0 22,3 0,3 1,0		4. Oldhalman warddan a'r Ufaradi.
	[Gew.% Element]		4: Giobulares Magneutkorn mit riamaut- lamellen.
	Auflichtmikroskopie:		Häufigkeit: +++
	 R > 50, Farbe: gelblich/weiß, keine Schleifspure globulare Phase, angebrochen und hohlkugelig, tafeliges Partikel, grauer Farbeindruck, R - 20, ii dei globulares Partikel, grauer Farbeindruck: R - 20 	n erkennbar Farbe, grau, R ~ 20, isotrop, keine Innenreflexe sotrop, keine Innenreflexe), isotrop, keine Innenreflexe hellere Phase: grau-	 Magnetit (hellbraum), Ca-Ferrit (grau) und Hämatit und Glasphase (schwarz) Häufigketit: ++
	 weiß, R ~ 30, lamellenförmig gewachsen, rote Ir. 5: Partikel bestehend aus mehreren Phasen: 5a: (Innenreflexe; 5b, graubraun, R ~ 20, idiomorph ralphase mit R ~ 30; 5d: schwarze Matrix 	menreflexe dunkel)grauer Farbeindruck, R-15, leichte rote ausgebildete Kristallstruktur; 5c: hellgraue Mine-	
	Marke: 100 µm		

Tab. 3: Technogene Partikel aus Fertigkompost, Klärschlamm und Strukturmaterial unter dem Auflichtmikroskop und ihre Identifikation. Technogen particles of organic waste, sewage sludge, compost on reflected light microscope and their identification.

Fertigkompost	Identifikation
	Cr-Ni-Stahllegierung
	Globulares Partikel aus Magnetit mit Luftblase, (vgl. Pirkl & Neinavaie 2002, Abb. 12)
	Globulares Partikel bestehend aus Magnetit mit Hämatitlamellen; (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 1.11.3)
	Eisenhüttenschlacke bestehend aus Magnetit, Calciumferrit und Hämatit; (vgl. Pirkl & Neinavaie 2002, Abb. 1.11.16)
	Schlacke aus Ca-Ferrit-Mischkristallen mit Silikaten (schwarze Einschlüsse) und RO-Phase Abb. A12 (vgl. NEINAVAIE & PIRKL 1996) Leistenförmiges metallisches Eisen (weiß) (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 1.3.5)
	Tafelförmiges Zundermaterial aus Magnetit (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 1.9.11); leistenförmiges metallisches Eisen (weiß) (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 1.3.5); Globulare Magnetit/Wüstitpartikel (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 1.11.9)

Fertigkompost	Identifikation
	Röstgut, Pseudomorphosen von RO-Mischphasen (= technogene Mischoxide von zweiwertigen Metallen) nach Karbonat (vgl. Рігкі & Neinavaie 2002, Abb. 1.1.3, Abb. 1.1.2)
	Partikel aus der Sinteranlage bestehend aus Ca-Ferrit (grau), Magnetit (braunlich grau) und Hämatit (hellgrau) (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 13) Oben links leistenförmiges Zundermaterial aus Magnetit und Wüstit (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 1.9.11) Bruchstück einer globularen Magnetit-Komponente
Klärschlamm	Identifikation
	Tafelförmiges Zundermaterial bestehend aus Magnetit und Hämatit
	Globulares Partikel aus Magnetit mit Luftblase (vgl Pirkl & Neinavaie 2002, Abb. 12)
Strukturmaterial	Identifikation
	Cr-Ni-Stahllegierung
	Globulare Partikel aus dem Hochofen, Gichtstaub, bestehend aus Magnetit und Calciumferrit (oben) (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 13)

Strukturmaterial	Identifikation
	Tafelförmige Zunderpartikel bestehend aus Magnetit/Wüstit und Hämatit (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 1.4.3)
	Globulare Partikel aus dem Hochofen (Gichtstaub) Leistenförmiges Zundermaterial
	Stahlwerksschlacke bestehend aus Ca-Ferrit, Silkatischer Matrix (Schwarz) und RO-Phase (= technogene Mischoxide von zweiwertigen Metallen) (vgl. NEINAVAIE & al. 2000, Abb. 17)
	Stahlwerksschlacke bestehend aus Ca-Ferrit, Silkatischer Matrix (Schwarz) und RO-Phase (vgl. NEINAVAIE & al. 2000, Abb. 17), globulare Partikel aus dem Hochofen, Gichtstaub (vgl. PIRKL & NEINAVAIE 2002, Abb. 13)

3.5 Ergebnisse Focused Ion Beam

Der Anteil globularer Partikel in der magnetischen Fraktion beträgt sowohl bei den Proben Klärschlamm, als auch bei Fertigkompost und Strukturmaterial 20 bis 25 Prozent. Die globulare Form der Partikel deutet meist auf einen Verbrennungsprozess als ursprüngliche Quelle hin (MATZKA & MAHER 1999). Die Untersuchung der Innenstruktur an Stichproben von globularen Partikeln zeigte voll- oder hohlkugeligen Aufbau, oder Strukturen mit exzentrischer Luftblase. Die chemische Zusammensetzung wurde mit REM bestimmt. Häufig wiesen die Elementspektren einen zur Mitte zunehmenden Eisengehalt auf, teilweise wurde ein Eisenkern detektiert. Die Oberfläche der Partikel war meist glatt ausgebildet, teilweise zeigte sie unregelmäßige oder dendritische Beschaffenheit. Im Vergleich zwischen den einzelnen Probengruppen konnte hinsichtlich der globularen Phasen keine Unterscheidung getroffen werden. Für die Entstehung von globularen Partikeln sind verschiedene Bildungsumstände möglich. SEELIGER (1974) erkannte verschiedene Bildungsbedingungen und Typen von Verbrennungsfunken magnetischer Flugkörperchen. Anhand dieser Beobachtungen wurde eine Zuordnung der mittels FIB angeschnittenen, globularen Partikel vorgenommen. Eine eindeutige Einteilung war jedoch nicht für alle bearbeiteten Partikel möglich.

3.5.1 Funken beim autogenen Schweißen

Beim Verblasen des flüssigen Eisens oder bei Explosion durch Verdampfung sind auch hier die Flugimpulse sehr groß. Die Erstarrung erfolgt oft schon sehr früh in der Beschleunigungsphase, und deshalb unterscheiden sich diese Gebilde von den Reibungsfunken am Schleifstein kaum. Neben Magnetit mit exzentrischer Lage des Eisens findet man häufig ballonartige Hohlformen vor. (analoge Gebilde wurden in Gießereistaub beobachtet.) Da Luftsauerstoff in die Reaktion eingeht, ist es kein Wunder, dass nach Entzug des Sauerstoffanteiles Restgase von den Reaktionsprodukten eingeschlossen werden und sich nach den Gasgesetzen ausdehnen. Bei Verwendung von Flussmittel, hauptsächlich von Calciumsilikat, kann dieses in Mengen von 5–20% mit in den Flugkörper gelangen. Bei mehrphasigen Flugkörpern tritt mit zunehmender Größe und zunehmendem Beschleunigungsflug ein Phasentrennung unterschiedlich dichter Teile im Körper ein. Dem Typus der Schweißfunken entsprechen viele Funken der Eisen und Stahl erzeugenden und verarbeitenden Industrie (SEELIGER & al. 1974).

Ein hohlkugeliger Magnetit aus dem Strauchschnitt mit ballonartiger Hohlform, typisch für eine Bildung während dem Schweißen durch eine Reaktion mit Luftsauerstoff, ist in Abbildung 3a erkennbar. Das Partikel misst im Durchmesser etwa 20 µm und zeigt eine glatte Oberflächenbeschaffenheit.

3.5.2 Flugfunken von Kessel- und Verbrennungsanlagen

Flugfunken aus Kessel oder Verbrennungsanlagen unterscheiden sich von anderen dadurch, dass sie hauptsächlich im Warmluftauftrieb von Schornsteinen, also nicht in der Beschleunigungsphase, sondern in der Schwerelosigkeit dieses Auftriebs entstanden sind. Eine relativ lange Temperung noch vor der Erstarrung bzw. Kristallisation führt unter den Redoxbedingungen des Heißluftstromes dazu, dass Körper mit exzentrischem Eisenkern fast oder gänzlich fehlen. Das Stoffangebot ist sehr unterschiedlich und die Strukturen sind abhängig von der physikalisch-chemisch vorgegebenen Phasenzahl im jeweiligen System. Dendritische



Strukturen sind hier charakteristisch. Nach der Entstehung der Körperchen tritt zunächst Klassierung derselben ein, in dem im Warmluftstrom von Hochöfen und Schornsteinen eine genügend leichte und also meist kleine Korngröße in die unteren Wolkenschichten getragen werden. Mit diesen werden sie so lange und so weit transportiert, bis sie, nach Auflösung der Wolken durch Verdunstung oder nach Abregnen oder Abschneien auf die Erde zurückfallen. Weitere Dispergierung tritt mit dem Wind ein. Auf der Erde erfolgt ihre Zerstörung im allgemeinen sehr schnell – sie verrosten zu FeOOH (SEELIGER & al. 1974).

Abbildung 3b zeigt eine Aufnahme eines Partikels mit feindendritischer Oberflächenstruktur, das dem Typus "Kessel- und Verbrennungsanlage" zugeordnet wurde. Mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls wurde das vollkugelige Partikel angeschnitten. Anschließend wurden an drei verschiedenen Messpunkten die Elementgehalte über die energiedispersive Röntgenmikroanalyse am REM ermittelt. Wieder nimmt der Eisengehalt in Richtung Kern zu, neben Eisen als Hauptbestandteil wurden die Elemente Kalzium und Sauerstoff detektiert.

4. Interpretation

Aus der Bestimmung der magnetischen Mineralphasen an Anschliffpräparaten über optische Eigenschaften sowie aus den Messergebnissen der Mikrosonde und Rasterelektronenmikroskopie geht hervor, dass Magnetit als dominante Phase in Form von globularen Partikeln, Zundermaterial, Schlacke- und Sinterprodukten vorliegt. Daneben tritt häufig Hämatit, Eisenhydroxid, Calciumferrit, metallisches Eisen, Wüstit und geröstetes Eisenkarbonat auf. Vereinzelt wurden Partikel bestehend aus Cr-Ni Stahl, Legierungen, metallisches Zink und glasige Schlacken mit Einschlüssen von Spinellen und Magnetit beobachtet.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen ermöglichten einen schnellen Überblick über Morphologie und Zusammensetzung der Partikel. Diese Untersuchungen sollten jedoch nicht isoliert betrachtet werden, sondern sollten mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden korreliert werden. Die mineralogischen Detailuntersuchungen bestätigen die Ergebnisse der Magnetik. Die ermittelten magnetischen Kennwerte weisen alle darauf hin, dass Magnetit die dominante ferromagnetische Phase darstellt. Ausgehend von den vorangehenden magnetischen und mineralogischen Untersuchungen konnte für die Interpretation der Ergebnisse der Curiepunkt-Bestimmungen davon ausgegangen werden, dass mehrere Mineralarten an der Magnetisierung der Proben beteiligt sind. Neben Magnetit ist demnach in den untersuchten Proben ein geringer Volumenanteil an Lepidikrokit anzunehmen. Hämatit geht bei etwa 680 °C in den paramagnetischen Zustand über. Aufgrund der geringen magnetischen Suszeptibilität von Hämatit ist dieser im Kurvenverlauf nur bei wenigen Proben bemerkbar. Eine partielle Oxidation von Magnetit zu Hämatit schwächt deutlich die Suszeptibilität der rückläufigen Kurve. Weiter sprach die deutliche Rotfärbung vieler Proben, die nach dem Heizvorgang beobachtet wurde, für eine Hämatitneubildung während des Heizens. Wie viel Hämatit primär in den Proben vorhanden war und zu welchem Anteil er sich sekundär durch den Aufheizvorgang gebildet hat, lässt sich nur schwer abschätzen. Prinzipiell wird das thermomagnetische Verhalten des Hämatits vom stark suszeptiblen Magnetit teilweise überprägt

Dank

Besonderen Dank gilt Herrn Dr. SCHOLGER vom Department für Angewandte Geowissenschaften und Geophysik, Lehrstuhl für Geophysik der Montanuniversität Leoben für die Betreuung der Arbeit und die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Dr. NEINAVAIE und Herrn SCHIDER danke ich für die Hilfestellung bei den mikroskopischen Verfahren. Die mineralogischen Untersuchungen an der Mikrosonde und die Nutzung des Auflichtmikroskopes wurden von Herrn Dr. RAITH und Herrn MÜHLHANS vom Department für Angewandte Geowissenschaften und Geophysik, Lehrstuhl für Mineralogie und Petrologie der Montanuniversität Leoben ermöglicht. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn MUCIC vom Institut für Chemie der Karl-Franzens-Universität Graz und Herrn WINDISCH und Herrn DI GAISBERGER vom Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben für die Aufbereitung und Bereitstellung des Probenmaterials. Bei Ing. HÜTTENBRENNER und den Mitarbeitern vom RHV Leoben bedanke ich mich für die Unterstützung des Projekts. Die Arbeiten wurden von der Steiermärkischen Landesregierung im Rahmen der EU-Regionalförderung (Projekt IVUS) finanziell unterstützt.

Literatur

- ARMBRUSTER T. 2005: (http://www.ti.uni-mannheim.de/lehrstuhl/lehrveranstaltungen/seminar/ss2005/ dateien/FIB).
- Вочко Т., SCHOLGER R., STANJEK H. & MAGPROX ТЕАМ 2004: Topsoil magnetic susceptibility mapping as a tool for pollution monitoring: repeatability of insitu measurements. – Journal of Applied Geophysics 55: 249–259.
- DE BOER C. B. 1999: Rock-Magnetic Studies on Hematite, Maghemite and Combustion-Metamorphic Rocks. – Mededelingen van de Faculteit Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht, No. 177, 254 pp.

GIS STEIERMARK; Land Steiermark, BEV; (http://gis2.stmk.gv.at/gis2.stmk.gv.at/gis/da).

- HANESCH M., SCHOLGER R. & REY D. 2003: Mapping dust distribution around an industrial site by measuring magnetic parameters of tree leaves. Atmospheric Environment 37: 5125–5133.
- HANESCH M., RANTITSCH G., HEMETSBERGER S. & SCHOLGER R. 2007: Lithological and pedological influences on the magnetic suszeptibility of soil: Their consideration in magnetic pollution mapping – Science of the Total Environment 382: 351–363.
- HEMETSBERGER S. & SCHOLGER R. 2006: Umweltmagnetik im Raum Trofaiach bis Eisenerz (steirische Eisenstrasse). Mitt. des Naturwiss. Vereines für Steiermark 135: 13–24.
- LECOANET H., LÉVÊQUE F. & AMBROSI J. P. 2001: Magnetic properties of salt-marsh soils contaminated by iron industry emissions (southeast France). – J. Appl. Geophys. 48: 67–81.
- MAHER B. & THOMPSON R. 1999: Quarternary Climates, Environments ans Magnetism. Cambridge Univ. Press.
- MATZKA J. & MAHER B. 1999: Magnetic Biomonitoring of roadside tree leaves: identification of spatial and temporal variations in vehicle-derived particulates. – Atmospheric Environment 33: 4565–4569.
- NEINAVAIE H., PIRKL H. & TRIMBACHER C. 2000: Herkunft und Charakteristik von Stäuben. UBA-Berichte BE-171: 71 pp., Umweltbundesamt Wien.
- NEINAVAIE H. & PIRKL H. 1996: Bewertung von Schwermetallverteilungen in Böden und Flußsedimenten mit Hilfe angewandt mineralogischer und geostatistischer Werkzeuge. – Berichte der Geol. Bundesanstalt 34: 67 pp., Wien.
- ÖZDEMIR Ö. 1990: High temperature hysteresis and thermoremanence of single-domain-maghemite. – Physics of the Earth and Planetary Interiors 65: 125–136; Amsterdam (Elsevier).
- PIRKL H. & NEINAVAIE H. 2002: Mineralogisch-geochemische Methoden zur Bewertung der Umweltrelevanz von Schwermetallen in Staubdepositionen. Unveröff. Endbericht: 59 pp., Wien.
- SCHOLGER R. 1998: Heavy metal pollution monitoring by magnetic susceptibility measurements applied to sediments of the river Mur (Styria, Austria). – Europ. Journ. of Environmental and Engineering Geophysics 3: 25–37.
- SEELIGER E. & MÜCKE A. 1974: Kosmischer Staub oder irdischer Verbrennungsfunken? Chemie der Erde 33: Heft 1, 1–30.
- SEMMELROCK G. 2004: Messung der Staub- und Schwermetalldeposition in Niklasdorf-Leoben-Donawitz 1997 bis 2002, LU 05–04: 58 pp., Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Graz.
- SOFFEL CH. 1991: Paläomagnetismus und Archäomagnetismus. Springer, Berlin.

THOMPSON R. & OLDFIELD F. 1986: Environmental Magnetism. – Allen & Unvin, London.

- TRIMBACHER C. & NEINAVAIE H. 2002: Studie zur Ermittlung der Herkunft von Stäuben an sechs ausgewählten Messpunkten in Graz. UBA-Berichte BE-210: 92 pp., Umweltbundesamt Wien.
- UMWELTBUNDESAMT WIEN (Hrsg.) 1997: Bericht über die Umweltsituation an ausgewählten langjährigen Industriestandorten, 1992, Umweltbundesamt, Wien. – In: TRIMBACHER C. 1997. Fichtennadeluntersuchungen in der Steiermark. Rasterelektronenmikroskopische und chemisch-analytische Ergebnisse. – Zwischenbericht. UBA-Berichte BE-082: 45 pp., Umweltbundesamt, Wien.
- WEISS P. & TRIMBACHER C. 1998: Nadeloberflächenparameter und Elementgehalte von Fichtennadeln ausgewählter Industriestandorte, R-154: 85 pp., Umweltbundesamt, Wien.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für</u> <u>Steiermark</u>

Jahr/Year: 2008

Band/Volume: 137

Autor(en)/Author(s): Gaisberger Elisabeth

Artikel/Article: Magnetische Partikel im Klärschlammkompost 85-98