

MIJNSTEEN, MIJNSLIK en MILIEU

DEEL A

Een onderzoek naar de chemische en mineralogische samenstelling van mijnsteen en mijnslik en de mogelijke gevolgen van deze stoffen voor het milieu.

APM Consultants by

applied process & material consultants

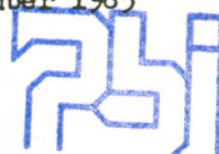
Albert Thijstraat 11
Postbus 156-6470 ED Egelshoven-The Netherlands
Phone +31 45 54 55 025 - Fax +31 45 54 51 210

Opdrachtgever: Provinciale Water-
staat in Limburg

P.W.- code : LI-001-83-2

F.C.A. Cattoir
C.J.J. Schouten

december 1985



projectbureau voor
industrieel afval b.v.

Rijksuniversiteit Utrecht

Geografisch Instituut
vakgroep fysische geografie

Lh 10

ALGEMENE CONCLUSIES

- 1) De geschatte hoeveelheid in de oostelijke mijnstreek gedeponeerde mijnsteen en mijnslik bedraagt minimaal 150 miljoen ton.
- 2) Naast de in 1974 geïnventariseerde 11 mijnsteenbergen en 10 slikvijvercomplexen zijn tenminste 100 locaties aanwijsbaar waar mijnsteen of mijnslik gestort of toegepast is.
- 3) In mijnsteen en mijnslik zijn in een aantal gevallen PCA's (acenafteen, benzo(a)pyreen en PCA-som) en zware metalen (arseen en molybdeen) aangetoond in concentraties die de B-waarde voor grond uit de Leidraad bodemsanering overschrijden. Het betreft hier stoffen die van nature in mijnsteen aanwezig zijn.
- 4) Het is onwaarschijnlijk dat de door de mijnbedrijven in de oostelijke mijnstreek toegepaste scheidingstechnieken hebben geleid tot een verontreiniging van de mijnsteen, aangezien de hierbij gebruikte stoffen, magnetiet en bariet, werden geregenereerd.
- 5) Mijnslik is mogelijk wel verontreinigd met flotatiemiddelen (gasolie en alcoholen, waaronder fenolen en xylenolen) en met flocculatiemiddelen (polyacrylamiden en polyaminen). Tot op heden is naar mijnslik echter nauwelijks onderzoek verricht.
- 6) In de nabijheid van grote mijnsteendeponieën zijn hoge gehalten aan oplosbare zouten (voornamelijk sulfaten) in het grond- en oppervlaktewater gemeten. Pyrietverwerking in de mijnsteenbergen is hiervan de belangrijkste oorzaak.
- 7) Naar het voorkomen van zware metalen en organische microverontreinigingen in het grond- en oppervlaktewater in de nabijheid van mijnsteendeponieën is nagenoeg geen onderzoek verricht. Laboratoriumexperimenten doen vermoeden dat onder andere arseen, lood en nikkel in verhoogde concentraties aanwezig kunnen zijn.

SAMENVATTING

In het kader van het bodemsaneringsprogramma van de provincie Limburg wordt een onderzoek verricht naar de samenstelling van Limburgse mijnsteen en mijnslik en de mogelijke gevolgen van deze stoffen voor de bodem en het grondwater. In de periode juni - september 1985 is de eerste fase van dit onderzoek uitgevoerd. Het eerste-fase onderzoek bestaat uit 2 delen, namelijk:

- a. een onderzoek naar de chemische en mineralogische samenstelling van mijnsteen en mijnslik en de mogelijke gevolgen van deze stoffen voor het milieu,
- b. een inventarisatie van alle locaties in de oostelijke mijnstreek in Zuid-Limburg waar mijnsteen en/of mijnslik aanwezig is (geweest).

In dit rapport zijn de resultaten van deelonderzoek a weergegeven.

Het materiaal dat bij het bedrijven van kolenmijnbouw omhooggehaald wordt bestaat uit een mengsel van steenkool en ander, niet bruikbaar gesteente. De scheiding van het materiaal vindt voornamelijk plaats door middel van wasprocessen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het verschil in soortelijk gewicht tussen steenkool en ander gesteente. In de wasserijen van de Limburgse mijnbedrijven werden ter verbetering van de scheidende werking (chemische) middelen aan het waswater toegevoegd die, omdat ze werden geregenereerd, waarschijnlijk niet meer in mijnsteen, mijnslik en steenslik aanwezig zijn. Het scheiden van de fractie kleiner dan ca. 0,5 mm. in kolenslik en steenslik, dat bij een klein aantal mijnbedrijven plaatsvond, geschiedde niet op basis van verschil in soortelijk gewicht maar vond plaats door middel van de flotatiemethode. Er kunnen hierdoor in de afvalprodukten van die mijnbedrijven restanten van flotatiemiddelen aanwezig zijn. Bij alle mijnbedrijven was hergebruik van het waswater, gezien de grote benodigde hoeveelheden, een vereiste. Het zuiveren van het waswater geschiedde in waterklaar-installaties. Om de bezinking van in het water aanwezig slijk te versnellen werden aan het water verschillende (chemische) middelen (flocculatiemiddelen) toegevoegd. In de afvalprodukten der mijnbedrijven zullen hiervan mogelijk nog restanten aanwezig zijn.

De restprodukten mijnsteen, mijnslik en steenslik zijn door de Limburgse mijnbedrijven destijds gedeponneerd op steenberg en in slijkvijvers of doorverkocht aan derden ten behoeve van verdere toepassingen (zoals funderingsmateriaal voor industrie- en woningbouwterreinen, gebruik als laagwaardige brandstof, gebruik als toeslagstof voor de fabricage van bakstenen etc.). Mijnsteen werd deels ook ondergronds gebruikt als vulsteen voor het opvullen van oude steengangen.

De op de steenberggen der mijnbedrijven voorkomende restprodukten kunnen bodem, grondwater en oppervlaktewater belasten met voornamelijk sulfaten en zware metalen. In steenkool zijn van nature zwavel (in de vorm van pyriet) en zware metalen aanwezig die ten gevolge van oxidatieprocessen (en de mogelijk daarmee gepaard gaande pH-daling) met percolerend regenwater kunnen worden uitgeloozd. Neutraliserende componenten zoals carbonaten kunnen, indien in voldoende mate aanwezig, deze uitloging afremmen.

In het hierna volgende zijn de bevindingen uit het onderzoek puntsgewijs geformuleerd.

1. Ten gevolge van de door de mijnbedrijven in de oostelijke mijnstreek toegepaste scheidingstechnieken kunnen in de restprodukten de volgende stoffen zijn achtergebleven:
 - in mijnsteen: magnetiet, bariet,
 - in mijnslik (mengsel van steenslik en kolenslik): magnetiet, bariet, flocgel (een soort aardappelmeel), ferrosulfaat, kalk, synthetische sensibilisatoren (polyacrylamiden of polyaminen; dit zijn organische verbindingen met een hoog molecuulgewicht),
 - in steenslik: alle bij mijnslik genoemde stoffen, gasolie (of crosootolie), alcoholen (onder andere fenolen, methyl- isobutyl-carbinol, di- isobutyl- carbinol, ruwe xylolen),
 - in kolenslik: zie steenslik (het kolenslik is door de mijnbedrijven als brandstof gebruikt).
2. Onderzoek naar het voorkomen van de bij 1 genoemde stoffen in de afvalprodukten van de steenkolenmijnen is tot op heden niet verricht. Daarnaast is tevens niet precies van alle mijnbedrijven bekend welke scheidingstechnieken zijn toegepast. Gedetailleerde informatie hieromtrent ontbreekt.
3. De mijnsteen in de oostelijke mijnstreek is pyriethoudend.
4. Pyriet (FeS_2) in mijnsteendeponieen kan onder invloed van zuurstof en water oxideren. Microbiele activiteit (de bacterie *Thiobacillus Ferrooxidans*) kan dit proces versnellen. Ten gevolge van dit proces ontstaan onder andere ijzerhydroxide, sulfaten en waterstofionen.
5. In de mijnsteen in de oostelijke mijnstreek zijn momenteel voldoende neutraliserende componenten (carbonaten) aanwezig. Deze werken remmend op de verlaging van de pH en de uitspoeling van sulfaten.
6. De pH van percolatiewater van mijnsteendeponieen in de oostelijke mijnstreek heeft een tamelijk constante waarde van circa 7.5. Bij een dergelijke pH-waarde is de mobiliteit van zware metalen gering.

7. Een deel van het ijzerhydroxide, het sulfaat en het calcium, vrijgekomen bij de verwerking van pyriet en de oplossing van kalk wordt met percolerend regenwater uitgespoeld en komt in bodem, grondwater of oppervlaktewater terecht.
8. Afhankelijk van de redoxpotentiaal en de zuurgraad zal een deel van het ijzerhydroxide in de deponie neerslaan als ferrihydriet en een deel van het calcium en het sulfaat als gips. Bij veranderende omstandigheden kan dit gips weer in oplossing gaan en het sulfaat worden uitgespoeld.
9. Onderzoek heeft aangetoond dat de uitloging van sulfaten in de eerste maanden na deponie van mijnsteen gering is. Het uitlogen van sulfaten neemt echter snel toe en bereikt na een of meerdere jaren een vrij constante hoge waarde.
10. In het grondwater nabij mijnsteendeponieën in de oostelijke mijnstreek zijn plaatselijk SO_4 -concentraties van meer dan 1000 mg/l aangetroffen.
11. Uit globale berekeningen blijkt dat, uitgaande van bepaalde aannamen, het oxidatieproces van pyriet en het daaraan gekoppelde uitlogen van sulfaten voor bijvoorbeeld de steenberg Emma-Hendrik nog ca. 450 jaar zal doorgaan. Het probleem speelt dus ook op de lange termijn.
12. Het is momenteel onbekend of de in de mijnsteen aanwezige hoeveelheden neutraliserende componenten groot genoeg zijn om het oxiderende pyriet volledig te neutraliseren. Te weinig kennis van vooral de mineralogische samenstelling van mijnsteen is hiervan de oorzaak. Indien de neutraliserende componenten in te geringe mate aanwezig zijn, zal dit op een bepaald moment leiden tot een daling van de pH en een verhoogde uitspoeling van sulfaten en metalen. Ten gevolge van een pH-daling zal, onder andere door de verhoogde activiteit van *T. Ferrooxidans*, het oxidatieproces nog sneller gaan verlopen. Er is dan sprake van een sneeuwbaaleffect.
13. Van de chemisch-mineralogische samenstelling van Limburgse mijnsteen in algemene zin is weinig bekend.
14. Uit verschillende onderzoeken verricht naar de chemische samenstelling van mijnsteen is een lijst samengesteld van in de mijnsteen voorkomende stoffen waarvan de aanwezige concentraties de A-waarden voor grond (zoals gesteld in de Leidraad Bodemsanering) overschrijden. Deze stoffen verdienen bij verdere onderzoeken naar de samenstelling van mijnsteen speciale aandacht. Er dient hierbij opgemerkt te worden dat niet in alle onderzochte mijnsteenmonsters de A-waarde respectievelijk de B-waarde zoals in de lijst weergegeven worden overschreden. De stoffen zijn:

| | | A-waarde grond(mg/Kg) | B-waarde grond(mg/Kg) |
|---------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| polycycl.arom. | naftaleen | 0,1 | |
| koolwaterstoffen: | acenafteen (1) | 0,1 | 10 |
| | fluoreen | 0,1 | |
| | fenanthreen | 0,1 | |
| | anthraceen | 0,1 | |
| | fluorantheen | 0,1 | |
| | pyreen | 0,1 | |
| | benzo(a)anthr. | 0,1 | |
| | chryseen | 0,1 | |
| | benzo(b)fluor | 0,1 | |
| | benzo(k)fluor | 0,1 | |
| | benzo(a)pyreen (1) | 0,05 | 1 |
| | dibenzo(ah)anthr. | 0,1 | |
| | benzo(ghi)pery. | 0,1 | |
| | indeno(123cd)pyr. | 0,1 | |
| | PCK-som (1) | 1 | 20 |
| vluchtige aromaten: | ethylbenzeen | 0,05 | |
| metalen: | molybdeen (Mo) (1) | 10 | 40 |
| | chrom (Cr) | 100 | |
| | nikkel (Ni) | 50 | |
| | koper (Cu) | 50 | |
| | arseen (As) (1) | 20 | 30 |
| | lood (Pb) | 50 | |

(1) : tevens overschrijding B-waarde

15. In mijnsteen komen zoals uit het bovenstaande blijkt polycyclische aromatische koolwaterstoffen en vluchtige aromaten voor. Het gedrag van deze stoffen in een mijnsteendeponie is vooralsnog onduidelijk.
16. In mijnsteen komt van nature arseen voor in de vorm van Realgar (AsS₄). Gemeten arseenconcentraties in mijnsteen zijn in een aantal gevallen hoog (overschrijding B-waarde voor grond).
17. Naar het uitlooggedrag van Limburgse mijnsteen is weinig onderzoek verricht. Uit de tot nu toe verrichte onderzoeken is een lijst samengesteld van de in het percolaat van mijnsteendeponieën (of mijnsteenmonsters) aangetroffen stoffen waarvan de concentraties de B-waarde uit de Leidraad bodemsanering voor grondwater of de basiswaterkwaliteitsnorm overschrijden. Deze stoffen verdienen bij nader onderzoek naar het uitlooggedrag van mijnsteen speciale aandacht. De stoffen zijn:

| | | | |
|-----------|-------------|-----|------|
| | S04 | (1) | 150 |
| | N03 | (1) | 50 |
| | Cl | (1) | 200 |
| | NH4 | (2) | 1,2 |
| metalen : | nikkel (Ni) | (2) | 0,05 |
| | lood (Pb) | (2) | 0,05 |
| | arseen (As) | (2) | 0,03 |

(1) basiswaterkwaliteitsnorm (mg/l)

(2) B-waarde uit de Leidraad bodemsanering (mg/l)

18. Naar de chemisch-mineralogische samenstelling van mijnslik en de zich in een mijnslikdeponie voordoende processen is dermate weinig onderzoek verricht dat hierover geen uitspraken kunnen worden gedaan.
19. Uitloging van stoffen uit mijnslikdeponieen met percolerend regenwater zal (in vergelijking met mijnsteendeponieen) waarschijnlijk in mindere mate plaatsvinden doordat mijnslik als waterstagnerende laag kan fungeren. Naar de kwaliteit van het grond- en oppervlaktewater in de directe nabijheid van mijnslikdeponieen is geen onderzoek verricht

| | | |
|------|-----|-----|
| 1.58 | (1) | 205 |
| 1.58 | (1) | 205 |
| 205 | | 205 |
| 1.58 | | 205 |
| 0.55 | | 205 |
| 0.55 | | 205 |
| 0.55 | | 205 |

De waarde van de leiding is (afhankelijk van de...)

15. Naar de theoretisch-geneesmiddelen... (de tekst is hier zeer licht en moeilijk leesbaar)

16. De leiding van... (de tekst is hier zeer licht en moeilijk leesbaar)