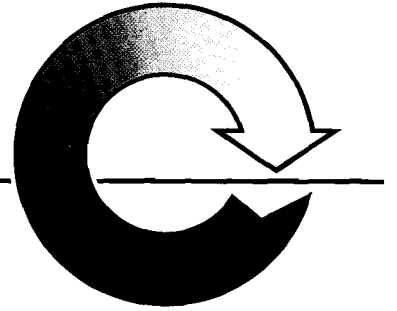




Nordrhein-Westfalen

Materialien



*zur Ermittlung
und Sanierung von Altlasten*

*Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern
von belasteten Böden und Deponien:
Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens*

**Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern
von belasteten Böden und Deponien:
Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens**

von

Prof. Dr. Peter Obermann und

Dipl.-Geol.'in Sabine Cremer

Ruhr-Universität Bochum
Fakultät für Geowissenschaften
Arbeitsbereich Hydrogeologie

Im Auftrag des
Landesamtes für Wasser und Abfall NRW
Auf dem Draap 25 • 4000 Düsseldorf

**Herausgeber und
Bezugsquelle:**

**Landesamt für Wasser und Abfall
Postfach 103 442
4000 Düsseldorf 1**

Erarbeitung:

**Ruhr-Universität Bochum
Fakultät für Geowissenschaften
Arbeitsbereich Hydrogeologie**

Umschlaggestaltung:

Werbeagentur Scharke GmbH, Düsseldorf

Druck:

**P & W Druck u. Verlag GmbH, Bamler Str. 61, 4300 Essen 1
Gedruckt auf 100% Altpapier ohne Chlorbleiche**

Vorwort

Die Ermittlung und Abwehr von Gefahren, die von Altlast-Verdachtsflächen ausgehen können, sowie die Beurteilung von Abfällen im Hinblick auf ihre Entsorgungsmöglichkeiten, ist eine wichtige und zugleich schwierige Aufgabe. Zur Abschätzung der Grundwassergefährdung durch schwermetallbelastete Böden und zur Beurteilung der Deponierbarkeit von Abfällen standen bislang nur zwei standardisierte Verfahren zur Verfügung, und zwar die Bestimmung des säurelöslichen Anteils an Schwermetallen mit Königswasser und die Bestimmung der Eluierbarkeit mit reinem Wasser.

Beide Bestimmungen stellen Grenzwerte des Verhaltens von Schwermetallverbindungen dar, die in der Realität nicht auftreten. So stellt die Elution mit destilliertem Wasser nur das Initialverhalten dar und führt anerkanntermaßen zu einem Minderbefund gegenüber der Wirklichkeit eines kontaminierten Bodens, wohingegen der Aufschluß mit Königswasser immer zu extremen Überbefunden führt.

Mit dem nun erstellten Routinetest werden die Auslaugungsvorgänge in deponierten Abfällen und belasteten Böden realitätsnäher simuliert. Dabei wird insbesondere berücksichtigt, daß in natürlichen Umweltmatrices der pH-Wert eine variable Größe ist, die sich kurz- oder langfristig ändern kann. Diese Einflußgröße der Löslichkeit und damit der Mobilität von Schwermetallverbindungen in belasteten Böden ist nicht nur vom Säuregrad der Niederschläge, sondern auch vom Vermögen der Böden abhängig, Veränderungen im Säuregrad in gewissen Bereichen abzupuffern. Auch diese Eigenschaft wird mit der neuen Methode simuliert.

Schließlich werden in dem nun vorliegenden Routinetest die Vorgänge im Boden durch „Zeitraffer-Effekt“ in einem Tag durchgeführt, während die realen Vorgänge etliche Jahre benötigen. Somit erlauben die Testergebnisse auch Beurteilungen der langfristigen Entwicklung z. B. von Deponien.



Dr.-Ing. Harald Irmer
Präsident des Landesamtes
für Wasser und Abfall NRW

INHALTSVERZEICHNIS	SEITE
1. Problemstellung	1
2. Entwicklungskonzept	3
2.1 Parameter, die die Mobilität von Schadstoffen steuern	3
2.1.1 Physikalische Parameter	3
2.1.2 Chemische Variablen	4
2.1.3 Biologische Parameter	6
2.2 Wahl des Versuchsgrundtyps	7
2.3 Leitlinien der Versuchsentwicklung	8
3. Entwicklung des Elutions-Verfahrens	9
3.1 Material und Methoden	9
3.2 Methodische Ansätze zur Nachbildung des chemischen Milieus	11
3.2.1 Möglichkeiten zur Kontrolle des pH-Werts	11
3.2.1.1 pH_{stat} -Versuch mit kontinuierlicher Endpunkt-Titration	11
3.2.1.2 pH_{stat} -Versuch mit Säure-/Base-Puffersystemen	15
3.2.2 Ansätze zur Beeinflussung des Redox-Milieus	17
3.2.2.1 Redox-Titration	17
3.2.2.2 Redox-Puffersysteme	18
3.2.2.3 Ungepuffertes Einsatz starker Reduktions-/Oxidationsmittel	18
3.2.2.3.1 Einleiten von reduzierenden/oxidierenden Gasen	19
3.2.2.3.2 Verwendung von gelösten Reduktions-/Oxidationsmittel	21
3.2.3 Der Stellenwert von pH-Wert und Redoxpotential im Elutionsversuch	25
3.2.4 Auswahl der Worst-Case-pH-Werte	27
3.3 Einfluß und Optimierung versuchsspezifischer Randbedingungen	30
3.3.1 Probenvorbereitung	30
3.3.1.1 Probennahme	30
3.3.1.2 Korngröße des untersuchten Materials	31
3.3.2 Durchführung der Elution	33
3.3.2.1 Lösungs-/Feststoffverhältnis	33
3.3.2.2 Zeitdauer der Elution	35
3.3.2.3 Änderungen der Ionenstärke	37
3.3.2.4 Anwesenheit von Komplexbildnern	39
3.3.2.5 Temperatur der Suspension	42

INHALTSVERZEICHNIS	SEITE
3.3.3 Behandlung der Eluate	43
3.3.3.1 Trennung von Eluat und Feststoff	43
3.3.3.1.1 Zentrifugieren	44
3.3.3.1.2 Filtrieren	44
3.3.3.1.3 Stabilität des chemischen Milieus in der Suspension	46
3.3.3.2 Stabilisierung des Eluats	47
4. Stellung des pH_{stat}-Versuchs im Vergleich bestehender Versuche	49
4.1 Definition der Kennwerte des Verfahrens	49
4.1.1 Aussagemöglichkeiten zum Worst Case der Deponiesituation	49
4.1.1.1 Qualitative Beurteilung des Worst Case	50
4.1.1.2 Quantitative Einschätzung des Worst Case	51
4.1.1.3 Beurteilung der Eintritts-Wahrscheinlichkeit des Worst Case	53
4.1.2 Genauigkeit des Verfahrens	56
4.2 Vergleich des Verfahrens mit anderen Elutionsversuchen	58
4.2.1 S4-Versuch (Kaskadentest)	59
4.2.2 Königswasserauszug (S7), Flußsäure-/Perchlorsäureaufschluß	61
4.2.3 Säulenversuch	64
4.3 Kombination von S7-, S4- und pH_{stat} -Versuch	66
5. Anwendungsvorschrift des pH_{stat}-Versuchs	69
5.1 Anwendungsbereich	69
5.2 Geräte und Chemikalien	70
5.3 Probenvorbereitung	70
5.3.1 Probennahme	70
5.3.2 Zerkleinerung fester Proben	70
5.3.3 Vorbereitung stark wasserhaltiger Proben	70
5.4 Durchführung des Elutionsversuchs	71
5.4.1 Bedingungen des chemischen Milieus	71
5.4.2 Hydrodynamische Bedingungen	71
5.4.3 Durchführung des Routinetests (Schüttelversuch)	72
5.4.4 Durchführung eines speziell angepaßten Versuchs für grobstückiges Material (Rührversuch)	73
5.5 Probennachbereitung	74
5.5.1 Trennung von Eluat und Feststoff	74
5.5.2 Konservierung des Eluats	74
5.6 Auswertung	74

INHALTSVERZEICHNIS	SEITE
6. Anwendungsbeispiele für den pH_{stat}-Versuch	75
6.1 Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials von Feststoffen	
6.1.1 Abfälle und Altlastproben	75
6.1.1.1 Oxidischer Rückstand aus der Pyritröstung (Kiesabbrand)	76
6.1.1.2 Asche aus kommunaler Hausmüllverbrennung (MV-Asche)	77
6.1.1.3 Rückstand aus der Emulsionstrennung (Emulsionsschlamm), vermischt mit Galvanikschlämmen	80
6.1.1.4 Rückstand aus Galvanikbädern (Galvanikschlamm)	82
6.1.1.5 Gießereialtsand	83
6.1.1.6 Probe von der Halde einer ehemaligen Zinkhütte (Zinkhüttenschlacke)	84
6.1.1.7 Probe einer alten Zn/Cu-Silikat-Ablagerung (Cu- Silikatschlacke)	86
6.1.1.8 Probe von Produktionsrückständen einer ehemaligen Säurefabrik (Zinksalz)	89
6.1.2 Materialien aus der Reststoffverwertung (verpreßter Flugstaub aus der Müllverbrennung)	90
6.1.3 Belastete Böden	92
6.1.3.1 Klärschlammbelastete Fläche in Hagen	93
6.1.3.2 Ackerfläche in Mechernich, beeinflusst durch Pb/Zn-Bergbau	97
6.1.3.3 Bodenneubildungen im Pb/Zn-Bergbaugebiet Stolberg	100
6.1.3.4 Grünland in Solingen, belastet durch Schlämme einer Metallschleiferei	105
6.1.3.5 Ergebnisse der tiefenspezifischen Untersuchung von Bodenproben	108
6.2 Beispiel zur Freisetzung von Schwermetallen aus Sedimenten eines Porengrundwasserleiters (Wassergewinnung Amern)	113
7. Zusammenfassung	116
8. Literaturverzeichnis	120

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	SEITE
Abb. 1: Stadien der Deponieentwicklung: Position des S4-Versuchs	2
Abb. 2 Die Qualität von Porenwässern: Physikalische Einflußgrößen	3
Abb. 3 Die Qualität von Porenwässern: Chemische Einflußgrößen	5
Abb. 4 Abschnitte einer Suspensions-Titration	12
Abb. 5 Schematische Darstellung der Gerätekonfiguration für den pH_{stat} -Versuch	13
Abb. 6 Dynamikbereich der Titrierstation	14
Abb. 7 Komplexierende Wirkung von pH-Puffern	15
Abb. 8 Notwendige pH-Pufferkonzentrationen für einen pH_{stat} -Versuch	16
Abb. 9 Vergleich der Reduktionswirkung: Wasserstoff, Pyrogallol und Hydrochinon	19
Abb. 10 Scheinabhängigkeiten beim Einsatz von naszierendem Wasserstoff als Reduktionsmittel	20
Abb. 11 Reduzierende Wirkung unterschiedlicher Konzentrationen von Pyrogallol und Hydrochinon	22
Abb. 12 Wirkung von Reduktions- und Oxidationsmitteln im pH_{stat} -Versuch mit einer Cu-Silikatschlacke	23
Abb. 13 Wirkung von Oxidations- und Reduktionsmitteln: Schleifschlammbelasteter Boden	24
Abb. 14 Einsatz von Oxidations- und Reduktionsmitteln im pH_{stat} -Versuch mit einem klärschlammbelasteten Boden	24
Abb. 15 Bedeutung des pH-Werts bei der Freisetzung von Schwermetallen aus einer MV-Asche	26
Abb. 16 Bedeutung des pH-Werts bei der Freisetzung von Schwermetallen aus einer Bodenprobe	26
Abb. 17 Auswirkungen von Änderungen des Redoxpotentials am Beispiel einer Cu-Silikatschlacke	27
Abb. 18 Typische pH-Pufferkurven für industrielle und kommunale Abfallstoffe	28
Abb. 19 Änderung der Schwermetallmobilität bei Absenkung des pH-Werts von pH 4 auf pH 3 bei einem belasteten Boden	29
Abb. 20 Volumenverminderung von Feststoffen durch Lösungsvorgänge	31
Abb. 21 Unterschiedliches Elutionsverhalten von Feststoffen in Abhängigkeit von der Korngröße	32
Abb. 22 Einfluß des Lösungs-/Feststoffverhältnisses auf das Ergebnis eines pH_{stat} -Versuchs bei pH 4 mit einem Kiesabbrand	33

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

SEITE

Abb. 23	Einfluß des Lösungs-/Feststoffverhältnisses auf das Ergebnis eines pH_{stat} -Versuchs bei pH 4 mit einem klärschlamm-belasteten Boden	34
Abb. 24	Zeitabhängiges Elutionsverhalten von Schwermetallen am Beispiel einer MV-Rostasche: Ca, Fe, Zn	35
Abb. 25	Zeitabhängiges Elutionsverhalten von Schwermetallen am Beispiel einer Kupfer-Silikatschlacke: Ca, Zn, Cu, Mn, Mg	36
Abb. 26	Zeitabhängiges Elutionsverhalten von Schwermetallen am Beispiel einer MV-Rostasche: Mn, Pb, Cu, Ni, Cd	36
Abb. 27	Zeitabhängiges Elutionsverhalten von Schwermetallen am Beispiel einer Kupfer-Silikatschlacke: As, Co	37
Abb. 28	Einfluß der Ionenstärke auf das Elutionsverhalten von Feststoffen im pH_{stat} -Versuch: Freisetzung von Sulfat	38
Abb. 29	Einfluß der Ionenstärke auf das Elutionsverhalten von Feststoffen im pH_{stat} -Versuch: Freisetzung von Schwermetallen	38
Abb. 30	Einfluß verschiedener Komplexmierungsmittel auf das Elutionsverhalten von Schwermetallen bei pH 4 am Beispiel der Cu-Silikatschlacke	40
Abb. 31	Einfluß verschiedener Komplexmierungsmittel auf das Elutionsverhalten von Schwermetallen bei pH 4 am Beispiel des Galvanikschlamm	41
Abb. 32	Temperatureinfluß auf das Elutionsverhalten von Schwermetallen (pH 4) bei einer MV-Rostasche	42
Abb. 33	Temperatureinfluß auf das Elutionsverhalten von Schwermetallen (pH 4) bei einem Kiesabbrand	43
Abb. 34	Einfluß der Filterporenweite auf das Analysenergebnis bei einer Bodenprobe, eluiert bei pH 3	45
Abb. 35	Einfluß der Filterporenweite auf das Analysenergebnis bei einem Gießereialsand im Elutionsversuch bei pH 11	45
Abb. 36	pH-Drift in der Elutionslösung eines pH_{stat} -Versuchs nach Versuchsende	47
Abb. 37	Einfluß der Probenkonservierung eines alkalischen Bodeneeluats mit Säure	47
Abb. 38	Einfluß der Probenkonservierung mit Säure bei dem Eluat eines Gießereialsands	48
Abb. 39	Mobilisierungsmuster eines oxidischen Kiesabbrands im pH_{stat} - und S4-Schütteltest	50
Abb. 40	Mobilisierungsmuster eines belasteten Oberbodens im pH_{stat} - und S4-Schütteltest	51

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	SEITE
Abb. 41 Übersicht über Elutionsergebnisse bei pH 4 von wenig belasteten Böden aus dem Raum Bochum und Castrop-Rauxel (pH _{stat} -Versuch)	52
Abb. 42 Übersicht über Elutionsergebnisse von hochbelasteten Böden bei pH 4 (pH _{stat} -Versuch)	52
Abb. 43 Übersicht über Elutionsergebnisse von Abfallstoffen im pH _{stat} -Versuch bei pH 4	53
Abb. 44 Schwankungen des Säureverbrauchs bei der Elution einer einer Cu-Silikatschlacke	56
Abb. 45 Schwankungen des Säureverbrauchs bei der Elution einer MV-Asche	57
Abb. 46 Schwankungen in der analytisch bestimmten Mobilisation von Kupfer und Blei im pH _{stat} -Versuch bei pH 4: Cu-Silikatschlacke	57
Abb. 47 Schwankungen in der analytisch bestimmten Mobilisation von Kupfer und Blei im pH _{stat} -Versuch bei pH 4: MV-Asche	58
Abb. 48 Vergleich von Kaskadentests mit zunehmendem Lösungs-/Feststoff-Verhältnis L/S und einem pH _{stat} -Versuch bei pH 4 (L/S 10)	59
Abb. 49 pH-Profil der Cu-Zn-Silikatschlacke	60
Abb. 50 Gegenüberstellung von Analysendaten des Königswasserauszugs und des pH _{stat} -Versuchs (pH 4) einer MV-Asche	62
Abb. 51 Gegenüberstellung von Analysendaten des Königswasserauszugs und des pH _{stat} -Versuchs (pH 4) für einen mit Schleifschlämmen belasteten Oberboden	62
Abb. 52 Zusammenhang der Mobilisation von Blei im pH _{stat} -Versuch bei pH 4 mit der Gesamtkonzentration in Bodenproben	63
Abb. 53 Zusammenhang der Mobilisation von Zink im pH _{stat} -Versuch bei pH 4 mit der Gesamtkonzentration in Bodenproben	63
Abb. 54 Mobilisation von Kupfer aus einem Emulsionsschlamm im Säulenversuch, im S4-Versuch und pH _{stat} -Versuch	65
Abb. 55 Mobilisation von Zink aus einem Kiesabbrand im Säulenversuch, im S4-Versuch und pH _{stat} -Versuch	65
Abb. 56 Ein Kiesabbrand im Schütteltest nach DIN 38 414-S4, im pH _{stat} -Versuch bei pH 4 und 11 und in einem Laborsäulenversuch	76
Abb. 57 Vergleich zwischen Säulenversuch, pH _{stat} -Versuch und S4-Versuch an einer MV-Asche	78
Abb. 58 Ein Gemisch aus Rückständen der Emulsionstrennung und Galvanikschlämmen, eluiert bei pH 11 und pH 4 im pH _{stat} -Versuch, im Säulenversuch und im S4-Versuch	81

Abb. 59	Ergebnisse von pH_{stat} -Versuchen (pH 4 und pH 11), einem Säulen- und einem S4-Versuch mit einem Absetzschlamm aus Galvanikbädern	82
Abb. 60	Ergebnisse von pH_{stat} -Versuchen an einem Gießereialtsand	84
Abb. 61	Ergebnisse von Schüttelversuchen mit einer Schlacke von der Halde einer ehemaligen Zinkhütte	85
Abb. 62	Vergleich von Ergebnissen eines S4- und zwei pH_{stat} -Versuchen bei pH 11 und pH 4 mit einem glasigen Rückstand aus der Kupferverhüttung	87
Abb. 63	Analysendaten von tiefenspezifischen Grundwasserproben von zwei Meßstellen aus dem ehemaligen Ablagerungsbereich der Cu-Silikatschlacke	88
Abb. 64	Ergebnisse des S4- und pH_{stat} -Versuch bei pH 4 und pH 11 an Produktionsrückständen einer ehemaligen Säurefabrik	90
Abb. 65	Ergebnisse von Schüttelversuchen mit verpreßten Flugstäuben aus der Müllverbrennung im S4- und pH_{stat} -Versuch bei pH 4 und pH 11	91
Abb. 66	Übersichtskarte der Probennahmestellen in Hagen	94
Abb. 67	Ergebnisse von S4- und pH_{stat} -Versuchen an einem klärschlammbelasteten Boden	95
Abb. 68	Vergleich der Schwermetallmobilisierbarkeit bei pH 4 zwischen der klärschlammbelasteten Fläche und der Vergleichsfläche	96
Abb. 69	Übersichtskarte der Probennahmestellen in Mechernich	98
Abb. 70	Ergebnisse von S4- und pH_{stat} -Versuchen mit einem Boden aus einem ehemaligen Blei/Zink-Bergbaugebiet in Mechernich	99
Abb. 71	Vergleich der haldennahen Ackerfläche und der "unbelasteten" Referenzfläche (Mechernich) im pH_{stat} -Versuch bei pH 4	100
Abb. 72	Übersichtskarte der Probennahmestellen in Stolberg	101
Abb. 73	pH_{stat} -Versuche bei pH 4 und pH 11 im Vergleich mit einem S4-Versuch bei einer jungen Bodenbildung auf einer Abraumhalde in Stolberg	102
Abb. 74	Vergleich des Haldenoberbodens mit einem Boden aus der Innenstadt von Stolberg im Elutionsversuch bei pH 4	103
Abb. 75	Übersichtskarte der Probennahme- und Grundwassermeßstellen in Solingen	104
Abb. 76	Ergebnisse von S4- und pH_{stat} -Versuchen an einer durch Schleifschlämme belasteten Oberbodenprobe (Solingen)	105
Abb. 77	Vergleich des der belasteten und der unbelasteten Fläche (Solingen) im Elutionsversuch bei pH 4	106

ABBILDUNGSVERZEICHNIS		SEITE
Abb. 78	Prozentuale Freisetzung von Cadmium aus Proben anthropogen und geogen belasteter Bodenprofile im S4- und pH _{stat} -Versuch	108
Abb. 79	Prozentuale Freisetzung von Zink aus Proben anthropogen und geogen belasteter Bodenprofile im S4- und pH _{stat} -Versuch	109
Abb. 80	Mobilisationsrate von Nickel im S4-Versuch und im pH _{stat} -Versuch in Relation zum Gesamtgehalt	109
Abb. 81	Freisetzung von Cobalt aus unterschiedlichen Proben von belasteten Bodenprofilen im S4- und pH _{stat} -Versuch bei pH 4 im Vergleich zu den Gesamtgehalten	110
Abb. 82	Prozentuale Freisetzung von Kupfer aus Proben anthropogen und geogen belasteter Bodenprofile im S4- und pH _{stat} -Versuch	110
Abb. 83	Mobilisation von Blei aus Bodenproben im S4-Versuch und bei pH 4 in bezug auf die Gesamtgehalte	111
Abb. 84	Mobilisationsverhalten von Arsen aus Bodenproben im S4- und im pH _{stat} -Versuch bei pH 4 in Relation zum Gesamtgehalt	111
Abb. 85	Mobilisation von Chrom aus Bodenproben im S4-Versuch und bei pH 4 in bezug auf die Gesamtgehalte	112
Abb. 86	Analysendaten von Grundwasserproben der Bohrung ML1 in Amern	114
Abb. 87	Ergebnisse von Elutionsversuchen bei pH 4 (L/S 5) an Sedi-mentproben der Kernbohrung ML1	115
TABELLENVERZEICHNIS		SEITE
Tab. 1	Ergebnisse aus Elutionsversuchen an Schlacke-/Flugstaubgemischen der MVA Ingolstadt im Vergleich mit Sickerwasseranalysen der Rückstandsdeponie	1
Tab. 2	Neutralisationskapazitäten von Abfallstoffen, Böden und Sedimenten eines Grundwasserleiters	54
Tab. 3	Ablauf der Bewertung der Deponierbarkeit eines Feststoffs auf der Basis der Elutionsversuche	68
Tab. 4	Stratigraphische Abfolge im Bereich der Bohrung ML1	113
KARTENVERZEICHNIS		SEITE
Abb. 66	Übersichtskarte der Probennahmestellen in Hagen	94
Abb. 69	Übersichtskarte der Probennahmestellen in Mechernich	98
Abb. 72	Übersichtskarte der Probennahmestellen in Stolberg	101
Abb. 75	Übersichtskarte der Probennahme- und Grundwassermeßstellen in Solingen	104

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

AAS	Atomabsorptionsspektrometer
AES	Atomemissionsspektrometer
ANC	Acid Neutralizing Capacity = Säureneutralisationskapazität
ANC ₂₄	Säureneutralisationskapazität nach 24 Stunden Versuchsdauer
aqua bidest.	Doppelt destilliertes Wasser
aqua dest.	Destilliertes Wasser
BG	Bestimmungsgrenze
BNC	Base Neutralizing Capacity = Basenneutralisationskapazität
BNC ₂₄	Basenneutralisationskapazität nach 24 Stunden Versuchsdauer
conc.	Konzentriert
DMT	Deutsche Montan Technologie GmbH
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau
EDAX	Energiedisperse Röntgenfluoreszenzanalyse
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EPA	Environmental Protection Agency
eq	Equivalent (entspricht val)
GWO	Grundwasseroberfläche
ICP	Inductive coupled plasma
k _f -Wert	Durchlässigkeitsbeiwert für Wasser
KVO	Klärschlammverordnung
L/S	Liquid/solid ratio = Lösungs-/Feststoffverhältnis
LÖLF	Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung, NRW
LWA	Landesamt für Wasser und Abfall, NRW

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

M	Mol pro Liter
meq/kg	Milli-Equivalente pro Kilogramm
mM	Milli-Mol pro Liter
mmol/L	Milli-Mol pro Liter
MV	Müllverbrennung
MVA	Müllverbrennungsanlage
n. b.	Nicht bestimmt
p. a.	Per analysi
pH _{stat}	Konstanter pH-Wert
pK _s	Säurekonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TVO	Trinkwasserverordnung
UV	Ultraviolett
μS/cm	Mikro-Siemens pro Zentimeter

KURZFASSUNG

Zur Beurteilung des Langzeitverhaltens von Schwermetallen in Porenlösungen von Deponien und belasteten Böden wird die Entwicklung und Anwendung eines neuen Routine-Elutionsversuchs beschrieben (abgekürzt: pH_{stat} -Versuch). Es wird gezeigt, daß die Einflußgröße *pH-Wert* durch den Einsatz einer Titrierstation im Laborversuch optimiert nachgebildet werden kann. Anhand von Versuchsergebnissen kann nachgewiesen werden, daß das Redox-Potential gegenüber dem pH-Wert von geringerer Bedeutung ist. Gleichzeitig ist die Nachbildung von Redox-Bedingungen im Laborversuch nicht sachgerecht realisierbar.

Randbedingungen des Elutionsversuchs, wie beispielsweise das Lösungs-/Feststoffverhältnis oder die Zeitdauer der Versuchsdurchführung, werden in ihrer Auswirkung auf das Elutionsverhalten von Schwermetallen umfassend diskutiert.

Anhand von Beispielen zu pH_{stat} -Versuchen mit belasteten Böden, Abfall- und Reststoffen wird gezeigt, wie die Versuchsergebnisse interpretiert werden können. Besondere Bedeutung hat die nur bei dieser Art der Versuchsdurchführung quantitativ erfaßbare Neutralisationskapazität des Feststoffs für Säuren und Basen. Diese Größe gibt zusätzliche Hinweise darauf, in welchen Zeiträumen die im Schüttelversuch simulierte Entwicklung des pH-Milieus zu erwarten ist.

Der neu formulierte pH_{stat} -Versuch erlaubt in Verbindung mit dem herkömmlichen Schüttelversuch nach DIN 38 414-S4 Aussagen über die pH-abhängige Entwicklung von Sickerwässern. Für Feststoffe kann die *Art* und die *Eintritts-Wahrscheinlichkeit* des Worst Case der Sickerwasserentwicklung aus den Ergebnissen des pH_{stat} -Versuchs abgeleitet werden.

ABSTRACT

For assessment of long-term pollution risk of heavy metals in leachates of waste deposits and contaminated soils a newly developed leaching procedure is described (pH_{stat} leaching test). It will be shown, that optimal control of the master variable pH is given when using a fully automatic titration system. Test series indicate that mobilization of hazardous elements is mainly controlled by pH. Influence of the redox potential is of minor importance. Furthermore, realizing of accurate redox potentials under laboratory conditions is difficult to achieve.

Marginal conditions of the leaching test, i. e. liquid/solid ratio or the duration of the test, and their effects on the results of a leaching test are discussed.

Results of leaching tests with contaminated soils, waste and industrial residues will give examples how to interpret data by pH_{stat} procedures. Of special interest is the acid and base neutralizing capacity of the material under test which can be recorded because of using a titration system instead of buffer solutions. This parameter gives additional information about the time to pass until the development of the pH environment simulated by the leaching test will occur.

In conjunction with conventional leaching tests, the newly designed procedure allows estimation of the evolution of leachates depending on variation of the pH environment. The results of the pH_{stat} leaching procedure give evidence on the *type* and the *probability* of the worst case of leachate evolution.

1. Problemstellung

Zur Abschätzung der Grundwassergefährdung durch schwermetallbelastete Böden und die Deponierung von Abfallstoffen stehen zur Zeit zwei standardisierte Elutionsverfahren zur Verfügung:

Die Bestimmung des säurelöslichen Anteils an Schwermetallen mit Königswasser (nach den Vorschriften der DIN 38 414-S7) und die Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (entsprechend DIN 38 414-S4).

Die aggressiven chemischen Bedingungen, die der Königswasserauszug (S7) an den Feststoff heranträgt, entsprechen in keiner Weise dem Milieu, dem das Material im Kontakt mit Regen- oder Sickerwässern ausgesetzt wird. Die Ergebnisse dieses Verfahrens geben keinerlei Hinweise auf kurz- oder langfristige Eluierbarkeit von Feststoffen im Kontakt mit wässrigen Lösungen, sondern stellen ausschließlich den Inhalt säurelöslicher Metallverbindungen dar.

Im Schüttelversuch nach DIN 38 414-S4 werden die Feststoffe nicht - wie im S7-Auszug - mit einer Mischung hochkonzentrierter, stark oxidierender Säuren versetzt, sondern über einen Zeitraum von 24 Stunden in destilliertem Wasser eluiert.

Parameter		Sickerwasser	Eluat nach DIN 38414-S4
pH-Wert		7,5	12,5
Abdampfrückstand	[mg/L]	29950	2389
Chlorid	[mg/L]	15625	730
Sulfat	[mg/L]	199	341
Natrium	[mg/L]	4848	164
Kalium	[mg/L]	5763	305
Magnesium	[mg/L]	39	7
Calcium	[mg/L]	799	463
Nickel	[mg/L]	0,26	< 0,05
Kupfer	[mg/L]	0,10	< 0,05-0,25
Zink	[mg/L]	0,14	< 0,02-3,2
Quecksilber	[mg/L]	0,1	< 0,0005
Blei	[mg/L]	0,27	< 0,1-18

Tab. 1: Ergebnisse aus Elutionsversuchen an Schlacke-/Flugstaubgemischen der MVA Ingolstadt im Vergleich mit Sickerwasseranalysen der Rückstandsdeponie (verändert nach FICHTEL ET AL., 1983, FRIEGE ET AL., 1990). Obwohl im S4-Eluat bei hohen pH-Werten kaum mobile Schwermetalle nachweisbar sind, werden unter Deponiebedingungen Schadstoffe in hohen Konzentrationen freigesetzt. Der pH-Wert ist von anfänglich pH 12,5 auf pH 7,5 abgesunken.

Obwohl diese Elutionsbedingungen den natürlichen Verhältnissen zu entsprechen scheinen - Niederschlagswässer sind wie destilliertes Wasser ionenarm und schwach gepuffert - zeigt der Vergleich zwischen Mittelwerten von S4-Eluatbestimmungen und Sickerwasseranalysen der entsprechenden Rückstandsdeponie (vergl. Tab. 1) entscheidende Diskrepanzen: Sofort augenfällig ist der überaus unterschiedliche pH-Wert, der im Eluat im stark alkalischen Bereich, im Sickerwasser jedoch im Neutralbereich liegt. Mit dieser Änderung des chemischen Milieus ist auch eine Änderung der Mobilität von Schwermetallen verbunden.

Abb. 1: Der S4-Versuch beschreibt das initiale Milieu von Porenwässern. Zur Beurteilung späterer Stadien der Porenwasserentwicklung muß ein neuer Versuch entwickelt werden.

Das chemische Milieu in der wäßrigen Suspension des S4-Versuchs entspricht einem frühen Stadium in der Ablagerungsgeschichte des Feststoffs: Mineralarmes Regenwasser dringt in den Porenraum ein und reichert sich mit den leichter löslichen Anteilen

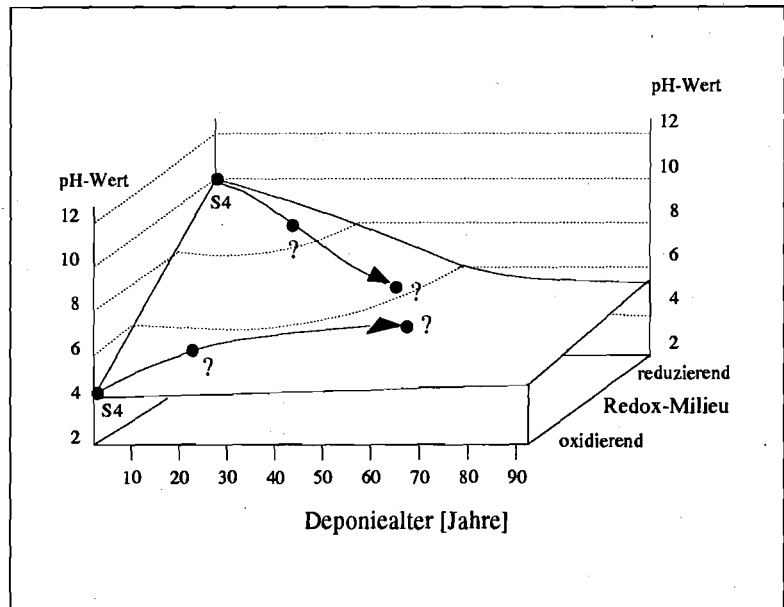
des Materials an. Im Gegensatz zum geschlossenen System des S4-Schüttelversuchs ist das Sickerwasser durch räumliche Verlagerung jedoch einer steten Weiterentwicklung ausgesetzt, die langfristig den pH-Wert und das Redox-Potential verändern kann (vergl. Abb. 1). In Abhängigkeit von diesen Größen wird die Mobilität von Schwermetallen im Sickerwasser entscheidend beeinflusst.

Die Definition des S4-Versuchs trägt diesem Umstand insofern Rechnung, als sie in der Beschreibung der Grundlagen des Verfahrens einräumt:

"Zur Beantwortung besonderer Fragen kann es zweckmäßig sein, andere Elutionsflüssigkeiten als Wasser zu verwenden. Beispiele hierfür sind die Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Sediment und Oberflächenwasser und die Klärung möglicher Wechselwirkungen innerhalb des Deponiekörpers."

(DIN 38 414-S4, ABSCHNITT 3)

Die DIN-Norm gibt über diese Empfehlung hinaus keine Hinweise zur Einstellung definierter Elutionsbedingungen oder zur Interpretation der Ergebnisse von erweiterten Versuchen. An dieser Stelle liegt der Ansatzpunkt für die Entwicklung eines Verfahrens, das einen Überblick über mögliche Stationen des chemischen Milieus während der zeitlichen Entwicklung von Porenwässern eines belasteten Bodens bzw. Deponiekörpers bietet.



Besondere Berücksichtigung finden die variablen pH- und Redox-Bedingungen des Sickerwassers, die neben der Komplexbildung entscheidenden Einfluß auf den größtmöglichen Stoffaustrag aus einem Feststoff - den *Worst Case* - haben. Bei der Beurteilung des Worst Case müssen sowohl Konzentration als auch das Grundwassergefährdungspotential des eluierten Stoffs berücksichtigt werden.

Der S4-Versuch in seiner ursprünglichen Definition beschreibt das *Initialstadium* der Elution von Schwermetallen aus der Festphase - der hier entwickelte pH_{stat} -Versuch das *Langzeitverhalten* von Feststoffen in Kontakt mit Wasser.

2. Entwicklungskonzept

Die Qualität von Porenwässern ist das Resultat der Verzahnung physikalischer, chemischer und biologischer Einflußgrößen, die zusammen ein komplexes Wirkungsgefüge bilden. Elutionsversuche sollen diese Vorgänge modellhaft abbilden, um die Gefährdung des Grundwassers durch Austrag von Schadstoffen abschätzen zu können.

2.1 Parameter, die die Mobilität von Schadstoffen beeinflussen

2.1.1 Physikalische Parameter

Bei den *physikalischen* Parametern dominiert der Faktor Wasserwegsamkeit, der einen entscheidenden Einfluß auf die Lösung und den Transport von umweltrelevanten Schadstoffen hat. Lagerungsdichte, Quellfähigkeit des abgelagerten Materials und die Niederschlagsrate steuern die Verfügbarkeit des Lösungsmittels Wasser und bestimmen, in welchem Maße der Übergang von der festen in die gelöste Phase und der Austrag der gelösten Komponente in den Grundwasserleiter möglich sind.

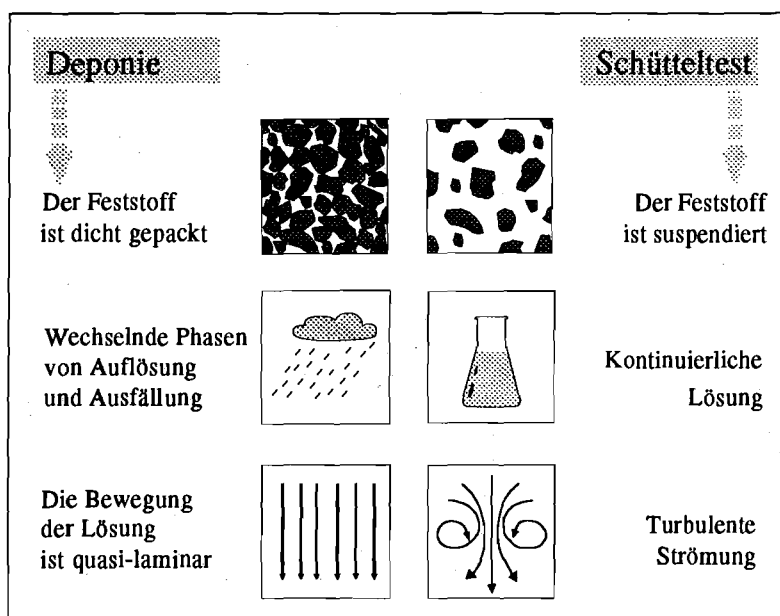


Abb. 2: Die physikalischen Bedingungen eines Schütteltests sind nahezu unveränderlich: Eine Anpassung an hochvariable Deponiesituationen ist schwierig.

Die physikalischen Randbedingungen lassen sich nur schwer oder gar nicht im Labormaßstab realisieren. Bereits bei Lysimeterversuchen ist das Ergebnis des Elutionsversuchs vom Größenverhältnis zwischen Deponie- und Versuchskörper abhängig. Die begrenzten räumlichen Di-

mensionen der Versuchskörper führen zu sogenannten "Randeffekten", d. h., in der Kontaktzone zwischen der Schüttung und dem Behälter weicht beispielsweise die Porosität

des Materials von der Situation im Kern des Körpers ab (FRIGGE & HÜNERT, 1986; FRIGGE, 1988A).

Die physikalischen Bedingungen von Laborsäulenversuchen entfernen sich durch die kontinuierliche Durchströmung des Materials und die kurzen Untersuchungszeiträume deutlich von der realen Situation. Das Elutionsergebnis ist unter anderem abhängig von der Schichthöhe und dem Säulendurchmesser, d. h. von der Geometrie der Säule, und der Strömungsgeschwindigkeit.

Schütteltests abstrahieren die physikalischen Elutionsbedingungen maximal und stellen aufgrund der spezifischen Eigenarten dieses Versuchs einen sehr festen Rahmen für die Elution (vergl. Abb. 2):

Der dicht gepackten Kornstruktur des Bodens bzw. der Deponie mit einem gegenüber der Festsubstanz zurücktretenden Anteil an Wasser steht im Schütteltest eine Suspension mit einem Überschuß an Wasser gegenüber. Wechselnde Perioden von Lösung und Ausfällung in der Realsituation werden durch kontinuierliche Elution ersetzt. Der quasi-laminare Fluß des Lösungsmittels Wasser in der Sickerwasserzone wird im Schüttelversuch von turbulenter Durchmischung abgelöst.

2.1.2 Chemische Variablen

Faktoren des *chemischen* Milieus kontrollieren die Lösungs- und Ausfällungsreaktionen zwischen der Festphase und dem Lösungsmittel Wasser. Zahlreiche Gleichgewichte sind über den pH-Wert und auch das Redox-Potential miteinander gekoppelt, wodurch diese beiden Größen eine zentrale Stellung bei der Betrachtung von Porenwasserqualitäten einnehmen. Sie sind sozusagen die "Mastervariablen" des chemischen Milieus und steuern die Mobilität von Schwermetallkationen und -anionenkomplexen.

In Böden haben adsorptive bzw. Komplexbindungen besondere Bedeutung, die Schadstoffe - auch aus atmosphärischer Immission - leicht remobilisierbar festlegen.

Anorganische Bestandteile des Bodens - Tonminerale, Hydroxide und Karbonate - besitzen Oberflächenladungen, die ihre Ursache in strukturellen Diskontinuitäten des Gitteraufbaus haben. Neben einer permanenten Ladung, die Tonminerale durch isomorphe Substitution nicht ladungsäquivalenter Kationen erhalten (MÜCKENHAUSEN, 1982), besitzen diese anorganischen Bodenkomponenten eine *pH-abhängige* Oberflächenladung, die durch Bruch- und Grenzflächen des Kristallgitters bedingt ist. Die Aktivität der H_3O^+ -Ionen steuert durch Anlagerung an nicht abgesättigte funktionelle Gruppen die Polarität und die Anlagerungskapazität der Feststoffoberfläche. Die Materialkonstante, die das Adsorptionsverhalten von Feststoffen unter wechselnden pH-Bedingungen beschreibt, ist der isoelektrische Punkt (zero point of charge, PARKS, 1967), der den pH-Wert markiert, bei dem die Ladungen nach außen neutralisiert sind.

Besonders stabile Bindungsformen an anorganischen Feststoffoberflächen stellen Komplexierungsreaktionen dar, die in der bodenkundlichen Terminologie als "spezifische Adsorption" (SCHINDLER, 1981; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; MÜCKENHAUSEN, 1982) beschrieben werden. Im Gegensatz zu der ladungsabhängigen Adsorption von Kationen werden hier Schwermetalle in stabiler chemischer Bindung in die Oberfläche der Festsubstanzen eingebunden. Arsenate und Chromate werden beispielsweise durch Verdrängung von OH- und OH_2 -Liganden komplex an Oberflächen von Eisen- und Aluminium-

verbindungen gebunden (CHERRY ET AL., 1984; SCHINDLER, 1981). Änderungen von pH-Wert und Redox-Potential, die den *Träger* der Schwermetalle lösen, mobilisieren damit auch die adsorptiv/komplex gebundenen Schadstoffe.

Auch organische Verbindungen des Bodens nehmen an den oben beschriebenen Adsorptions- und Komplekxierungsreaktionen teil. Funktionelle Gruppen dieser stofflich schwer zu fassenden Makromoleküle können Schwermetalle adsorptiv oder in teilweise hochstabilen (Chelat-) Komplexen binden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; SALOMONS & FÖRSTNER, 1984; ZIECHMANN, 1980). Niedermolekulare Verbindungen (Fulvosäuren) sind dabei in einem weiten pH-Bereich mobil und können Schwermetalle im Bodenprofil verlagern (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; MÜCKENHAUSEN, 1982), höhermolekulare Huminstoffe (Huminsäuren) sind dagegen weitgehend unpolare Substanzen, die erst bei Dissoziation von funktionellen Gruppen bei Erhöhung des pH-Werts mobilisiert werden können (ZIECHMANN, 1980; HERMS & BRÜMMER, 1984). Die Rolle der Huminstoffe mit ihren adsorptiven/komplexierenden Eigenschaften übernehmen in reinen Abfallstoffen technische organische Verbindungen, die ähnliches Mobilisationsverhalten wie die natürlichen Großmoleküle aufweisen können.

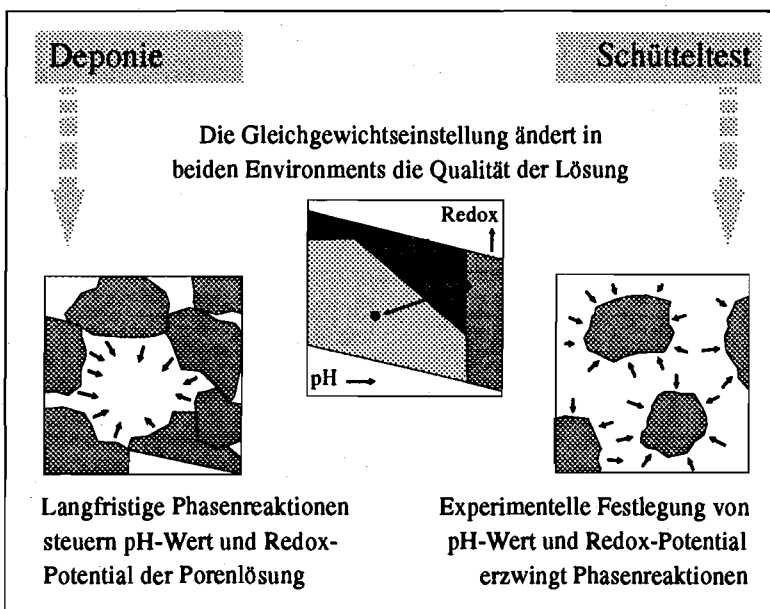


Abb. 3: Die chemische Entwicklung von Sickerwasser kann simuliert werden, indem man im Laborversuch Worst-Case-Bedingungen des chemischen Milieus (pH-Wert und Redox-Potential) erzwingt.

Schwermetalle, die durch Mischkristallbildung oder Kopräzipitation (STUMM & MORGAN, 1981) in das Kristallgitter von anorganischen Verbindungen eingebunden sind, sind weniger rasch verfügbar, bilden aber ein großes Reservoir im Boden. Diese Bindungs-

form ist gleichzeitig wahrscheinlich dominierend für industrielle und einen Teil kommunaler Abfallstoffe (HUNDESRÜGGE ET AL., 1989), die aus Hochtemperaturprozessen hervorgehen (Verhüttung, Röstung, Müllverbrennung) oder Abrieb metallischer oder oxidischer Verbindungen darstellen. Abhängig vom pH-Wert und Redoxpotential können Schwermetalle aus hydroxidischen, sulfidischen oder karbonatischen Bindungen freigesetzt werden und das Grundwasser kontaminieren (HERMS & BRÜMMER, 1979A,B, 1984; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; MÜCKENHAUSEN, 1982; SALOMONS & FÖRSTNER, 1984; FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; NEUMANN-MAHLKAU, 1985).

Bei frisch abgelagertem Material stellen leichtlösliche Anteile der Festsubstanz durch Reaktionen mit dem einsickernden Wasser pH-Wert und Redox-Potential der Porenlösung

ein. Auch bei der Betrachtung des Boden- oder Deponiekörpers als weitgehend geschlossenes System ändern langfristige chemische Umsetzungen dieses initiale Milieu im Zusammenspiel von Auflösung, Ausfällung und Transport. Diese Entwicklung kann eine Verminderung der Mobilisation von Schwermetallen bedeuten, aber auch eine Erhöhung.

Im **Großlysimeterversuch** bestimmt vor allen Dingen der Faktor Zeit die Ergebnisse, da zahlreiche Reaktionen zwischen Fest- und Lösungsphase kinetisch gehemmt relativ langsam ablaufen. Ausreichende Sicherheit, den Worst Case des chemischen Milieus im Beobachtungszeitraum erfaßt zu haben, besteht nur, wenn die Versuchsdauer nah genug an die tatsächlich interessierende Zeitspanne herankommt.

Für den **Laborsäulenversuch** gelten deutlich andere physikalische Voraussetzungen als für die reale Situation, die die Entwicklung des chemischen Milieus als Folge von Reaktionen zwischen Fest- und Lösungsphase bereits in eine ganz andere Richtung drängen können. Bei der Verwendung von destilliertem Wasser als Elutionsmedium ist man aber darauf angewiesen, daß sich das chemische Milieu des theoretisch zu erwartenden Worst Case im Laborversuch parallel zu der Realsituation einstellt. Ähnliche Probleme treten bei einem **Schütteltest** nach DIN 38 414-S4 auf. Die stark abstrahierte physikalische Umgebung verhindert möglicherweise die Entwicklung einer besonders ungünstigen Konstellation des chemischen Milieus - charakterisiert durch den pH-Wert und das Redox-Potential.

Im Elutionsversuch besteht nun die Möglichkeit, die im Bodenprofil oder in der Deponie *abhängigen* Größen des chemischen Milieus *vorzugeben* und in der Umkehr der Verhältnisse die Reaktion des Feststoffs mit der Lösungsphase unter definierten Bedingungen zu erzwingen (vergl. Abb. 3).

Deponierte Abfallstoffe mit metallischen Verbindungen, die bei ihrer Verwitterung Protonen an die Porenlösung abgeben, beeinflussen beispielsweise langfristig das pH/ E_h -Milieu des Sickerwassers. Eisensulfide in Bergematerial des Steinkohlenbergbaus lassen den pH-Wert des Sickerwassers bei ihrer Oxidation durch Ausfällung von Fe^{3+} -Hydroxiden stark absinken. Dieser sich über Jahrzehnte hinweg entwickelnde Prozeß kann Schwermetalle aus unterschiedlichen Bindungsformen mobilisieren (VAN BERK, 1986, 1987). Im Elutionsversuch kann der in diesem Fall bekannte Worst Case der Deponiegeschichte simuliert werden, indem durch Vorgabe saurer pH-Bedingungen diese Phasenreaktionen von außen initiiert werden. Anders sieht es natürlich aus, wenn das System Feststoff-Porenlösung nicht so gut bekannt ist wie in diesem speziellen Fall. Hier müssen Annahmen über zu erwartende Extremwerte von pH-Wert und Redox-Potential getroffen werden.

2.1.3 Biologische Parameter

Zahlreiche chemische Reaktionen sind kinetisch gehemmt und laufen ohne Katalyse nur in äußerst langen Zeiträumen ab. Zu diesen kinetisch gehemmt Reaktionen gehören die meisten Redox-Gleichgewichte, deren energetisches Gefälle von biologischen Stoffwechselzyklen ausgenutzt werden kann. Die Bedeutung bakterieller Katalyse von reaktionskinetisch gehemmt Redox-Prozessen wird z.B. bei der Versauerung von Bergehalde des Steinkohlenbergbaus besonders offensichtlich. Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus* beschleunigen hier Redox-Teilreaktionen um Faktoren bis zu 10^6 (STUMM & MORGAN, 1981; CALMANO, 1989). In Groß-Lysimeterversuchen wurde festgestellt, daß die durch Mikroorganismen katalysierte Mobilisation von Schwermetallen eine Funktion

jahreszeitlicher Temperaturschwankungen sein kann: Schwermetalle werden hierdurch z.B. in der warmen Jahreszeit verstärkt freigesetzt (FRIGGE, FREUNDL. MN DL. MITTLG., 1989).

Da die Etablierung biologischer Systeme ein bestimmtes Milieu und längere Zeiträume erfordert, lassen sich Lösungseffekte im Porenwasser von Feststoffablagerungen, die durch biologische Umsetzungen gesteuert werden, im Versuch nur bei Lysimeter-Tests studieren. Schüttelversuche, deren Versuchsdauer 1-2 Tage nicht überschreitet, oder Laborsäulenversuche mit Laufzeiten von wenigen Wochen sind nicht geeignet, durch mikrobielle Katalyse beeinflusste Reaktionen *direkt* nachzuvollziehen. In stärkerer Abstraktion der Verhältnisse ist es, wie bereits in Kapitel 2.1.2 ausgeführt, jedoch möglich, die Auswirkungen mikrobieller Umsetzungen, ausgedrückt durch Änderung von pH-Wert und Redox-Potential, durch Erzwingen dieses Zustands im Laborversuch zu simulieren.

2.2 Wahl des Versuchsgrundtyps

Bei der Entwicklung eines Elutionsverfahrens stehen, wie bereits oben mehrfach angesprochen, drei Grundtypen von Versuchsanordnungen zur Verfügung: Der **Lysimeterversuch**, der **Laborsäulenversuch** und der **Schütteltest**.

Der **Lysimeterversuch** ist für die vorliegende Fragestellung nicht relevant. Der zu entwickelnde Elutionsversuch soll das *Langzeitverhalten* der Schadstoffe beurteilen helfen, was im Rahmen eines Lysimeterversuchs eine zu lange Versuchsdauer bedingen würde (vergl. Kapitel 2.1.1). Lysimeter-Langzeittests sind überaus sinnvoll zur exakten Charakterisierung von Feststoff-Großgruppen, wie zum Beispiel Kraftwerksnebenprodukten; sie haben den Vorteil, absolut Korngrößenunabhängig zu sein. Bei der Beurteilung des Elutionsverhaltens hochvariabler Abfälle aus unterschiedlichsten Industriezweigen, die kurzfristig ermittelt werden sollen, müssen andere Wege beschritten werden.

Laborsäulenversuche haben gegenüber Lysimeterversuchen den Vorteil, daß beobachtbare Reaktionen durch wesentlich geringere Probenvolumina bereits nach einer Zeitspanne im Bereich von Tagen asymptotisch verlaufen. Das Material wird fest eingebaut eluiert und ist nicht zusätzlich mechanischem Abtrag ausgesetzt.

Im **Laborsäulentest** ist es möglich, den Elutionsprozeß durch Vorgabe des chemischen Milieus (vergl. Kapitel 2.1.2) in eine als "Worst Case" definierte Richtung zu verschieben (GOETZ & GERWINSKI, 1989; VAN DER SLOOT ET AL., 1984; DE GROOT ET AL., 1987). Schwankungen der Packungsdichte bei Serienversuchen haben allerdings starke Auswirkungen auf die Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Untersuchungen im Rahmen dieser Studie haben ergeben, daß die mechanischen Eigenschaften von Abfallstoffen höchst variabel sind (BENNER, 1989). Je nach Versuchsbedingungen (z. B. lockerste und dichteste Lagerung, einfache und erhöhte Proctordichte) erreicht die Materialdichte unterschiedliche Werte.

Einer der am häufigsten zitierten Kritikpunkte an **Schütteltests** ist, daß die starke Durchmischung der Suspension abrasiv auf die Einzelkörner wirkt und den Elutionsprozeß durch die rasche Abfuhr und Verteilung von Reaktionsprodukten maximiert.

Negative Aspekte der einen Seite können jedoch durchaus positiv erscheinen, wenn sie aus einer anderen Position betrachtet werden:

Gegenüber dem Säulenversuch sind die Freiheitsgrade um einen vermindert: Die Kontaktfläche zwischen Lösung und Feststoff ist beim Säulenversuch in Abhängigkeit von der Verdichtung der Säulenbefüllung variabel - beim Schüttelversuch dagegen konstant, wodurch die Reproduzierbarkeit von Versuchsergebnissen deutlich verbessert wird. Unter der Voraussetzung, daß das chemische Milieu der Elutionslösung präzise definierbar sein muß, garantiert die turbulente Durchmischung der Suspension, daß zu jedem Zeitpunkt an jedem Ort die chemische Umgebung identisch ist.

Durch die Sicherheit, pH-Wert und Redox-Potential der Lösung über den gesamten Querschnitt zu kennen, wird es möglich, einen Versuch zeitlich zu begrenzen, d. h. vor der endgültigen Gleichgewichtseinstellung kinetisch sehr stark gehemmter Reaktionen abbrechen. Die Mobilisation von Schwermetallen in einem solchen unter Ungleichgewichtsbedingungen durchgeführten Versuch ist definiert nach dem *chemischen Milieu* und der *Zeitdauer*. Im Säulenversuch dagegen herrschen erst nach endgültiger Gleichgewichtseinstellung zwischen Feststoff und Lösung die gleichen pH- und Redoxbedingungen über den gesamten Versuchskörper. Versuche unter Ungleichgewichtsbedingungen sind hier nur sehr schwer durchzuführen.

Der Schütteltest bietet mit Abstand die meisten Vorteile für die Entwicklung eines erweiterten Elutionsversuchs und wird daher hier als Versuchsgrundtyp akzeptiert:

- Das chemische Milieu der Elutionslösung (pH-Wert und Redox-Potential) kann definiert und ohne zeitliche/räumliche Abhängigkeit von physikalischen Randbedingungen eingestellt werden.
- Der Schüttelversuch liefert auch bei Ungleichgewichtszuständen in der Suspension reproduzierbare Daten.
- Die Versuchsdauer kann in einem gewissen Rahmen begrenzt werden, wenn praktische Erwägungen dies fordern.
- Schüttelversuche können - weil weniger aufwendig und rascher in der Durchführung - relativ kostengünstig gestaltet werden, was im Hinblick auf Serienversuche ein nicht zu unterschätzender Faktor ist.
- Zu deponierende Stoffe können in Verbindung mit Lysimeterversuchen überwacht werden.

2.3 Leitlinien der Versuchsentwicklung

Die wesentlichen Gesichtspunkte, an denen sich die Entwicklung des Routine-Schütteltests zur Beurteilung des Mobilisationsverhaltens von Schwermetallen orientiert, lassen sich in zwei Kategorien zusammenfassen:

- Die Ermittlung **relevanter Parameter des chemischen Milieus**, deren Variation im Schüttelversuch Aussagen über das zeitliche Verhalten des Stoffaustrags aus dem Abfallstoff ermöglicht.

Zur Abschätzung des Worst Case der Deponiegeschichte müssen unter anderem die Punkte im Variationsfeld der Mastervariablen pH-Wert und Redox-Potential ermittelt werden, die die ungünstigste Entwicklung des chemischen Milieus im Porenwasser markieren.

Daneben ist es wichtig, Faktoren, wie den Einfluß erhöhter Ionenstärke oder die Anwesenheit von Komplexbildnern im Porenwasser bewerten zu können.

- Die Beschreibung - und möglicherweise Minimierung - des Effekts der kontrollierbaren **versuchstechnischen Randbedingungen**, die Einfluß auf das Ergebnis der Elution haben.

Daten, die durch die Anwendung eines in Teilbereichen die reale Situation stark abstrahierenden Testverfahrens gewonnen werden, können nur als *methodenabhängige (operationelle)* Größen interpretiert werden, d. h. als unter diesen speziellen Bedingungen gültige Ergebnisse. Sollen diese Versuchsdaten auf reale Verhältnisse übertragen werden, muß bekannt sein, welche Auswirkungen Änderungen von Randbedingungen haben können.

Diese Untersuchungen betreffen die Zusammensetzung und Konzentration der Elutionslösung, die Temperatur, das Lösungsmittel-/Feststoffverhältnis, die verwendete Korngröße, die Dauer der Elution und die Wahl der Schüttelmethode.

3. Entwicklung des Elutions-Verfahrens

3.1 Material und Methoden

Die in dieser Untersuchung eingesetzten Materialien gliedern sich in zwei Großgruppen: **Abfallstoffe** und **Böden**.

Die **Abfallstoffe** umfassen vier Proben, die direkt der Produktion entnommen wurden (Kiesabbrand, MV-Asche, Emulsions- und Galvanikschlamm) und drei Proben, die von gut dokumentierten Altstandorten stammen (Zinkhüttenschlacke, Zinksalz, Cu-Silikatschlacke). Die direkt der Produktion entnommenen Stoffe repräsentieren Abfallmaterialien, die in Nordrhein-Westfalen in großem Maßstab anfallen und deponiert werden müssen. Die Probennahme der Abfallstoffe, für die schweres Gerät (Bagger) eingesetzt wurde, führte das Institut für Geologie der Westfälischen Berggewerkschaftskasse (jetzt: Deutsche Montantechnologie, DMT) in Bochum durch. Die Proben wurden bei 105° C in einem Ofen getrocknet und nach der Methode des Viertelns homogenisiert. Die so stabilisierten Proben wurden auf ca. 2 kg fassende Polyethylen-Beutel aufgeteilt und trocken und dunkel gelagert (BENNER, 1989).

Die Standorte für die Entnahme von **Bodenproben** wurden in Absprache mit der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW (LÖLF) ausgewählt. Es handelt sich um zwei Böden aus dem Bereich von starker geogener Hintergrund- und zusätzlicher anthropogener Belastung in den Bergbaugebieten Mechernich und Stolberg; ein weiterer Boden ist durch Klärschlammauftrag belastet (Hagen) und eine Bodenprobe entstammt einem mit Schleifschlämmen versetzten Auenboden aus Solingen. Es wurde versucht, der belasteten Probe jeweils eine Vergleichsprobe von einem räumlich nahen Standort entgegenzustellen. Alle für die Entwicklung des Rotinetests verwendeten Bodenproben wurden oberflächennah gewonnen. WEFERS (1991) bearbeitete Vertikalprofile der genannten Böden. Die Proben wurden nach den Richtlinien des Landesamts für Wasser und Abfall NRW (LWA) und der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW (LÖLF) entnommen (LWA, 1989; LÖLF, 1988).

Vor der Beprobung der beschriebenen Böden wurden im Raum Bochum und Castrop-Rauxel für Voruntersuchungen Bodenproben von Grünflächen im Stadtbereich entnommen. Diese Proben sind nicht weiter spezifiziert und werden nur in Kapitel 4.1.1.2 als Beispiel für "minderbelastete Böden" angesprochen.

In den direkt anschließenden methodischen Abschnitten werden immer wieder einzelne oder mehrere Proben mit nur knapper Beschreibung angesprochen, um den Text kurz zu halten. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Proben nach Herkunft, Schadstoffspektrum, Mineralogie und Elutionsverhalten findet sich in Kapitel 6. Die Herkunft der Abfallstoffe und Proben von Altstandorten wurde aus Datenschutzgründen weitgehend anonym behandelt.

Die Versuchsbedingungen zum Nachweis einzelner Einflußgrößen sind nicht immer gleich; der wachsende Kenntnisstand führte zu einer steten Optimierung der Elutionsbedingungen. *Alle* Versuche werden in den anschließenden Kapiteln mit einer den jeweiligen Rahmenbedingungen entsprechenden Referenz diskutiert.

Die Abfallstoffe wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma CAMBRIDGE auf morphologische Aspekte untersucht; das Gerät ist mit einem EDAX-Zusatz zum qualitativen Nachweis des Elementspektrums ausgestattet.

Königswasserauszüge zur Bestimmung des säurelöslichen Gesamtgehalts an Schwermetallen wurden nach den Vorschriften der DIN 38 414-S7 durchgeführt; die Auszüge der Abfallstoffe wurde vom Hygiene-Institut des Ruhrgebiets (Gelsenkirchen) ausgeführt, alle anderen S7-Elutionen wurden im eigenen Labor durchgeführt. Elutionen nach DIN 38 414-S4 wurden wie alle anderen Elutionsversuche nicht auf einer Überkopf-Schüttelapparatur, sondern auf einem Horizontalschüttler der Firma BÜHLER, Typ SM 25, ausgeführt, um die Ergebnisse vergleichbar zu halten.

Titrationenversuche wurden zunächst mit einer Sonderausführung eines METROHM 682 TITROPROCESSORS ausgeführt, der über eine serielle Ventilsteuerung in der Lage ist, acht Proben nacheinander zu titrieren. Dieses Gerät wurde durch die Neuentwicklung einer PC-gesteuerten Titrierstation (HÜWiCO TITRO 8) abgelöst (vergl. Kap. 3.2.1.1), die eine kontinuierliche und genaue Überwachung von acht Proben zur gleichen Zeit erlaubt. Nahezu alle in dieser Arbeit angeführten Meßdaten stützen sich auf Elutionsversuche mit diesem Gerät. Sowohl der METROHM TITROPROCESSOR 682 wie auch der HÜWiCO TITRO 8 bedienen Präzisionsbüretten des Typs METROHM 665 mit einem kleinsten Titriervolumen von 1 µL.

Von der Bergbauforschung GmbH in Essen (jetzt: Deutsche Montantechnologie, DMT) wurden mit den untersuchten Abfallstoffen zusätzlich Säulenversuche durchgeführt. Es handelt sich um invers durchströmte Laborsäulen, die mit 3,5 bis 5 kg des Materials befüllt und mit destilliertem Wasser kontinuierlich unter konstantem Druck durchströmt werden (FRIGGE, 1989B, 1990).

Alkali-Ionen wurden mit einem Atomemissions-Spektrofotometer (AES) der Firma EPPENDORF analysiert. Hochkonzentrierte Erdalkali- und Schwermetall-Kationen der Elutionslösungen wurden mit einem Atomabsorptions-Spektrofotometer (AAS) vom Typ PERKIN-ELMER 272 in der Acetylen-Luft- oder Acetylen-Lachgasflamme bestimmt. Einige der Analysen wurden mit einem Atomemissions-Spektrofotometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) vom Typ PHILIPS PU 7000 durchgeführt. Spurengehalte von

Schwermetallen wurden zunächst unter Anwendung eines Anreicherungsverfahrens von BARRENSTEIN (1984) in der Flammen-AAS bestimmt bzw. mit Hilfe eines Hydridsystems in einem elektrisch beheizten Ofen analysiert (Arsen, Selen; Quecksilber in Kaltdampftechnik). Später wurde diese Analytik aufgrund störender Matrixeinflüsse auf eine PERKIN-ELMER 7000 Graphitrohr-AAS mit einer HGA 500 Ofeneinheit verlagert.

Die Anionenanalytik wurde während des gesamten Versuchszeitraum mit einem Ionenchromatographen vom Typ DIONEX BIO LC ausgeführt. Nitrat und Nitrit wurden mit einem UV-Detektor, alle anderen Anionen mit einem Leitfähigkeitsdetektor bestimmt. Organische Inhaltsstoffe wurden vor Aufgabe der Lösung auf die Trennsäulen über ein C18-Kunstharz abgetrennt.

Der Gehalt an organisch und anorganisch gebundenem Kohlenstoff von Festproben wurde coulometrisch mit einem Coulomat 702 der Firma STRÖHLEIN bestimmt.

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Analysengeräte wurden nach Methoden der DIN 38 402 und im ANALYTIKUM (AUTORENKOLLEKTIV, 1974) beschriebenen statistischen Verfahren gesichert, die Plausibilität von Analysendaten durch Standardaddition geprüft. Zur Absicherung wurde eine Probenreihe im Labor des LWA (Abteilung 4) untersucht und mit eigenen Ergebnissen verglichen.

3.2 Methodische Ansätze zur Nachbildung des hydrochemischen Milieus

Wie in den Kapiteln 1 und 2 diskutiert, setzt die Weiterentwicklung des S4-Elutionsverfahrens bei einer experimentellen Definition der Größen des chemischen Milieus an, die entscheidenden Einfluß auf die Mobilität von umweltrelevanten anorganischen Schadstoffen haben: pH-Wert und Redox-Potential.

Bei der labortechnischen Umsetzung (Operationalisierung) dieser Parameter muß größte Sorgfalt auf die Wahl der Methode gelegt werden, um keine Scheinabhängigkeiten zu erzeugen. Im Vorgriff auf Kapitel 3.2.1.2 muß beispielsweise beachtet werden, daß die beobachtete Mobilität von Schwermetallen bei der Stabilisierung des pH-Werts mit Hilfe von pH-Pufferlösungen auch durch die komplexierenden Eigenschaften der Pufferlösung beeinflusst wird und nicht ausschließlich vom pH-Wert abhängig ist.

3.2.1 Möglichkeiten zur Kontrolle des pH-Werts

Der pH-Wert ist eine der beiden Master-Variablen, die das chemische Milieu eines (Poren-)Wassers entscheidend bestimmen. Wenn im Schüttelversuch die Mobilisierung von Schwermetallen unter einem festgelegten pH-Wert untersucht werden soll, müssen die innerhalb der Gleichgewichtseinstellung zwischen fester und gelöster Phase umgesetzten H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen während der Versuchsdurchführung aus dem System entfernt werden.

3.2.1.1 pH_{stat} -Versuch mit kontinuierlicher Endpunkt-Titration

Die Einstellung eines festgelegten pH-Werts in einer Suspension kann als kontinuierlich fortgesetzte Endpunkttitration ausgeführt werden (pH_{stat} -Versuch), bei der die starke kinetische Hemmung des Phasenübergangs fest/gelöst berücksichtigt wird.

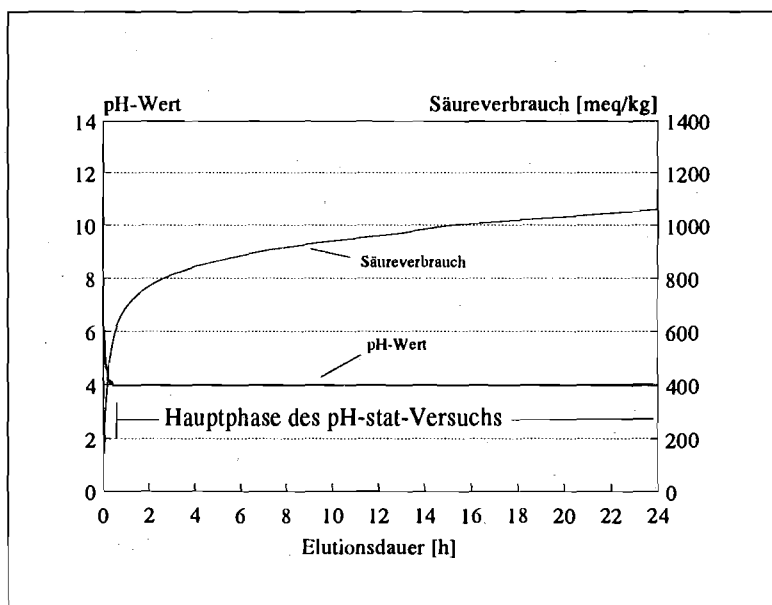
Ein pH_{stat} -Versuch in Form einer Endpunkttitration bietet gegenüber dem entsprechenden Versuch, bei dem der pH-Wert durch Zusatz eines Säure/Base-Puffersystems stabilisiert wird (vergl. Kap. 3.2.1.2), mehrere Vorteile:

- Unbekannte Feststoffe können bei nur *qualitativer* Kenntnis ihrer Säure/Basen-Charakteristik bearbeitet werden. Beim Einsatz einer pH-Pufferlösung muß der Puffer Sicherheitsreserven durch sehr hohe Konzentration haben oder aber zusätzlich in Vorversuchen ermittelt werden, wie hoch der Säure/Basen-Verbrauch des Feststoffs maximal werden kann.
- Die Ermittlung des Säure-/Basen-Verbrauchs während der Titration bietet eine Zusatzinformation, die nur bei dieser Art von Versuchsdurchführung zugänglich ist: Die Ermittlung der Pufferkapazität des Materials für Säuren bzw. Basen, eine Maßzahl für die Wahrscheinlichkeit, daß der im Versuch vorgegebene pH-Wert in der Realität erreicht wird.
- Der Einfluß des pH-Werts auf die Mobilisation von Schwermetallen aus Feststoff kann bei geeigneter Wahl des Titrators weitgehend ohne Überprägung durch Komplexierungsreaktionen mit der Puffersubstanz studiert werden.

Die Titration eines Feststoff/Lösungs-Systems umfaßt zwei Abschnitte (vergl. Abb. 4):

- Die Anfangsphase, in der sich das System maximal weit von dem gewählten pH-Wert entfernt befindet, der durch den Titrationsvorgang mit größtmöglicher Geschwindigkeit angenähert werden soll.
- Die Hauptphase, in der der pH-Wert innerhalb eines vorgegebenen Schwankungsbereichs konstant gehalten werden muß. Dieser Titrationsabschnitt nimmt den größten zeitlichen Anteil des Gesamtprozeß' ein.

Abb. 4: Abschnitte einer Suspensions-Titration: Eine rasch durchlaufene Anfangsphase, während der der Soll-pH-Wert noch nicht erreicht ist, wird von einer etwa 50-fach länger dauernden Hauptphase mit hochstabilem pH-Wert abgelöst.



Die **Anfangsphase** stellt die höchsten apparativen Anforderungen. In diesem Abschnitt muß eine sensible Regelung dafür sorgen, daß die Titrationsgeschwindigkeit der Distanz zum gewünschten pH-Wert und

der Säure-/Basen-Charakteristik des Feststoffs in jedem Punkt der Titrationskurve angepaßt wird. Durch die schleppende Umsetzung des Feststoffs ist die "momentane" Pufferkapazität des Systems gering, der Titrationsalgorithmus muß einen Kompromiß

zwischen rascher Annäherung des gewählten pH-Werts und möglichst kleinen "Überschwingern" der Regelgröße pH-Wert gewährleisten.

Die **Hauptphase** der Titration ist dagegen vergleichsweise unkritisch. Der inzwischen erreichte pH-Wert kann bei einer entsprechenden Dynamik der Dosierung auch bei geringer Pufferkapazität des Systems in engen Grenzen stabilisiert werden.

Für die Praxis ist die gleichzeitige Bearbeitung von mehreren Proben notwendig. Hierbei muß beachtet werden, daß alle Proben zu jedem Zeitpunkt des Versuchs unter der Kontrolle der pH-Regelung stehen. Bei den hier betrachteten Lösungsreaktionen ist das Gefälle geschwindigkeitsbestimmend, d. h., der Feststoff setzt sich rascher mit der Lösung um, wenn der pH-Wert durch ständige Dosierimpulse in engen Grenzen gehalten wird, als wenn in großen Zeitintervallen nachtitriert wird, der pH-Wert also zwischenzeitlich erheblich vom Sollwert abweicht.

Eine serielle Abarbeitung mehrerer Proben, wenn zum Beispiel eine Regeleinheit mit einer Dosiereinrichtung und einem Probenkarussell verwendet werden soll, ist daher ausgeschlossen; Mehrfachversuche müssen im Simultan-Verfahren kontinuierlich pH-geregelt werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

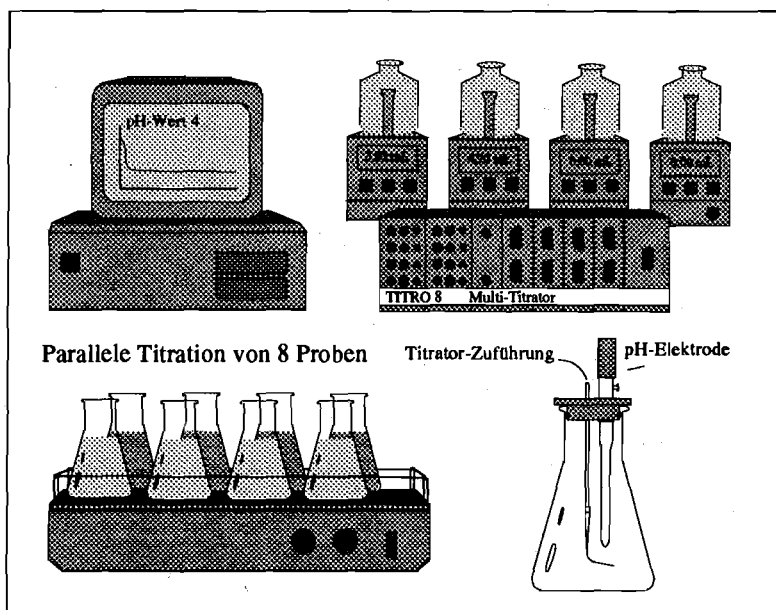


Abb. 5: Schematische Darstellung der Gerätekonfiguration für den pH_{stat} -Versuch: Eine prozessorgesteuerte Regeleinheit kontrolliert das pH-Milieu von maximal acht Versuchen und übermittelt kontinuierlich den Versuchsstatus an einen angeschlossenen PC. Die Proben werden auf einem Kreisschüttler in Bewegung gehalten.

Zur Zeit der Verfahrensentwicklung standen auf dem Markt keine Titriersysteme zur Verfügung, die den speziellen Anforderungen einer Feststofftitration

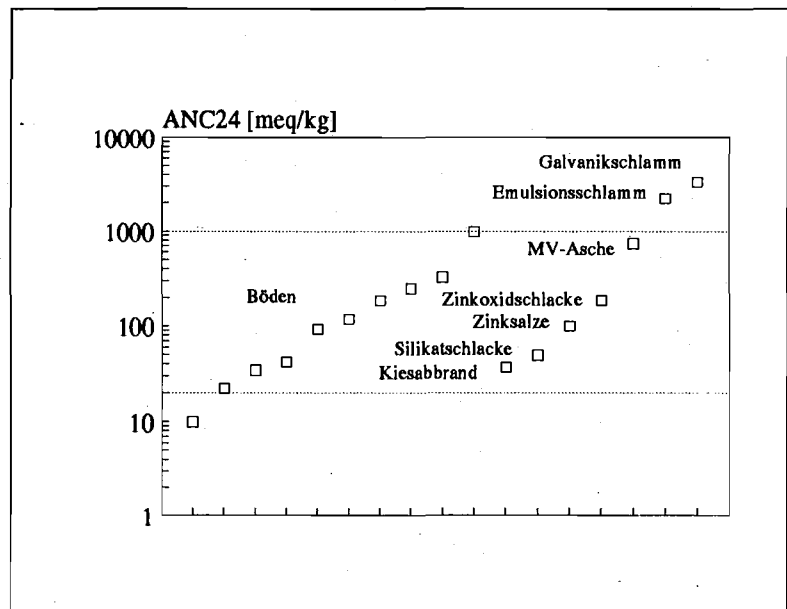
entsprachen. Kontinuierliche Titration mehrerer Proben über einen längeren Zeitraum mit einem "lernfähigen" Algorithmus gehört nicht zu Standard-Aufgabenstellungen, für die Laboratorien Titrierautomaten gewöhnlich einsetzen. Nach Vorversuchen mit einer Kombination eines gängigen Titrators mit einem Dosiergerät und einer Ventilsteuerung, mit der *seriell* acht Proben bearbeitet werden konnten, wurde die Neuentwicklung eines Geräts in Auftrag gegeben, das die formulierten Bedingungen für einen pH_{stat} -Versuch optimal erfüllt und das zwischenzeitlich als Seriengerät in den Laborbetrieb integriert wurde.

Das Titriersystem (vergl. Abb. 5) besteht aus einer Steuerungseinheit, die das pH-Milieu mit Hilfe von acht unabhängigen Dosiergeräten in acht gleichzeitig laufenden pH_{stat} -Versuchen überwacht und einen kontinuierlichen Datenstrom an den angeschlossenen Per-

sonal-Computer übermittelt. Der PC übernimmt sämtliche weiteren Verwaltungsaufgaben, speichert die Daten für die spätere Auswertung und stellt die Titrationsdaten während der laufenden Versuche graphisch dar.

Als Titratoren wurden für die saure Titration Salpetersäure p. a., für die alkalische Titration Natronlauge p. a. gewählt. Das Auswahlkriterium für die Salpetersäure ist die niedrige Komplexbildungskonstante des Nitrations mit den im Versuch interessierenden Schwermetallkationen. Da während des Versuchs in Abhängigkeit von der Säureneutralisationskapazität ANC (= Acid Neutralizing Capacity) zum Teil nicht unerhebliche Konzentrationen des Titrators in der Lösung vorhanden sind, muß darauf geachtet werden, daß Komplexreaktionen mit dem Anion keinen entscheidenden Einfluß auf die Mobilisierbarkeit der Schwermetallkationen haben. Andernfalls spiegelt das Versuchsergebnis *nicht* das pH-abhängige Lösungsverhalten wider, ein Problem, das beispielsweise auch beim Einsatz von pH-Pufferlösungen auftritt (vergl. Kap. 3.2.1.2). Das Nitrat-Anion spielt keine zentrale Rolle in Beurteilung von anthropogenen Immissionen (ohne Berücksichtigung der landwirtschaftlichen Belastung des Grundwassers mit Nitrat-Stickstoff) und wird daher analytisch nicht erfaßt. Natronlauge wurde für die alkalische Titration ausgewählt, weil NaOH in höherem Reinheitsgrad als beispielsweise KOH erhältlich ist. Reaktionen von Schwermetallanionenkomplexen, die im alkalischen Bereich die dominierende Spezies darstellen, mit Erdalkalitionen sind für die Betrachtung pH-abhängiger Gleichgewichte nicht relevant.

Abb. 6: Dynamikbereich der Titrierstation: Zwischen den punktierten Linien kann mit einer Säurestärke gearbeitet werden (2,5 mol/L). Der Bereich umfaßt Stoffe mit hoher pH-Pufferkapazität (MV-Asche, kalkreicher Boden) und Materialien mit niedriger Pufferkapazität (z. B. einen oxidischen Kiesabbrand).



Ein entscheidendes Kriterium für die praktische Durchführung einer pH_{stat} -Titration ist der dynamische Arbeitsbereich bei festgelegter Konzentration des

Titrators. Die untere Grenze wird durch die minimale Zugabemenge der Dosiereinrichtung bestimmt, die obere Grenze durch die Anforderung, die Anfangsphase der Titration in einem noch zu definierenden Intervall durchlaufen zu können und das Titrivolumen zu begrenzen, um den analytischen Fehler gering zu halten. Für einen minimalen Dosierschritt von 1 μL und einer Begrenzung der Anfangsphase auf maximal eine halbe Stunde ergibt sich bei Verwendung einer 2,5-molaren Säure ein Dynamikbereich, der mehr als eine Dekade möglicher Neutralisationskapazitäten des Feststoffs überstreicht (Abb. 6).

3.2.1.2 pH_{stat} -Versuch mit Säure-/Base-Puffersystemen

Es ist naheliegend, den hohen apparativen Aufwand einer pH_{stat} -Titration durch den Einsatz von äquimolaren Puffer-Gemischen eines korrespondierenden Säure-Base-Paares zu vermeiden. Bei Verwendung organischer Puffersysteme ist der interessierende pH-Bereich nahezu lückenlos abdeckbar. Durch Substitutionen kann der pK_s -Wert einer Verbindung zusätzlich entsprechend den Anforderungen verschoben werden; der Acetatpuffer kann beispielsweise im Feld zwischen der Essigsäure und der Trifluor-Essigsäure einen pH-Pufferbereich zwischen pH 4,75 und pH 0 überstreichen.

Der praktische Vorteil dieser Problemlösung tritt jedoch gegenüber massiven Nachteilen in den Hintergrund. Bei der Ermittlung der Mobilisierbarkeit umweltrelevanter Schadstoffe aus Festphasen müssen erhöhte Anforderungen an das verwendete pH-Puffersystem gestellt werden. Ein idealer pH-Puffer sollte minimale Komplexbildungseigenschaften besitzen, um Scheinabhängigkeiten zwischen pH-Wert und beobachteter Mobilisierung auszuschließen, die von Komplexen zwischen Schwermetall und Puffersubstanz herrühren. Die Lösung muß ausreichend hoch konzentrierbar sein, um der hohen Neutralisationskapazität vieler Feststoffe begegnen zu können. Speziell dieser Aspekt ist bei hochpuffernden Abfallstoffen kritisch: Um den pH-Puffer universell einsetzen zu können, müßte entweder vor Versuchsbeginn die Säure-/Basenneutralisationskapazität des Materials getestet und der Puffer darauf angepaßt werden, oder die Konzentration pauschal so hoch gewählt werden, daß der pH-Wert auch bei extrem puffernden Substanzen stabil bleibt.

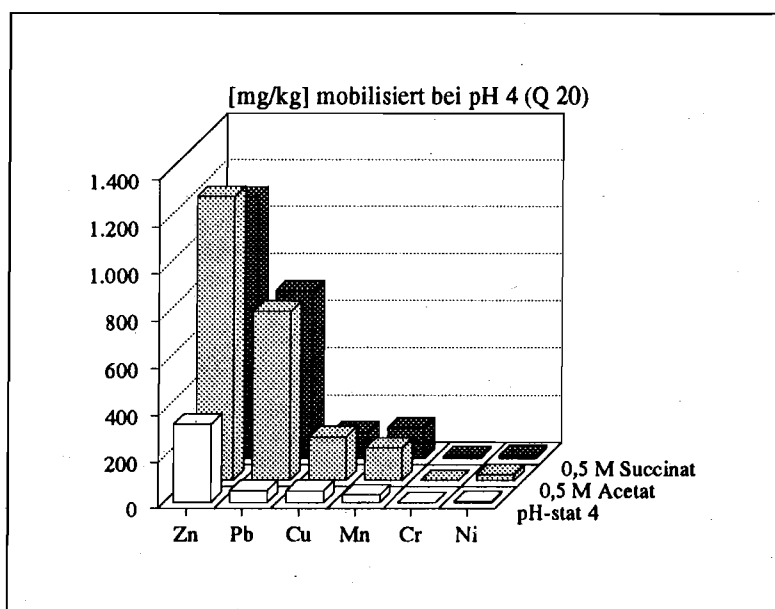
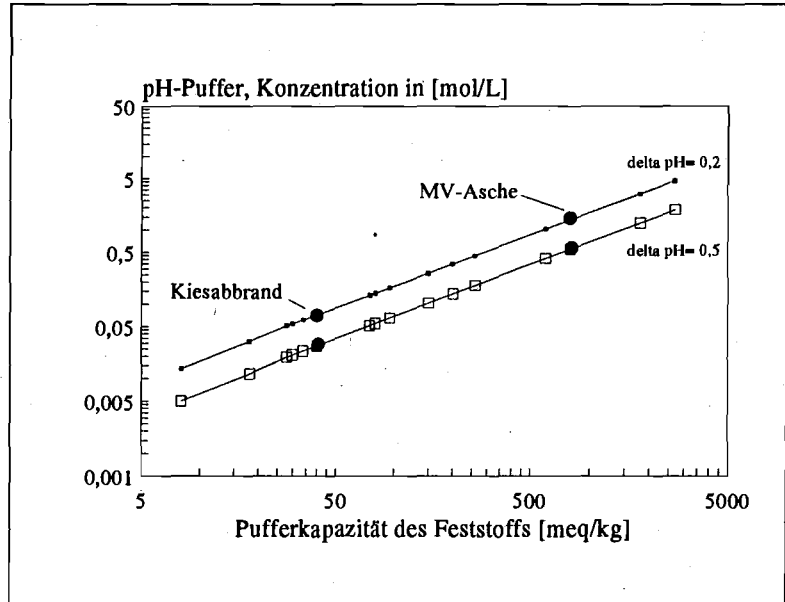


Abb. 7: Versuche zeigen, daß bei gleichem pH-Wert in einem Titrationsversuch (vordere Reihe) geringere Konzentrationen auftreten als in acetat- bzw. succinatgepufferten Systemen (Lösungs-/Feststoffverhältnis: 20, Elutionsdauer: 18 Stunden).

Reale pH-Puffersysteme entsprechen nicht annähernd den oben formulierten Bedingungen. Verbindungen mit ausgezeichneten Puffereigenschaften sind oft auch gute Komplexbildner: Die funktionellen Gruppen, die als Protonendonatoren fungieren, können bei entsprechender räumlicher Anordnung auch kationische Schwermetalle in einen Komplex einbinden. Bei der Elution einer MV-Asche (vergl. Abb. 7) wurden bei Pufferung durch hochkonzentrierte Acetat- bzw. Succinatlösungen signifikant höhere Schwermetallmobilitäten in der Lösung erreicht als bei einem Vergleichsversuch, dessen pH-Wert durch kontinuierliche Titration fixiert wurde.

Bei der Elution einer MV-Asche (vergl. Abb. 7) wurden bei Pufferung durch hochkonzentrierte Acetat- bzw. Succinatlösungen signifikant höhere Schwermetallmobilitäten in der Lösung erreicht als bei einem Vergleichsversuch, dessen pH-Wert durch kontinuierliche Titration fixiert wurde.

Abb. 8: Abfallstoffe und Böden können sehr hohe Säure/Basen-Neutralisationskapazitäten haben. Die Grafik zeigt, welche Konzentration eines Acetat-Puffers mindestens notwendig ist, um den pH-Wert 4 der Suspension innerhalb von 0,2 Einheiten (obere Reihe) oder 0,5 Einheiten (untere Linie) konstant zu halten.



Ein zweiter kritischer Faktor ist die maximale pH-Pufferkapazität der verwendeten Lösungen. Feststoffe können durch die ablaufende Gleichgewichtseinstellung

mit der Lösung große Mengen H_3O^+ -Ionen aufnehmen bzw. abgeben, die von dem eingesetzten Puffersystem über den gesamten Zeitraum des Versuchs umgesetzt werden müssen. Abbildung 8 gibt einen Überblick über die mindestens notwendige Konzentration einer Pufferlösung für die 24-stündige Elution verschiedener Böden und Abfallstoffe. Zur Elution von 100 g einer MV-Asche bei pH 4 benötigt man beispielsweise eine Acetat-Pufferlösung von etwa 1,5 mol/L; dieser Wert bietet noch keine Sicherheitsreserven. Materialien mit noch höheren Neutralisationskapazitäten - in Abb. 8 werden ein Galvanikschlamm und ein Emulsionsschlamm durch zwei Punkte oberhalb der MV-Rostasche repräsentiert - benötigen Konzentrationen des pH-Puffersystems, die zum Teil oberhalb der Löslichkeit des pH-Puffers liegen können.

Für den pH-Bereich zwischen pH 7 bis pH 3,5 wurden exemplarisch mehrere pH-Puffersysteme auf ihr Verhalten in schwermetallreichen Suspensionen untersucht:

- 0,2 M Kaliumhydrogenphthalat/Kalilauge-Puffer (pH 4),
- 0,1 M Citronensäure/Natronlauge-Puffer (pH 3,5),
- 0,5 - 1 M Ammoniumacetat/Salpetersäure-Puffer (pH 4,5, pH 7),
- 0,5 M Bernsteinsäure/Natronlauge-Puffer (pH 4),
- 0,25 - 0,5 M β -Alanin/Salpetersäure-Puffer (pH 4,5),
- 0,1 M Imidazol/Salpetersäure-Puffer (pH 7).

Die meisten dieser Puffersysteme erfüllen mindestens einen der oben angeführten Punkte nicht. MORETTI & HENKE (1986) berichten, daß die neuentwickelte "Toxicity Characteristic Leaching Procedure" (TCLP) der amerikanischen Umweltbehörde EPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986) bei Anwendung auf alkalische Flugaschen Probleme bereitet. Der verwendete 0,1-molare Acetat-Puffer, der den pH-Wert auf pH 5 halten soll, wird durch die hohe Neutralisationskapazität des Materials überlastet. Die Autoren bemängeln, daß die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Eluatn nicht gewährleistet ist (MORETTI & HENKE, 1986).

Für die Elution von hochreaktiven Böden und Abfallstoffen bei konstant gehaltenem pH-Wert sind Säure/Basen-Gemische als pH-Puffersysteme nur in Idealfällen brauchbar, eine universelle Anwendung ist aufgrund von begrenzter Pufferkapazität und den komplexierenden Eigenschaften hochkonzentrierter pH-Puffer nicht praktikabel.

3.2.2 Ansätze zur Beeinflussung des Redox-Milieus

Das Redox-Potential ist der zweite als "Mastervariable" des chemischen Milieus bezeichnete Parameter, der neben dem pH-Wert entscheidenden Einfluß auf die Mobilität zahlreicher Schwermetalle in der Lösungsphase hat.

Redox-Reaktionen ähneln in vielfacher Hinsicht Säure-Basen-Gleichgewichten. Die Einstellung von Säure-Basen-Gleichgewichten ist durch Protonenübergänge zwischen den Reaktionspartnern gekennzeichnet, bei Redox-Reaktionen werden Elektronen übertragen. In Analogie zum pH-Wert existiert die einheitslose Größe des pE-Werts, dem negativen Logarithmus der Elektronen-Aktivität in der Lösung; der pE-Wert ist über den Nernstfaktor mit dem Redoxpotential verknüpft ($pE = (F/2,3 \cdot RT) \cdot E_H$). *Niedrige* pE-Werte kennzeichnen eine *hohe* Elektronenaktivität in der Lösung, d. h. ein niedriges Redox-Potential, wie niedrige pH-Werte eine hohe Protonenaktivität und damit saure Bedingungen markieren.

Während jedoch Säure-Basen-Reaktionen relativ rasch ablaufen, unterliegen Redox-Gleichgewichte einer sehr starken kinetischen Hemmung. Das bedeutet unter anderem, daß für ein System unterschiedlich gehemmter Redox-Gleichgewichte kein einheitlicher pE-Wert angegeben werden kann. Redox-Reaktionen zwischen Komponenten der Lösung, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, werden von biologischen Systemen genutzt, die durch Katalyse Ungleichgewichtszustände mit Energiegewinn auflösen. Wenn Redox-Reaktionen natürlicher Systeme in einem Laborversuch nachgebildet werden sollen, muß dieser Einfluß berücksichtigt werden. Die einzige Möglichkeit in diesem Zusammenhang ist eine Erhöhung des Redox-Gradienten zwischen Feststoff und Lösung, da die für die einzelnen Reaktionen spezifischen Katalysatoren nicht zur Verfügung stehen.

3.2.2.1 Redox-Titration

Die versuchstechnische Realisierung des Parameters Redox-Potential ist größeren Einschränkungen unterworfen als die Einstellung definierter pH-Werte in der Lösung. Prinzipiell besteht auch hier die Möglichkeit, einen Regelkreis einzurichten, dessen Meßwert-aufnehmer (Redox-Elektrode) die Dosierung eines Elektronen-Donators bzw. -Akzeptors in die Suspension steuert. Dieser Ansatz scheitert schon daran, daß keine geeigneten Meßelektroden zur Verfügung stehen:

Die meisten Redox-Paare bilden keine reversiblen Gleichgewichte mit der Meßelektrode aus (STUMM & MORGAN, 1981), d. h., eine Redoxmessung ist nur dann zuverlässig, wenn genau die Spezies in ausreichender Aktivität in der Lösung vertreten sind, die in Reaktion mit der Elektrode treten können. Darüber hinaus stellen sich in Abhängigkeit von der Lösungs-Matrix teilweise nicht-korrespondierende Teilgleichgewichte unterschiedlicher Redox-Prozesse ein, die ein Mischpotential an der Elektrode erzeugen, das nicht das tatsächliche Redox-Potential der Lösung widerspiegelt (STUMM & MORGAN, 1981; DVWK, 1989).

3.2.2.2 Redox-Puffersysteme

Der Eingriff eines Oxidations- bzw. Reduktionsmittels in etablierte Redoxsysteme einer Lösung entspricht dem Zusatz von Basen bzw. Säuren in bestehende Säure/Basen-Gleichgewichte. Wie bei der Einstellung definierter pH-Werte ist es auch bei der Fixierung des pE-Werts erforderlich, ein *Puffersystem* aus molar äquivalenten Anteilen eines korrespondierenden Donator/Akzeptor-Paars einzusetzen.

Ein Redoxpuffer für einen niedrigen pE-Wert besteht aus einem schwachen Reduktionsmittel, dessen pK_{red} in der Nähe des gewünschten pE-Werts liegt, um maximale Pufferkapazität zu erreichen, und einem Zusatz eines starken Oxidationsmittels, das die äquimolare Verteilung der oxidierten und reduzierten Form des Reduktors einstellt.

An dieser Stelle endet die Analogie zwischen pH- und Redox-Puffern. Während Säure/Basen-Reaktionen ausschließlich durch Protonenübergänge zwischen den Reaktionspartnern gekennzeichnet sind, müssen Redoxreaktionen als gekoppelte Gleichgewichte betrachtet werden, bei denen neben dem Elektronenübergang *zusätzlich* ein Protonentransfer stattfindet. Das bedeutet, daß das Gleichgewicht des Puffersystems auch durch Säure/Basen-Reaktionen des korrespondierenden Donator/Akzeptor-Paars belastet wird. Das anorganische Redox-Puffersystem Sulfat/Sulfid ist beispielsweise im alkalischen Milieu durch Ausfällung von Metallsulfiden nicht stabil; im sauren pH-Bereich wird Sulfid durch Ausgasen von H_2S aus dem System entfernt.

Ungeeignet sind daher in jedem Fall Puffersysteme, die mit einem Phasenübergang gelöst/gasförmig zwischen dem Elektronen-Donator und -Akzeptor verbunden sind.

Das korrespondierende Donator/Akzeptor-Paar muß *reversibel* ineinander überführbar sein, um die Pufferwirkung zu gewährleisten. Hydrochinon, ein Reduktionsmittel, fällt beispielsweise in einem äquimolaren Gemisch mit seiner oxidierten Form (p-Benzochinon) schwer lösliches Chinhydron aus, das die Pufferkapazität des Systems erheblich erniedrigt (BEYER & WALTER, 1984).

Die gekoppelten Reaktionen, die zwischen Redox-Puffersystemen und der komplexen Matrix einer Elutionslösung auftreten, die mit organischen Stoffen belastet sein kann, sind nicht überschaubar und stellen den Einsatz von Puffersystemen für den zu entwickelnden Elutionsversuch in Frage.

3.2.2.3 Ungepufferter Einsatz starker Reduktions-/Oxidationsmittel

Der Zusatz eines ungepufferten Elektronen-Donators/-Akzeptors zu einer Elutionslösung kann nur als Kompromiß zwischen der Forderung nach Beeinflussung des Redoxmilieus und praktischen Möglichkeiten verstanden werden:

Ähnlich wie eine *einmalige* Zugabe einer festgelegten Säuremenge zu einem bestehenden Gleichgewicht zwischen gelöster und fester Phase keine definierte Einstellung des pH-Werts ermöglicht, ist es beim Einsatz eines Reduktions- oder Oxidationsmittels in einem fixierten Volumen nicht möglich, standardisierte Redox-Bedingungen in der Lösung zu erzeugen. Das Redoxsystem der Suspension reagiert (im Rahmen redoxtypischer kinetischer Hemmungen) auf die von außen aufgezwungene Änderung des "Elektronendrucks" und stellt neue (Un-)Gleichgewichtsverhältnisse ein, die in erster Linie eine *Funktion der Redox-Pufferkapazität der Suspension* sind.

3.2.2.3.1 Einleiten von reduzierenden/oxidierenden Gasen

Sofern möglich, sollte bei jedem Einsatz von Reagenzien darauf geachtet werden, die Verhältnisse in der Lösung nicht durch Eingriff in gekoppelte Gleichgewichte, beispielsweise durch Komplexierungsreaktionen, zu verschieben. Beim Einsatz von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln stellen atomarer Wasserstoff bzw. Sauerstoff als Elektronendonator resp. -akzeptor theoretisch eine ideale Lösung dar. In der Praxis stehen dieser Methode einige Hindernisse entgegen.

Die notwendige Aktivierungsenergie für die Dissoziation von Sauerstoffmolekülen kann nur mit unvertretbarem apparativen Aufwand bereitgestellt werden. Allerdings läßt sich das Oxidationspotential isolierter Sauerstoffatome durch Verwendung von Ozon nutzen. Die oxidative Wirkung von gelöstem Ozon beruht auf der einen Seite auf der direkten Reaktion abgespaltener Sauerstoffatome mit gelösten Komponenten und andererseits auf der Bildung von freien OH[•]-Radikalen, die zu den reaktivsten Spezies gehören, die bekannt sind (HOIGNE & BADER, 1978). Nachteilig ist die extreme Giftigkeit von Ozon, die eine routinemäßige Anwendung in einem Elutionsversuch als nicht ratsam erscheinen läßt.

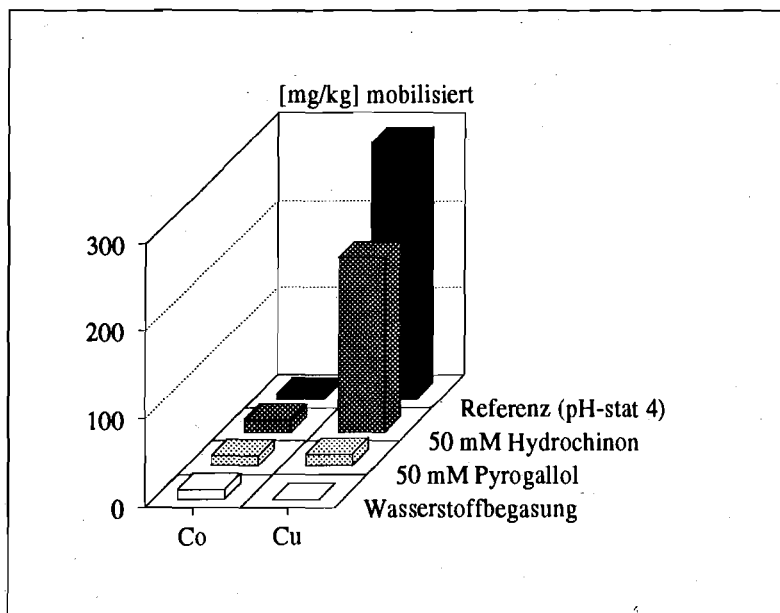


Abb. 9: Die Reduktionswirkung von naszierendem Wasserstoff ist hoch: Kupfer wird bei pH 4 in der Oxidationsstufe 1 bzw. 0 quantitativ aus der Lösung entfernt. Eine 50-mM-Lösung von Hydrochinon oder Pyrogallol (vergl. auch Kap. 3.2.2.3.2) erreicht diese Reduktionsleistung nicht (Feststoff: Cu-Silikatschlacke).

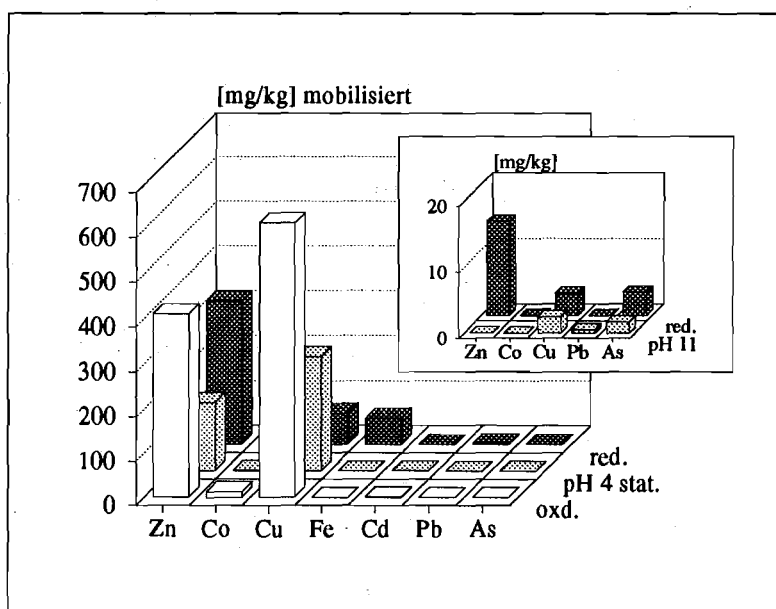
Naszierender Wasserstoff ist in der Lösung relativ einfach darzustellen und hat eine hohe Reduktionswirkung (vergl. Abb. 9). Das Wasserstoffgas wird in der

Elutionslösung über ein Platinasbestnetz geleitet und katalytisch dissoziiert. Bei den Untersuchungen der vorliegenden Studie wurden zwischen 20 und 40 L Gas pro Stunde über eine feinporige Fritte in die Elutionslösung gegeben. Vorversuche mit Fe³⁺-Lösungen unter verschiedenen pH-Werten hatten ergeben, daß ein limitierender Faktor der Reduktionsleistung die Umsetzung von gasförmigem Wasserstoff in die Lösungsphase ist; hier muß für eine große Oberfläche der Gasblasen gesorgt werden. Die Reduktionswirkung läßt außerdem mit zunehmendem pH-Wert der Lösung nach - wahrscheinlich hauptsächlich als Folge der starken Hydrolyse des Fe³⁺-Ions.

Anders als beim Einsatz oxidativer Gase treten bei der Verwendung von reduzierendem Wasserstoffgas ganz andere Probleme in den Vordergrund. Halbmetalle wie Arsen, Selen oder auch das Metall Quecksilber bilden mit Wasserstoff leichtflüchtige Hydride. Dieser

Effekt wird beispielsweise bei der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ausgenutzt; As, Se und Hg werden durch Reaktion mit Natriumborhydrid von der gelösten Matrix gasförmig separiert und in einem elektrisch beheizten Ofen atomisiert (WELZ, 1983). Während eines Elutionsversuchs durch Reaktion mit naszierendem Wasserstoff gebildete Hydride werden, wie Versuche gezeigt haben, unter allen pH-Bedingungen zu mindestens 75% gestrippt und sind damit dem analytischen Nachweis nicht mehr uneingeschränkt zugänglich. Quecksilber wird bereits in Gegenwart von Platinasbest (dem Katalysator) quantitativ aus der Lösung entfernt. Diese Zusammenhänge gelten sowohl für Lösungen, die ausschließlich die drei Elemente (im Versuch mit je 0,025 mg/L) enthalten, wie auch in Gegenwart einer reduzierbaren Matrix (1 mmol/L FeCl_3 , entsprechend 55 mg/L Fe^{3+}).

Abb. 10: Der Nachweis von Einflüssen reduzierender Bedingungen auf das Mobilisationsverhalten von Schwermetallen mittels naszierenden Wasserstoffs wird durch Scheinabhängigkeiten überprüft: Bei der Elution einer Cu-Silikatschlacke unter reduzierenden Bedingungen (hintere Reihe) wird Zink sowohl im sauren wie auch alkalischen Milieu (kleines Bild) durch Einleiten von Wasserstoffgas gegenüber der Referenzprobe überproportional freigesetzt.



Bei der Beurteilung des gesamten Mobilisationsverhaltens (vergl. Abb. 10) fällt auf, daß das Element Zink bei Einleitung von Wasserstoffgas in die Elutionslösung sowohl im sauren Milieu wie auch unter alkalischen Versuchsbedingungen (kleines Bild in Abb. 10) gegenüber der Referenzprobe (Bezeichnung "pH 4" bzw. "pH 11" in Abb. 10) deutlich stärker mobilisiert wird. Zink kann in zwei Oxidationsstufen auftreten, in zweiwertiger sowie in metallischer Form. Die in der wässrigen Lösung mobile zweiwertige Oxidationsstufe kann durch Reduktion nur in die immobile metallische Form der Oxidationsstufe 0 überführt werden. Die überproportionale Mobilisierung von Zink im reduzierenden Milieu stellt also eine Scheinabhängigkeit dar, die die Aussagemöglichkeiten des Elutionsversuchs über den Einfluß reduzierender Bedingungen auf das Mobilisationsverhalten der untersuchten Schadstoffe in Frage stellt.

Die Versuche zur Beurteilung redoxabhängigen Verhaltens von Schwermetallen im pH_{stat} -Versuch wurden an sieben verschiedenen Abfallstoffen in jeweils vier Parallelproben durchgeführt (vergl. auch OBERMANN & CREMER, 1990). Auch bei den anderen Proben war bei Einleitung von Wasserstoff in die Elutionslösung zu beobachten, daß einzelne Elemente speziell unter alkalischen Versuchsbedingungen überproportional freigesetzt

wurden. Bei einigen Stoffen konnte zusätzlich festgestellt werden, daß Kupfer unter den eingestellten reduzierenden Bedingungen entweder in gleichen oder sogar in erhöhten Konzentrationen in der Elutionslösung vertreten war.

Wie in einem späteren Kapitel (Kap. 3.3.2.2) erläutert wird, laufen pH_{stat} -Versuche unter Ungleichgewichtsbedingungen ab, werden also vor Erreichen eines Gleichgewichtszustands zwischen Fest- und Lösungsphase abgebrochen (zeitliche Limitierung des Versuchs auf 24 Stunden). Bei weiterer Elution werden bei vielen Feststoffen auch nach 120 Stunden steigende Freisetzungen für einige Elemente beobachtet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Einleitung von Wasserstoff nicht nur Einfluß auf das chemische Milieu nimmt, sondern außerdem die Reaktionsrate nicht redoxabhängiger Lösungen ändert; denkbar wären in diesem Zusammenhang nicht weiter spezifizierte Oberflächeneffekte.

Andere Einflüsse, wie beispielsweise eine Komplexbildung mit dem Reduktionsmittel, wie sie beim Einsatz von im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Reagenzien möglich sind, können ausgeschlossen werden. Erhöhungen der Ionenstärke, die durch verstärkte Titratorzugabe während eines Versuchs unter Wasserstoffbegasung zu erwarten sind, haben keinen entscheidenden Einfluß auf die Mobilisierung von Schwermetallen (vergl. Kap. 3.3.2.3) aus der Festphase, wenn für den Versuch Ungleichgewichtsbedingungen maßgebend sind.

3.2.2.3.2 Verwendung von gelösten Reduktions-/Oxidationsmitteln

Verschieden konzentrierte Lösungen von Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxibenzol) und Hydrochinon (1,4-Dihydroxibenzol) als **Reduktionsmittel**, sowie Wasserstoffperoxid und Kaliumperoxodisulfat als **Oxidationsmittel** wurden in Vorversuchen an einer silikatischen Kupferschlacke untersucht, aus der im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 Kupfer und andere Schwermetalle freigesetzt werden können.

Die Elutionsversuche (vergl. Abb. 11) zeigen, daß Kupfer gegenüber der Referenzprobe (pH_{stat} -Versuch bei pH 4) in einer Pyrogallollösung in Konzentrationen zwischen 10-50 mmol/L um etwa drei Viertel als Cu^{+1} oder Cu^0 in der Festphase fixiert wird; Hydrochinon erreicht wesentlich geringere Reduktionswirkungen.

Anhand von Kupfer kann man zweifelsfrei Aussagen über die Wirkung von Reduktionsmitteln treffen: Während bei der Mobilisation von Arsen (kleines Bild in Abb. 11) die Wirkung von Reduktion und Komplexbildung durch das unterschiedlich konzentrierte Reduktionsmittel nicht zu trennen sind, ist die Reduktion von Cu^{+2} zu $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$ ein Prozeß, der zur Konzentrationserhöhung durch Komplexbildung mit dem Reduktionsmittel *gegenläufig* ist (vergl. auch Kap. 3.3.2.4). Bei beiden Reduktionsmitteln - Hydrochinon und Pyrogallol - ist ein wenig signifikanter Trend zu erhöhter Reduktionsleistung bei höheren Konzentrationen festzustellen. Die Ergebnisse sind durch jeweils zwei Parallelversuche gesichert.

Elutionsversuche an der Zn/Cu-Silikatschlacke mit Oxidationsmitteln in den Konzentrationen 10, 25 und 50 mmol/L ergaben folgende Ergebnisse (zwei Parallelversuche): Bei den Elementen Kupfer, Cadmium und Selen konnte ein schwacher Trend zu erhöhter Mobilität bei zunehmender Konzentration von Wasserstoffperoxid bzw. Kaliumperoxodisulfat nachgewiesen werden (ohne Abbildung), bei Cobalt und Arsen war der Trend im Vergleich zwischen den beiden Reagenzien *gegenläufig*. Arsen wurde bei Kon-

zentrationserhöhung von Wasserstoffperoxid stärker freigesetzt, bei höheren Konzentrationen von Kaliumperoxodisulfat stärker immobilisiert. Hier wird deutlich, daß es sich bei den beobachteten Abhängigkeiten nicht um Reaktionen des Feststoffs auf die Oxidationswirkung der eingesetzten Reagenzien handelt.

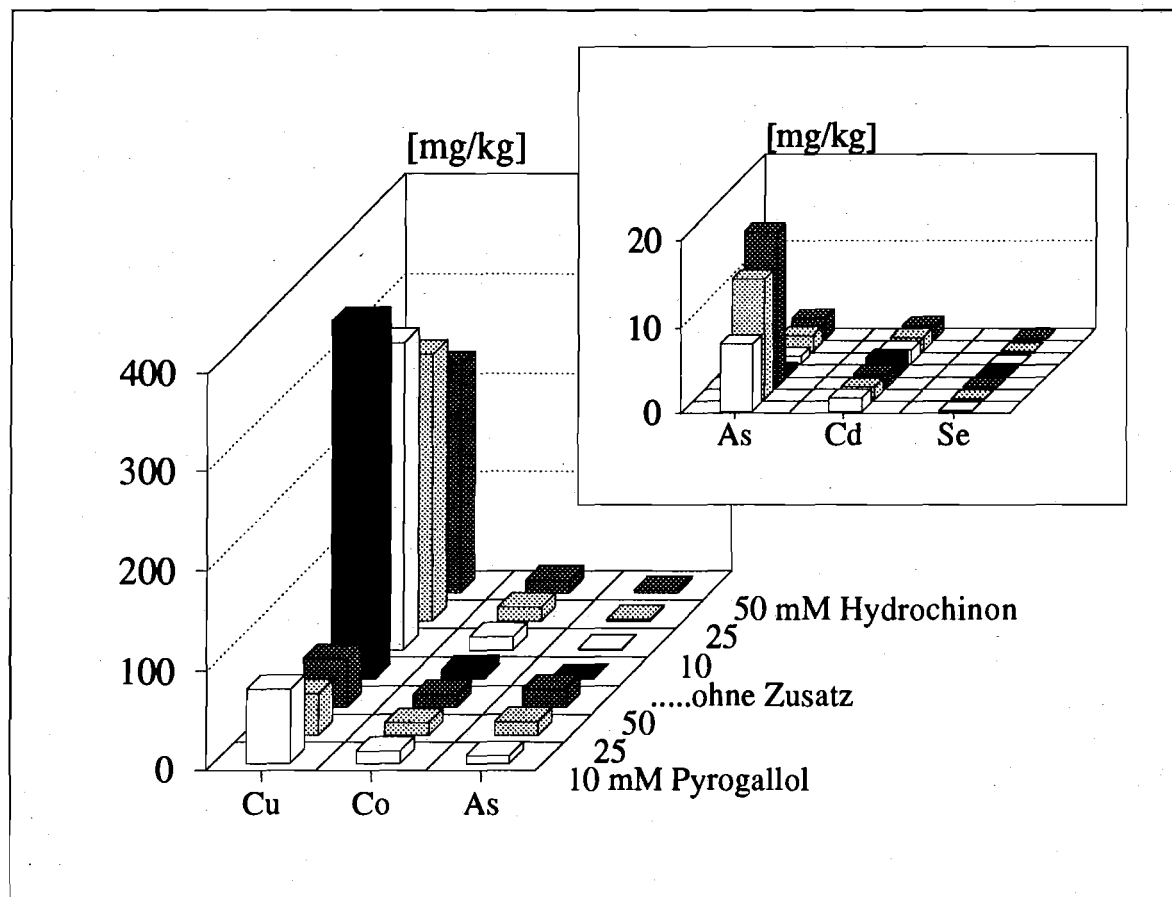


Abb. 11: Reduzierende Wirkung unterschiedlicher Konzentrationen von Pyrogallol (vorne) und Hydrochinon (hinten) am Beispiel von Kupfer, das durch die Reduktion in der ein- bzw. nullwertigen Oxidationsstufe aus der Lösung gefällt wird ($pH_{\text{stat}} 4$).

Zur weiteren Diskussion dieser Vorversuche wurden sieben Abfallstoffe jeweils in Doppelversuchen mit 0,01 M Pyrogallol (reduzierende Bedingungen) bzw. 0,01 M Wasserstoffperoxid versetzt. Die Elutionsversuche wurden sowohl im alkalischen Milieu bei pH 11 wie auch im sauren Milieu bei pH 4 über 24 Stunden ausgeführt. Während der alkalischen Elutionen wurde die Lösung ständig mit Inertgas durchströmt, um die Oxidation des Reduktionsmittels durch atmosphärischen Sauerstoff zu unterbinden. Für alle Elutionsergebnisse steht zum Vergleich ein Referenzversuch zur Verfügung, der ohne Zusatz weiterer Reagenzien ausschließlich unter pH-Kontrolle ablief.

Für die bereits beschriebene Kupfersilikatschlacke läßt sich nachweisen (vergl. Abb. 12), daß Kupfer im reduzierenden Milieu bei pH 4 erwartungsgemäß teilweise in der Festphase fixiert wird, im oxidierenden Milieu die gleiche Mobilität wie in der Referenzprobe (mittlere Reihe) erreicht. Auffällig ist dagegen, daß Eisen sowohl unter reduzierenden wie

auch oxidierenden Bedingungen eine wesentlich höhere Mobilisierung aus der Festphase erfährt wie im Vergleichsversuch. Für Eisen wäre eher eine hohe Mobilität im reduzierenden Milieu (Fe^{2+}) und eine Lösungsbegrenzung im oxidierenden Milieu durch Hydrolyse der Fe^{3+} -Ionen zu erwarten gewesen. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei Zink. Bereits im vorangegangenen Kapitel waren vergleichbare Effekte, die bei Wasserstoffbegasung des Systems über das Mobilisationsverhalten des Elements Zink festgestellt werden konnten, als Beeinflussung der Reaktionskinetik beschrieben worden (vergl. auch Abb. 10).

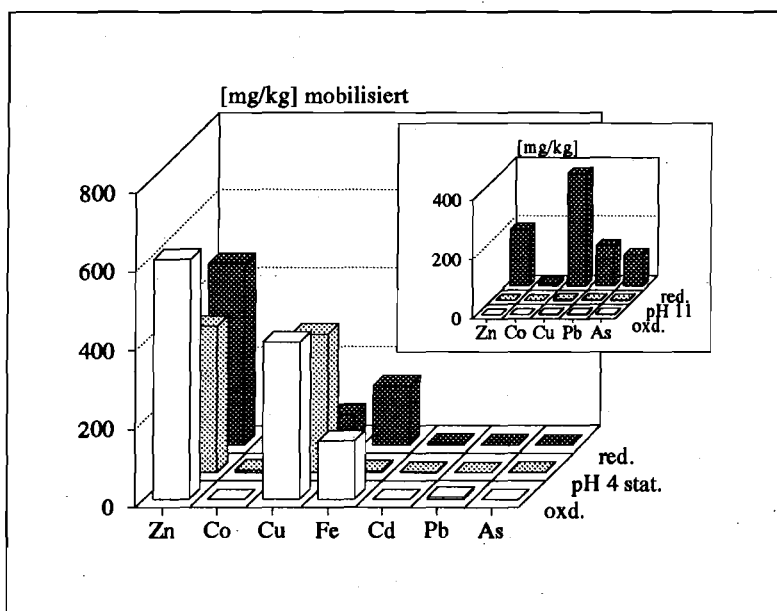


Abb. 12: Wirkung von Reduktionsmitteln (0,01 M Pyrogallol) und Oxidationsmitteln (0,01 M Wasserstoffperoxid) im pH_{stat} -Versuch mit einer Kupfer-Silikat-schlacke: Die bereits in anderen Versuchen (vergl. Abb. 10) aufgetretenen Scheinabhängigkeiten, nicht-redoxabhängige Mobilisationserhöhung bei einigen Elementen, werden durch die gute Komplexbildungswirkung von Pyrogallol im alkalischen Milieu noch verschärft.

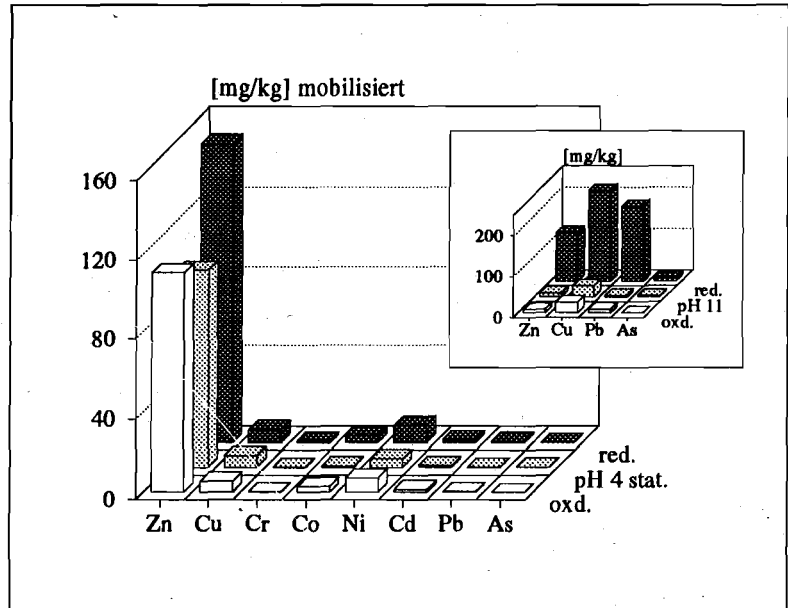
Unter alkalischen Versuchsbedingungen ver-

stärken sich die Diskrepanzen um ein Vielfaches (kleines Bild in Abb. 12): Hier werden alle dargestellten Elemente in der Pyrogallol-Lösung in Konzentrationen freigesetzt, die nicht in Zusammenhang mit der Reduktionswirkung des Reagenzes stehen können. Speziell Kupfer wird in Anteilen freigesetzt, die seiner Mobilisation im sauren Milieu entsprechen, obwohl dieses Element unter reduzierenden Bedingungen als Cu^{+1} oder Cu^0 immobilisiert werden sollte.

Die bereits in den Vorversuchen und den Beobachtungen beim Einsatz gasförmiger Reduktionsmittel festgestellten Scheinabhängigkeiten werden hier um einen Punkt erweitert: Zu der nicht weiter untersuchten Erhöhung der Lösungsrate nicht-redoxabhängiger Reaktionen kommt beim Einsatz von organischen Reduktions- oder Oxidationsmitteln eine starke Überprägung des ursprünglich als redoxpotential-abhängig definierten Mobilisationsmusters durch Komplexbildungsreaktionen mit dem eingesetzten Reagenz. Die ebenfalls untersuchten sechs weiteren Abfallstoffe zeigen ähnliche Zusammenhänge auf: Speziell Eisen und Zink werden unter dem Einfluß von Mechanismen verstärkt freigesetzt, die nicht aus den Reduktions-/Oxidationswirkungen der eingesetzten Reagenzien abzuleiten sind. Die Aussagekraft derartiger Versuche ist damit in Frage gestellt.

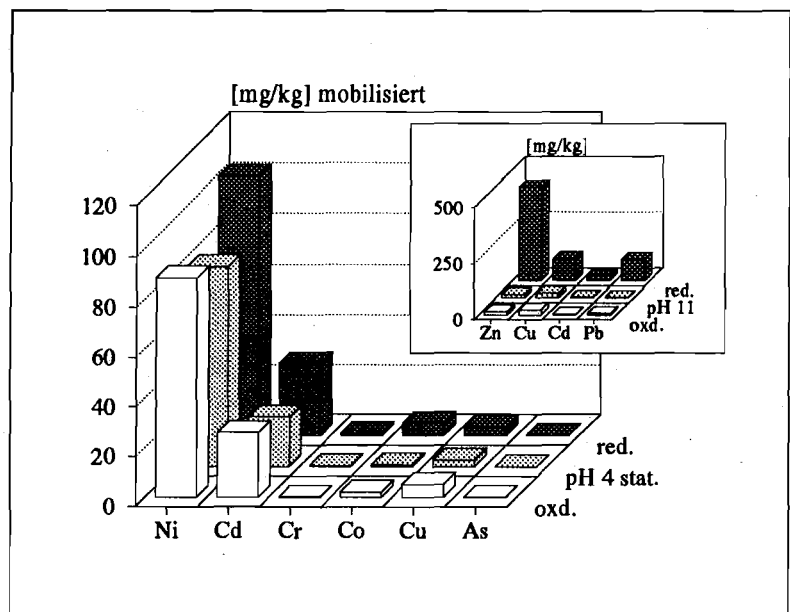
Auswirkungen Redoxpotential-beeinflussender Reagenzien im Schüttelversuch wurden auch an vier unterschiedlich mit Schwermetallen belasteten Böden untersucht. Die Proben wurden in Doppelversuchen jeweils im alkalischen und sauren Milieu mit Zusätzen von 0,01 M Pyrogallol bzw. 0,01 M Wasserstoffperoxid eluiert.

Abb. 13: Die reduzierende Wirkung von Pyrogallol (hintere Reihe) wird bei diesem durch Schleifschlämme belasteten Oberboden nicht deutlich: Cu^{2+} wird offensichtlich im reduzierenden Milieu nicht immobilisiert, unter alkalischen Bedingungen (kleines Bild) zusammen mit anderen Elementen durch die komplexierende Wirkung des Pyrogallols sogar noch verstärkt freigesetzt.



Ein mit metallischen Schleifschlamm belasteter Oberboden aus dem Raum Solingen zeigt unter sauren Elutionsbedingungen wenig Reaktion auf die Änderung des Redoxpotentials in der Lösung (vergl. Abb. 13): Das redoxsensitive Element Kupfer wird unter den Standardbedingungen des pH_{stat} -Versuchs in den gleichen Anteilen freigesetzt, wie unter Zusatz von Pyrogallol oder Wasserstoffperoxid. Zink erfährt eine deutliche Mobilisationssteigerung in Gegenwart von Pyrogallol. Im alkalischen Milieu ist (kleines Bild in Abb. 13), wie bereits bei den Abfallproben beschrieben, eine überproportionale Mobilisierung der dargestellten Schwermetalle unter Zusatz des Reduktionsmittels nachweisbar, die nicht auf die Reduktionswirkung zurückzuführen ist.

Abb. 14: Klärschlammbelasteter Boden aus Hagen: Eine Änderung des Mobilisationsverhaltens von Schwermetallen unter verändertem Redox-Potential ist nicht nachweisbar. Speziell Pyrogallol (hintere Reihe) erhöht die Freisetzung von Schwermetallen durch ungewollte Komplexbildung.



Auch ein klärschlammbelasteter Oberboden aus dem Raum Hagen-Vorhalle reagiert indifferent auf die Variation des Redox-Potentials in der Elutionslösung (vergl. Abb. 14): Entschei-

denden Einfluß auf die Mobilisierung der Schwermetalle nimmt offensichtlich nur die komplexierende Wirkung von Pyrogallol, die zu einer verstärkten Freisetzung von Schadstoffen besonders unter alkalischen Elutionsbedingungen führt.

Auswirkungen oxidierender Lösungsbedingungen konnten nur in den beiden Proben von bergbaulich beeinflussten Standorten (Mechernich, Stolberg) im *sauren* Milieu nachgewiesen werden (ohne Abbildung). Hier wurden Blei, Zink (ohne Abb.), Kupfer und Cadmium (Mechernich) bzw. Cobalt und Nickel (Stolberg) verstärkt freigesetzt. Bereits die Diskussion der Ergebnisse von Elutionsversuchen mit Abfallstoffen hat die Wirkung der Oxidations- bzw. Reduktionsmittel in Frage gestellt. Unter diesen Gesichtspunkten ist es nicht zulässig, erhöhte Freisetzungen von Schwermetallen unter dem Einfluß von Wasserstoffperoxid beispielsweise der Oxidation von Huminstoffen zuzuschreiben, die unter anderem Träger der Schwermetallbelastung in Böden sein können. Die Böden aus dem Raum Stolberg und Mechernich sind im Vergleich zu den anderen beiden Standorten außerdem relativ humusarm.

Für die vorliegende Fragestellung können Elutionsversuche unter Zusatz von gelösten Oxidations- oder Reduktionsmitteln aufgrund mangelnder Interpretierbarkeit der Ergebnisse nicht empfohlen werden. Nicht-redoxspezifische Eingriffe in die Lösungskinetik (z. B. bei Wasserstoffperoxid und Pyrogallol) eines unter Ungleichgewichtsbedingungen ablaufenden Versuchs (zeitliche Begrenzung auf 24 Stunden) oder Löslichkeitserhöhungen durch starke Komplexbildung (z. B. bei Einsatz von Pyrogallol) verhindern eine sachgerechte Interpretation der Versuchsergebnisse.

3.2.3 Der Stellenwert von pH-Wert und Redoxpotential im Elutionsversuch

Anhand von pH_{stat} -Versuchen läßt sich im Vergleich mit den Ergebnissen des S4-Tests belegen, daß bei der Verschiebung des pH-Werts im Sickerwasser der Deponie bei Abfällen veränderte Schadstoffmobilisationen zu erwarten sind. Auch bei der Untersuchung von Bodenmaterial von belasteten Standorten konnte nachgewiesen werden, daß der Einfluß des pH-Werts dominant ist.

Aus einer MV-Rostasche (vergl. Abb. 15) werden im sauren Milieu (pH 4) unter anderem Kupfer, Blei und Nickel mobilisiert. Unter alkalischen Versuchsbedingungen (pH 11), die vor allen Dingen bei Suspensionen mit frischen Rostaschen zu erwarten sind, gehen nach den Versuchsergebnissen dieser Studie hauptsächlich Kupfer und untergeordnet Blei in Lösung. Speziell bei Anwesenheit organischer Komplexbildner sind bei Abfallstoffen auch hohe Mobilisationsraten im alkalischen Milieu zu erwarten. Diese Probe steht beispielhaft für sieben umfassend untersuchte Abfallstoffe, die in Mehrfachversuchen mit bis zu drei gleichzeitig ausgeführten Einzeltitrationen eluiert wurden. Die Elutionsergebnisse der Proben sind im Detail in Kapitel 6 beschrieben.

Die Ergebnisse für eine Bodenprobe aus dem Blei/Zink-Abbauggebiet bei Mechernich (vergl. Abb. 16) beschreiben typisches Verhalten von Bodenproben im pH_{stat} -Versuch: Die Erniedrigung des pH-Werts von pH 6 im S4-Versuch auf pH 4 setzt Schwermetalle verstärkt in Lösung. Alkalische Bedingungen erhöhen den Lösungsgehalt dieser Probe sehr stark. Weiteren untersuchten Proben (insgesamt wurden acht belastete und unbelastete Bodenproben in Doppelversuchen eluiert) war das Merkmal der hohen Freisetzungsrates für

Schwermetalle unter den Bedingungen der alkalischen Elution gemeinsam. In den meisten Fällen wurden allerdings unter niedrigen pH-Werten größere Anteile der vorhandenen Schwermetalle mobilisiert als im alkalischen Milieu.

Abb. 15: pH-abhängiges Mobilisationsverhalten einer MV-Asche: Die meisten Schwermetalle werden bevorzugt im sauren Milieu mobilisiert - Kupfer, (Blei), Arsen und Selen sind dagegen auch unter alkalischen Bedingungen mobil.

Von der Variation des Redox-Potentials in der Elutionslösung werden dagegen nur wenige Elemente in ihrer Mobilität beeinflusst. Nachweislich sind in den bisher untersuchten Abfallstoffen und Oberböden nur Eisen, Kupfer und (aufgrund der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Nebeneffekte unter Vorbehalt:) Chrom betroffen. Die sieben Abfallstoffe wurden mit vier bzw. zwei Parallelproben unter Einsatz verschiedener Oxidations- und Reduktionsmittel (vergl. die vorangegangenen Kapitel), die vier belasteten Böden mit 0,01 M Wasserstoffperoxid und 0,01 M Pyrogallol in Zweifachbestimmungen untersucht.

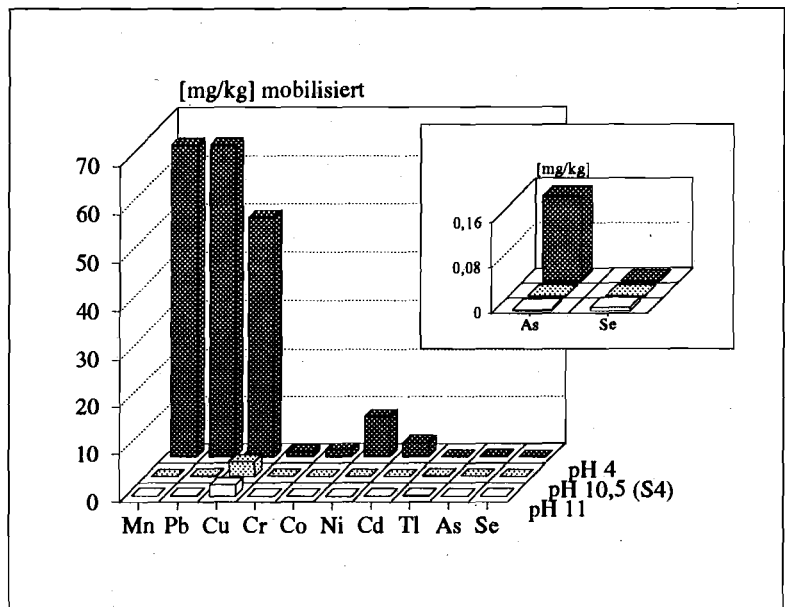
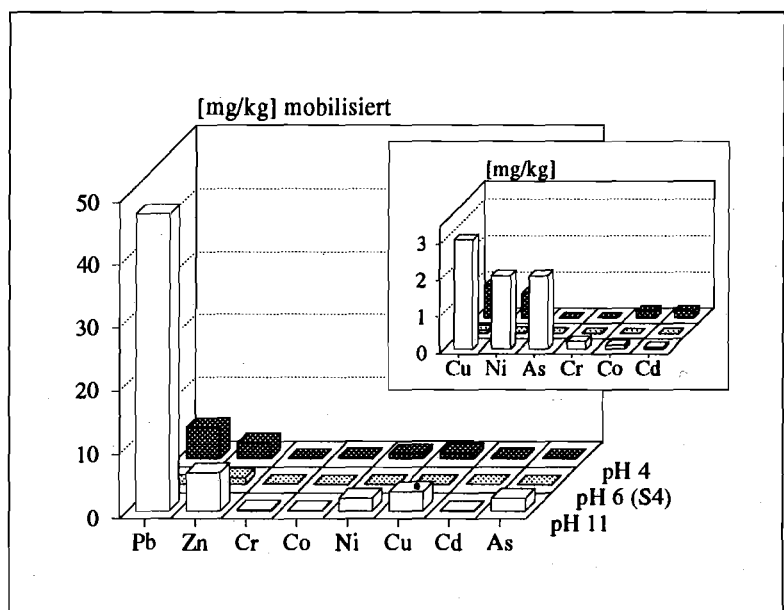


Abb. 16: Oberbodenprobe einer Ackerfläche im Bergbaugbiet Mechernich: Wie für alle untersuchten Böden typisch, werden Schwermetalle nicht nur bei Erniedrigung des pH-Werts verstärkt freigesetzt, sondern auch im alkalischen Milieu. Bei dieser Probe überwiegt die Freisetzung bei alkalischen pH-Werten sogar die Mobilisation im sauren Milieu.

Bei der MV-Rostasche werden die Zusammenhänge für Eisen und Kupfer im sauren Milieu deutlich (vergl. Abb. 17): Eisen wird unter reduzierenden Bedingungen (Begasung mit H_2 -Gas) verstärkt freigesetzt, während



unter reduzierenden Bedingungen (Begasung mit H_2 -Gas) verstärkt freigesetzt, während

Kupfer offensichtlich als Cu^{+1} oder Cu^0 in der Festphase fixiert wird. Bei den Bodenproben (Abb. 13) ließ sich in keinem Fall die reduzierende Wirkung von Pyrogallol anhand der Kupferkonzentrationen im Eluat nachweisen. Auch der Zusatz von Wasserstoffperoxid zu der Elutionslösung änderte das Mobilisierungsmuster nicht signifikant.

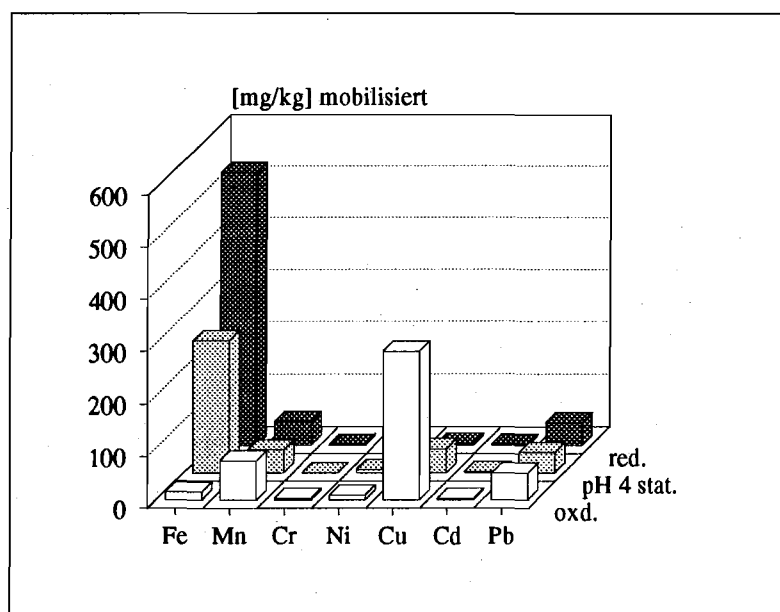


Abb. 17: Eisen wird unter reduzierenden Bedingungen in zweiwertiger Form freigesetzt, Kupfer dagegen als Cu^{+1} oder Cu^0 immobilisiert wird. Reduzierende Bedingungen wurden in diesem Versuch durch Begasung mit 40 L/h Wasserstoffgas erreicht (katalysiert an Platinasbest), oxidierende Bedingungen durch einmalige Zugabe von 0,8 M Wasserstoffperoxid.

Aus den Versuchsreihen wird deutlich, daß unter den experimentellen Bedingungen des Schütteltests der pH-Wert gegenüber

dem Redoxpotential für die Mobilisation von Schwermetallen einen weitaus größeren Stellenwert hat. Diese Aussage ist nicht ohne weiteres auf natürliche Systeme übertragbar - hier haben Änderungen des Redox-Potentials großen Einfluß auf die Freisetzung von Schwermetallen (HERMS, 1982; HERMS & BRÜMMER, 1979A,B; NEUMANN-MAHLKAU, 1985; CALMANO, 1989). Schwermetalle liegen in den komplexen natürlichen Feststoff-Systemen selten als diskrete Festphasen vor, sondern werden in redoxempfindliche Hydroxid-Mineralen oder beispielsweise auch -Sulfide eingebaut. Bei Änderung des Redoxpotentials können diese Metalle wieder in die Lösungsphase freigesetzt werden. CALMANO (1989) und SALOMONS & FÖRSTNER (1984) betonen den Vorrang des pH-Werts gegenüber dem Redoxpotential bei der Freisetzung von Schwermetallen aus Festphasen.

3.2.4 Auswahl der Worst-Case-pH-Werte

Von den zwei zur Diskussion stehenden Ansätzen zur Fixierung des pH-Werts in einer Elutionslösung - Pufferung und Titration - ist aus Gründen höherer Flexibilität nur die pH_{stat} -Titration einsetzbar (vergl. Kap. 3.2.1.1). Diese Lösung bietet genügend Spielraum, um auch Feststoffe mit nicht voraussehbar hohem Säure/Basen-Neutralisationsvermögen untersuchen zu können, ohne durch begrenzte Pufferkapazität und/oder gekoppelte Reaktionen (Fällungsreaktionen des pH-Puffers mit Inhaltsstoffen des Festmaterials oder Komplexierung von Schwermetallen) in der Versuchsdurchführung limitiert zu sein. Durch die Verwendung von Salpetersäure bzw. Natronlauge ist die Einstellung des Parameters pH-Wert sichergestellt, die eine Beeinflussung der Versuchsergeb-

nisse durch unerwünschte Prozesse, zum Beispiel die bereits angeführte Komplexierung, minimiert. Zusätzlich bietet diese Methode den entscheidenden Vorteil, daß der Ladungsumsatz der Säure/Basen-Reaktionen direkt protokolliert werden kann und als weitere Information über den Feststoff zur Verfügung steht.

Die methodisch wesentlich schwieriger zu beherrschende Einstellung des Redox-Milieus wurde nach den weitgehend negativen Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel nicht weiter verfolgt. Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß selbst unter optimalen Bedingungen - Einsatz von nicht-komplexierenden Reagenzien wie Wasserstoff und Wasserstoffperoxid - nicht auszuschließen ist, daß die Versuchsergebnisse durch nicht-redoxspezifische Effekte überprägt werden, die die Interpretation schwierig bis unmöglich machen.

Einflüsse des pH-Werts auf die Änderung der Freisetzungsrates lassen sich für alle mobilisierbaren Schwermetalle nachweisen - Änderungen der Mobilisierbarkeit unter der Einwirkung variabler Redoxpotentiale sind im Schütteltest nur bei wenigen Elementen erkennbar.

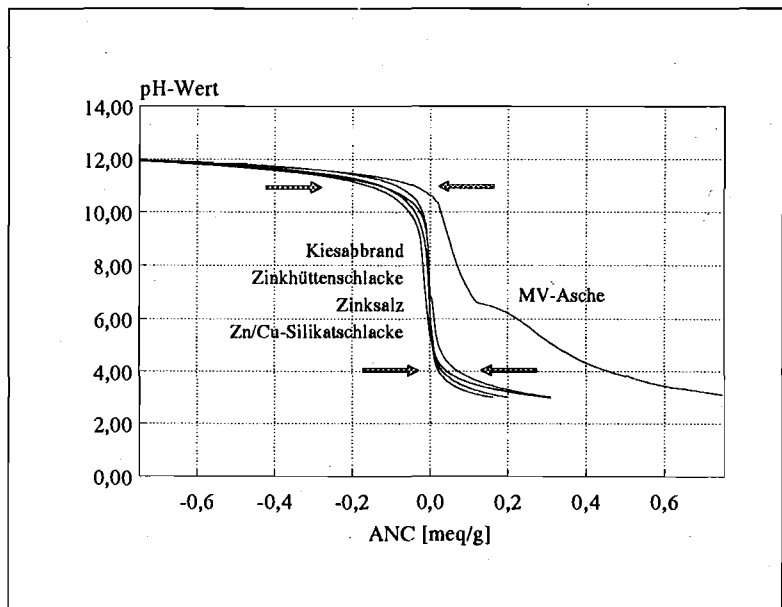
Das Elutionsverfahren wurde daher ausschließlich als pH_{stat} -Versuch konzipiert. Der pH-Wert der Lösung ist eindeutig und unabhängig von den Materialeigenschaften des untersuchten Feststoffs definierbar.

Abb. 18: Typische pH-Pufferkurven für industrielle und kommunale Abfallstoffe. Das Neutralisationsvermögen im Bereich zwischen pH 4 und pH 11 unterscheidet sich erheblich von der Pufferkapazität im stärker sauren bzw. stärker alkalischen Milieu.

Ein Vergleich von pH-Pufferkurven verschiedener Abfallstoffe ergibt folgendes Bild (vergl. Abb. 18): Feststoffe mit niedriger Säure- und Basenkapazität, bei denen die Gefahr, daß sich der pH-Wert im Poren-

wasser zeitlich verändern kann, sehr hoch ist, haben in etwa parallel laufende Kurvenzüge der pH-Pufferkapazität. Die Abknickpunkte von niedrigem zu hohem Puffervermögen sind bei pH 4 im sauren Bereich und pH 11 im Alkalischen angesiedelt. Innerhalb des steilen Kurvenverlaufs der Pufferkurve sind Änderungen des pH-Werts in der Lösung wesentlich wahrscheinlicher als in den flachen Ästen der Kurve. Das bedeutet, daß nur der Bereich zwischen den Eckpunkten pH 4 und pH 11 für die Betrachtung des Worst-Case-Milieus relevant sein kann.

pH-Werte zwischen pH 4 und pH 11 gehören zu dem bekannten Spektrum von pH-Werten in Industrie-Deponien (BECKERATH, 1985; EHRIG, 1985, 1989; FICHTEL & BECK, 1984; ATV, 1988). Auch eine Hausmülldeponie erreicht durch rasch ablaufende Umsetzungspro-



zesse bereits nach wenigen Jahren pH-Werte zwischen pH 5 und pH 4 im Sickerwasser (SCHOER & FÖRSTNER, 1987). Obwohl Deponien hauptsächlich unter dem Einfluß von Niederschlagswässern mit niedrigem pH-Wert stehen, ist nicht auszuschließen, daß Abfallstoffe - zum Beispiel auf Mischdeponien - mit Sickerwässern in Kontakt kommen, die einen stark alkalischen pH-Wert aufweisen. Das Verhalten von Abfallstoffen unter alkalischen Bedingungen ist also von genauso hoher Relevanz wie die Reaktion auf Erniedrigung der pH-Werte im Sickerwasser.

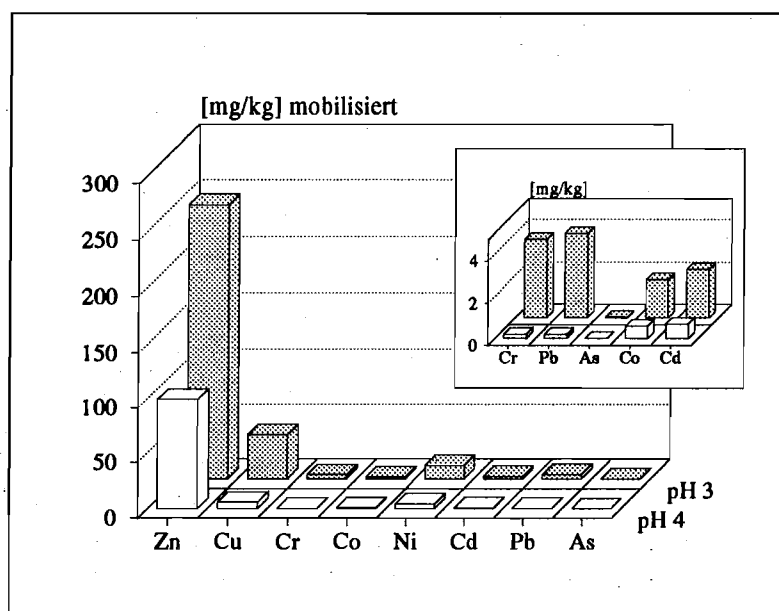


Abb. 19: Mit Schleifschlämmen belasteter Boden aus Solingen: Die Erniedrigung des pH-Werts von pH 4 auf pH 3 im Schüttelversuch ändert die Quantität der freigesetzten Schwermetallanteile, nicht aber das qualitative Mobilisierungsmuster.

Die Spannweite der pH-Werte in Bodenlösungen liegt in Mitteleuropa zwischen pH 8 und pH 3 (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; MÜCKENHAUSEN, 1982); diese Werte werden auch von LINDSAY

(1979) für den nordamerikanischen Raum genannt. In extremen Klimaten und/oder spezieller Ausprägung des Ausgangsgesteins können Bodenlösungen auch pH-Werte um pH 10 annehmen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982). In Mitteleuropa sind pH-Werte oberhalb von pH 8 nur dann zu erreichen, wenn zur Kalkung statt CaCO_3 Ca(OH)_2 verwendet wird oder der Boden einen massiven Auftrag von alkalisch reagierenden Abfallstoffen erfährt. Für Böden außerhalb landwirtschaftlich genutzter Gebiete ist vor allen Dingen die Entwicklung in Richtung niedriger pH-Werte in der Porenlösung bedeutsam. Die zunehmende Versauerung des Regens hat zur Folge, daß die Porenlösung von Böden pH-Werte von pH 4 und in Extremwerten darunter annehmen kann (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; LINDSAY, 1979; ULRICH & MALESSA, 1989; KRIETER & HABERER, 1985). In den schwach gepufferten Böden der deutschen Mittelgebirge wurden in Porenlösungen und oberflächennahem Grundwasser bereits pH-Werte zwischen pH 3,8 und pH 4,6 gemessen (KRIETER & HABERER, 1985). Der für die Elution von Abfallstoffen vorgeschlagene Worst-Case-pH-Wert von pH 4 beschreibt also auch für Bodenlösungen einen erreichbaren Extremwert.

Ein Vergleich zwischen Eluatzen bei pH 4 und pH 3 an vier Bodenproben von belasteten Standorten zeigt (Abb. 19), daß die weitere Erniedrigung des pH-Werts im Schüttelversuch die *Quantität* der eluierbaren Schwermetallanteile ändert, nicht aber das *qualitative* Kriterium des beobachteten Mobilisierungsmusters. HERMS & BRÜMMER (1979A, 1980, 1984)

konnten nachweisen, daß die Löslichkeit von Schwermetallen unterhalb von pH 5 sprunghaft ansteigt.

Änderungen des pH-Werts in Richtung alkalischer Bedingungen sind in engen Grenzen durch jahreszeitliche Schwankungen im chemischen Milieus des Bodenwassers möglich (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982), aber bisher nicht als genereller Entwicklungstrend beschrieben worden. Auf der anderen Seite können in Böden Schwermetalle, die an organischen Bestandteilen komplexiert oder adsorbiert sind, durch Verlagerung dieser Bestandteile - auch in partikulärer Form - mobilisiert werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; HERMS, 1982; HERMS & BRÜMMER, 1984). Huminstoffe sind überaus wirksame Schwermetallfänger, die Schadstoffe entsprechend ihren Säure/Basen-Eigenschaften in Abhängigkeit vom pH-Wert als metallorganische Komplexe gelöst transportieren können (HERMS, 1982; KERNDORFF & SCHNITZER, 1980; MARINSKY & EPHRAIM, 1986A,B; EPHRAIM ET AL., 1986). Für Schwermetalle wie Kupfer und Quecksilber sind derartige Komplexverbindungen in Süßwasser generell vorheherrschend (HERING & MOREL, 1988). HERMS (1982) konnte zeigen, daß die organische Substanz von Böden oberhalb des pH-Neutralpunkts verstärkt in Lösung geht.

Die Bestimmung von mobilisierbaren Anteilen von metallorganischen Komplexen kann sich im Elutionsversuch nur auf den *lösbaren* Gehalt beschränken. Durch Einstellung alkalischer pH-Werte in der Elutionslösung können Schwermetalle, die chemisch oder physikochemisch an Huminstoffe gebunden sind, in Lösung gebracht und damit der Analyse zugänglich werden. Ein Elutionsversuch bei pH 11 beschreibt also nicht das Elutionsverhalten von Böden unter dem (unrealistischen) pH-Wert von pH 11, sondern in etwas abstrakterer Definition den Anteil an Schwermetallen, der durch Umlagerung von Huminstoffen die Grundwasser Oberfläche erreichen kann.

Für die Beurteilung der pH-gesteuerten Mobilisierbarkeit von Schadstoffen wurden die pH-Werte pH 4 und pH 11 ausgewählt. Diese pH-Werte markieren bei Abfallstoffen signifikante Punkte im pH-Pufferverhalten. Bei Böden beschreibt ein pH-Wert von pH 4 den erreichbaren Worst Case unter Witterungsbedingungen. Der alkalische pH-Wert ist von geringerer praktischer Bedeutung; er gibt Hinweise auf auch partikulär hochmobile metallorganische Komplexe.

3.3 Einfluß und Optimierung versuchsspezifischer Randbedingungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden zwei der Größen definiert, die entscheidend das Ergebnis des Elutionsversuchs bestimmen: Der pH-Wert und das Redox-Potential. Daneben haben variable Bedingungen in der Probenvor- und -nachbereitung wie auch in der eigentlichen Versuchsdurchführung Einfluß auf die Aussage des Elutionstests.

3.3.1 Probenvorbereitung

3.3.1.1 Probennahme

Ziel dieser Studie war primär die Entwicklung eines neuen Routinetests, der als Baustein in bestehende Untersuchungsverfahren eingefügt werden soll. Daher wurden keine Probennahmestrategien untersucht, sondern Methoden angewandt, die das Landesamt für Wasser und Abfall NW bereits 1989 in der Schriftenreihe "LWA-Materialien" als Leitfa-

den zur korrekten Probenahme von Feststoffen bei altlastverdächtigen Standorten herausgegeben hat (LWA, 1989).

3.3.1.2 Korngröße des untersuchten Materials

Das Elutionsverhalten von Feststoffen sollte unter idealen Bedingungen an unverändertem Material getestet werden. In Größenmaßstäben eines Lysimeters sind solche Forderungen noch zu erfüllen, bei Laborversuchen, angefangen beim Laborsäulenversuch bis zum Schütteltest, ist die Stückgröße des Materials limitiert. Diese Tatsache schlägt sich in den Arbeitsanleitungen vorhandener Testverfahren in Anweisungen zum Brechen oder Mahlen des Feststoffs nieder. Die obere Korngröße liegt sowohl bei Säulenelutionsverfahren wie auch Schüttelversuchen oft im Grobsand- bis Kiesbereich (vergl. beispielsweise DIN 38414-S4, 1984; STEGMANN, 1979; U.S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986; DE GROOT ET AL., 1987; VAN DER SLOOT & WIKSTRA, 1984; VAN DER SLOOT ET AL., 1984), weil sich die Handhabung und die Homogenität des Materials mit abnehmender Partikelgröße verbessert.

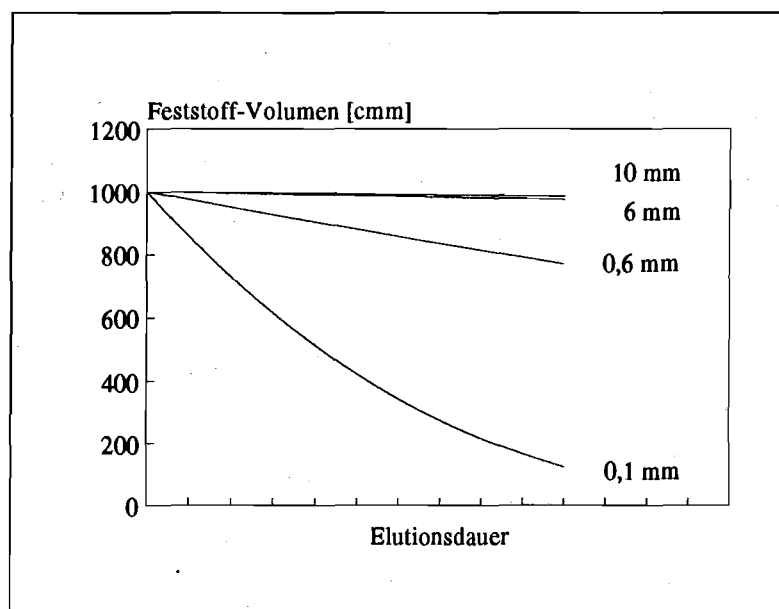


Abb. 20: Volumenverminderung von Feststoffen durch Lösungsvorgänge: Bei gleicher Abtragsrate hat die Korngröße entscheidenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Untersuchung von natürlichen Sedimenten mit Elutionsverfahren wird häufig die Abtrennung einer bestimmten Kornfraktion empfohlen, in der sich die Schwermetalle konzentrieren. Für Flußsedimente wurde beispielsweise eine Standardisierung auf Korn-

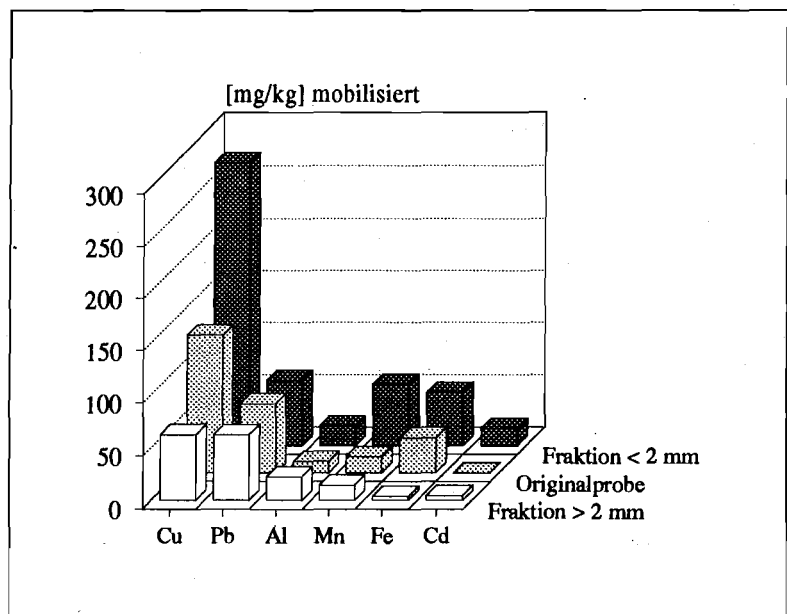
größen unter $2 \mu\text{m}$ vorgeschlagen (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Bei der Anpassung eines sequentiellen Elutionsverfahrens auf Proben aus einem belasteten Grundwasserleiter (CREMER, 1986) wurde die obere Korngröße konventionell zwischen den Grobsand- und Feinkiesbereich gelegt (2 mm), da ein Teil der Schadstoffbelastung in Form zementierender Mineralien an grobe Partikel gebunden war.

Der Phasenübergang zwischen Fest- und Lösungsphase unterliegt durch die strukturelle Umordnung einer mehr oder minder spürbaren kinetischen Hemmung. Die Lösungsgeschwindigkeit ist direkt von der verfügbaren Oberfläche und damit von der Korngröße des eingesetzten Materials abhängig. Werden Elutionsversuche bis zur Equilibrierung durchgeführt, d. h., ist die Zeitdauer des Versuchs unbegrenzt, fällt dieser Zusammenhang nicht ins Gewicht. Die Ergebnisse von Lösungsversuchen, die vor Erreichen eines Gleichgewichtszustands zwischen Festphase und Lösung abgebrochen werden, werden dagegen

sehr stark von der eingesetzten Korngröße geprägt. Abbildung 20 zeigt, daß bei gleicher Abtragsrate die Volumenabnahme unterschiedlich gekörnter Feststoffe keine lineare Funktion der Korngröße ist. Korngrößen im Mittelkiesbereich (6 - 20 mm) verhalten sich relativ robust in Hinsicht auf die während einer konstanten Zeitdauer umgesetzten Feststoff-Volumina, da die vom Lösungsmittel angreifbare Oberfläche insgesamt sehr niedrig ist. Materialien geringer Korngröße (beispielsweise im Feinsandbereich zwischen 0,06 - 0,2 mm) bieten eine wesentlich größere Oberfläche, die zu höheren Umsetzungsraten mit der Elutionslösung führt.

Eine durch einen Backenbrecher auf 6 mm maximale Korngröße gebrochene Probe aus einer Zinkschlackenhalde wurde in drei unterschiedlichen Fraktionen einem nicht equilibrierten Elutionsversuch bei pH 4 (24 h Dauer) unterzogen. Ein leicht löslicher Bleiphosphatanteil wird nicht durch die Körnung des Materials beeinflusst (vergl. Abb. 21). Erwartungsgemäß werden Schwermetalle wie Kupfer, Eisen und Mangan, die aus oxidischen bzw. silikatischen Bindungen freigesetzt werden müssen, aus dem feinkörnigen Material (< 2 mm) in wesentlich größerem Umfang mobilisiert als aus der ausschließlich groben Fraktion (> 2 mm) oder der Originalprobe.

Abb. 21: Ein auf 6 mm gebrochener Abfallstoff: Der Grobanteil (vorn) zeigt bei pH 4 ein anderes Elutionsverhalten als der Feinanteil (hinten) oder die Mischgesamtheit (Mitte).



Große Einzelpartikel von Abfallstoffen, die für einen Elutionsversuch gebrochen werden müssen, sollten von der original vorhandenen Feinfraktion getrennt aufbereitet werden. Das ermöglicht das Abtrennen und Verwerfen des künstlich erzeugten Feinanteils

durch trockene Siebung. Wie Versuche ergeben haben, ist durch die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften des Probenguts trotz gleicher Brechereinstellung oft nicht gewährleistet, daß ein konstantes Kornspektrum erzeugt werden kann (BENNER, 1989). Der Brecher muß in einem Vorversuch auf die Zerfallseigenschaften des Materials eingestellt werden. Für die anschließende Elution sollte ausschließlich die im folgenden definierte Korngröße verwendet werden, um durch Brechen erzeugte Oberflächen möglichst gering zu halten.

Die Grenzkorngröße ist bei einem pH_{stat} -Versuch mit kontinuierlicher Titration durch die Wahl des Versuchsgefäßes und der Rahmenbedingungen festgelegt. Für einen Schüttelversuch in einem Erlenmeyerkolben ist eine obere Korngröße von 6 mm vorzuziehen, um eine gleichmäßige Durchbewegung der Suspension während des gesamten Versuchszeitraums

zu gewährleisten. Eine Körnung von maximal 10 mm, wie sie unter anderem beim S4-Versuch vorgesehen ist, führt im Schüttelvorgang bereits zu größeren kinematischen Problemen. Wenn die Titration in einem Rührversuch durchgeführt wird (vergl. Kap. 5.6.4 und Kap. 6.1.2), ist die Korngröße nur durch die dort beschriebenen Anforderungen beschränkt.

3.3.2 Durchführung der Elution

3.3.2.1 Lösungs-/Feststoffverhältnis

Schüttel- und Säulenversuche werden normalerweise unter Lösungs-/Feststoffverhältnissen durchgeführt, die nicht im Einklang mit den Deponiebedingungen stehen. Das Lösungsvolumen ist in einem Schüttelversuch bei einem Lösungs-/Feststoffverhältnis von 10 gegenüber dem Lösungsvolumen in sandigem Material (ca. 30%) um den Faktor 200 vergrößert. Generell läßt die Versuchsdurchführung die Simulation realer Bedingungen auf keinen Fall zu. Das Lösungsmittel muß im Überschuß vorhanden sein, um die Feststoffe in Suspension zu halten und ein ausreichendes Volumen für die Analytik verfügbar zu haben. Das Lösungs-/Feststoffverhältnis L/S (L/S = liquid/solid ratio) ist nur unter zwei Voraussetzungen von Bedeutung:

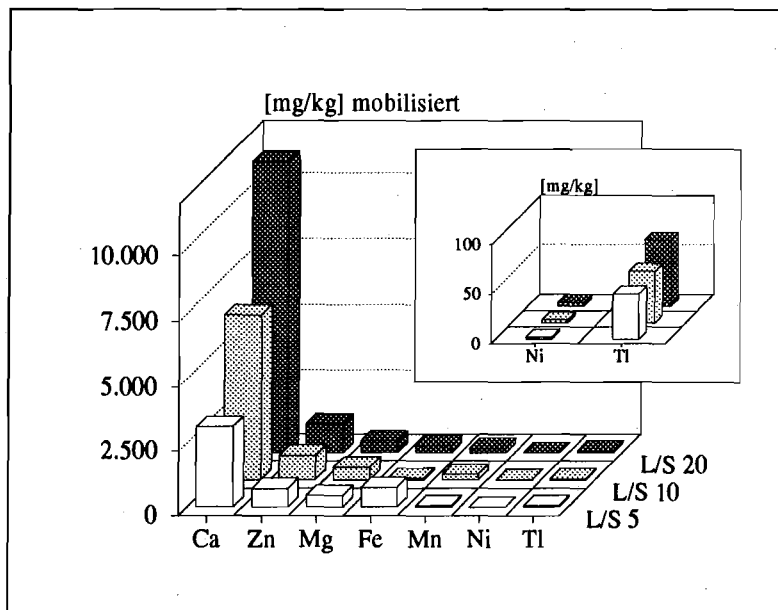


Abb. 22: Bei einem oxidischen Kiesabbrand ist bei pH 4 nur Calcium im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer lösungsbegrenzenden Phase, Konzentrationen anderer Elemente stehen in festem Zusammenhang mit der Feststoffeinwaage.

- Innerhalb des praktikablen Bereichs von L/S erreicht das Ionenaktivitätsprodukt von Lösungskomponenten die Größe der Löslichkeitskonstante einer Festphase, die in der komplexen Matrix der Elutionslösung das energetische Minimum bedeutet. In diesem Fall begrenzt das thermodynamische Gleichgewicht die Aktivität der beteiligten Ionen in der Lösungsphase. Wird in einem Elutionsversuch mehr Feststoff eingesetzt, L/S also erniedrigt, ändert sich die Lösungskonzentration *nicht*, die Mobilisierbarkeit der Komponente, ausgedrückt als $[\text{mg}_{\text{gelöst}}/\text{kg}_{\text{Einwaage}}]$, wird *kleiner*.

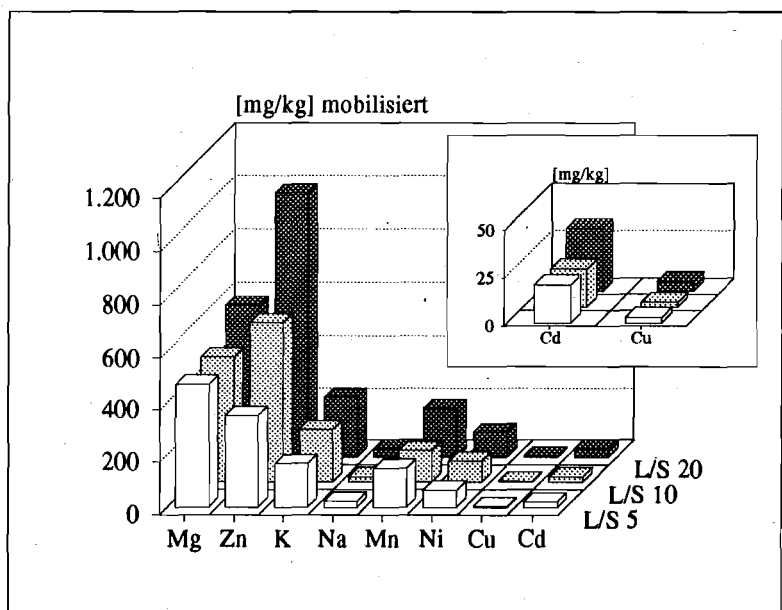
- Liegen Schwermetalle hauptsächlich in einer Komplexbindung mit nicht gelösten organischen Verbindungen oder anorganischen Festphasen vor - in der Bodenkunde wird das als "spezifische Adsorption" (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982) bezeichnet - gelten

im Gegensatz zu der rein elektrostatisch gesteuerten Adsorption an geladenen Oberflächen die Gesetze der Thermodynamik. Auch unter diesen Bedingungen können sich die oben genannten Verhältnisse einstellen.

pH_{stat}-Versuche an drei verschiedenen **Abfallstoffen** (jeweils drei Parallelproben) zeigen, daß nur wenige Komponenten in einem 24-stündigen Elutionsversuch in ein Gleichgewicht mit einer Festphase zu bringen sind. Ein hauptsächlich oxidischer Kiesabbrand zeigt im Variationsfeld von L/S 5 bis L/S 20 folgendes Verhalten (Abb. 22): Die in diesem Versuch ermittelbare Mobilisierbarkeit von Calcium ist in einem linearen Verhältnis abhängig von dem gewählten Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis. Andere Elemente, zum Beispiel umweltrelevante Schwermetalle wie Zink und Thallium, sind in ihrer Mobilisierbarkeit aus dem Feststoff weitgehend unabhängig von dem dem gewählten L/S-Wert. Die MV-Asche wie auch ein Rückstand aus der Emulsionstrennung zeigen nur schwach ausgeprägte Abhängigkeiten von dem variablen Lösungs-/Feststoffverhältnis (ohne Abbildung): Hier ist nur eine nicht signifikante Erhöhung der Schwermetallmobilität nachweisbar, wenn das Lösungs-/Feststoffverhältnis *erhöht* wird (vergl. auch das Verhalten von Zink und Thallium in Abb. 22). Dieses Phänomen kann durch die Vergrößerung des Konzentrations-Gradienten zwischen Feststoff und Lösungsphase erklärt werden. Bei Einsatz von weniger Feststoff wird die Lösungsrate durch geringere Lösungsgehalte höher.

Abb. 23: Die Elution eines durch Klärschlamm belasteten Bodens (pH 4) bei unterschiedlichem L/S zeigt, daß die Mobilität von z. B. Zink durch Gleichgewichtsreaktionen kontrolliert wird.

In einem unter Ungleichgewichtsbedingungen ablaufenden Elutionsversuch ist bei Abfallstoffen für die meisten Parameter die Kinetik der Lösungsreaktionen bestimmend. Es gilt der Zusammenhang, daß die Lösungskonzentration proportional zu der eingesetzten Feststoffmenge ist, wodurch die Mobilisierbarkeit eines Elements in



[mg_{gelöst}/kg_{Einwaage}] nahezu *konstant* bleibt.

Diese Verhältnisse gelten prinzipiell auch für die Elution von Böden, in denen Schwermetalle hauptsächlich an Austauschplätze von Tonmineralen und Huminstoffen gebunden sind (HERMS & BRÜMMER, 1983). Reine Adsorption ohne Beteiligung anderer als elektrostatischer Bindungen ist ein Prozeß, der ohne thermodynamische Equilibrierung abläuft (STUMM & MORGAN, 1981). Ausschlaggebend sind nur die Konzentration der ionaren Bestandteile in der Lösung und die Zahl der verfügbaren Austauschplätze, die wiederum eine Funktion des Lösungs-/Feststoffverhältnisses ist.

Versuche (bei pH 4) an **Oberböden** unterschiedlicher Genese und Belastung belegen, daß das für Abfallstoffe vereinfachte Modell nicht uneingeschränkt gültig ist. Bei einem Klärschlamm-belasteten Oberboden (vergl. Abb. 23) ist beispielsweise für die umweltrelevante Komponente Zink eine deutliche Abhängigkeit vom Lösungs-/Feststoffverhältnis L/S nachweisbar. Pauschale Aussagen über die Abhängigkeit mobilisierbarer Schadstoffanteile vom Lösungs-/Feststoffverhältnis sind in dem komplexen Vielstoffsystem Boden nicht möglich. Um eine vergleichbare Aussage bei Elutionsversuchen zu erhalten, sind streng standardisierte Bedingungen für das Lösungs-/Feststoffverhältnis notwendig.

Für den hier entwickelten Schütteltest wurde das Lösungs-/Feststoffverhältnis L/S von 10, das auch für den DIN-Versuch S4 vorgeschrieben ist, beibehalten. Durch die Tatsache, daß der Versuch unter Ungleichgewichtsbedingungen durchgeführt wird, kann das Ergebnis der Elution bei einigen Feststoffen weitgehend unabhängig von dem gewählten Verhältnis zwischen Lösungsvolumen und Feststoffeinwaage sein. Die deutlich herausgestellte Abhängigkeit des Versuchsergebnisses vom Lösungs-/Feststoffverhältnis bei Bodenproben weist erneut darauf hin, daß alle Aussagen eines Elutionsversuchs *methodisch* definiert sind, d. h. daß bei einem Vergleich mit Ergebnissen anderer Versuche die gleichen Randbedingungen eingehalten werden müssen.

3.3.2.2 Zeitdauer der Elution

Bei einem Versuch, der nicht bis zur Equilibrierung zwischen Fest- und Lösungsphase geführt wird, ist die absolute Elutionsdauer eine entscheidende Größe für das Versuchsergebnis. Zum einen ist das Probenmaterial durch die ständige Durchmischung der Suspension einer fortwährenden mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, die weitere Oberflächen schafft, zum anderen stellt sich in der Elutionslösung nur für wenige Phasen ein thermodynamisches Lösungs-gleichgewicht ein.

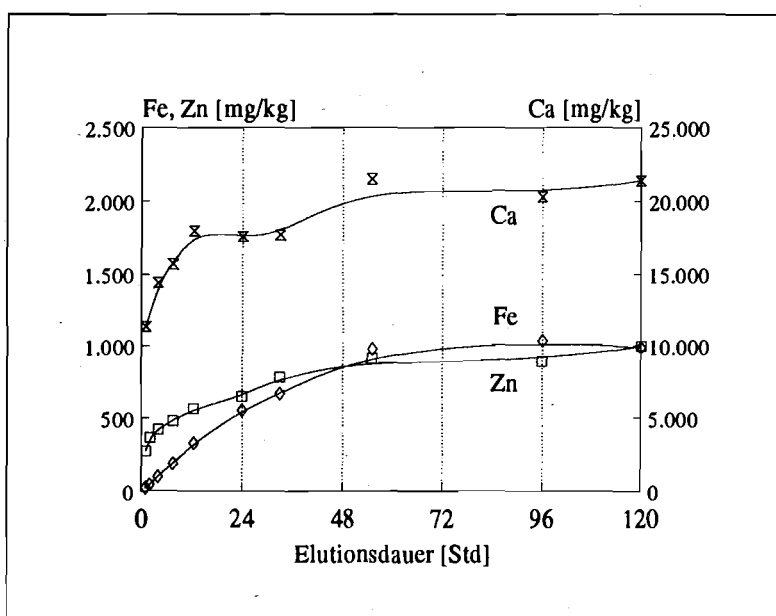


Abb. 24: Zeitabhängiges Verhalten einer MV-Rostasche, einem stark puffernden Material, in einem pH_{stat} -Versuch bei pH 4: Die Calcium-Werte erreichen bereits nach 12 Stunden Elutionszeit ein flaches Plateau, während die Werte für Eisen und Zink nur zögernd asymptotisch verlaufen.

Wie in Kapitel 3.2.1.1 bereits beschrieben, setzt sich ein pH_{stat} -Versuch aus zwei Phasen, einer Vor- und einer Hauptphase, zusammen, die in der Summe die Gesamtdauer bilden.

Abb. 25: Eine Kupfer-Silikat-schlacke in einem 120-Stunden-Elutionsversuch bei pH 4: Die Werte für die meisten der Hauptelemente nehmen nach spätestens 24 Stunden einen flachen Konzentrationsverlauf an. Obwohl das Material eine relativ kleine Säureneutralisationskapazität hat, gibt es auch hier Komponenten (Mangan), deren Lösungsverlauf nicht asymptotisch ist.

Während der Vor- und zu Beginn der Hauptphase einer sauren Titration verlaufen die Konzentrationskurven der Hauptelemente relativ steil, um dann wesentlich abzuflachen. Das gilt gleichermaßen für Feststoffe mit hoher Säureneutralisationskapazität (vergl. Abb. 24, MV-Rostasche) wie auch für Materialien mit niedrigerer ANC_{24} (vergl. Abb. 25, Cu-Silikatschlacke).

Bei der MV-Asche begegnen Calcium-Hydroxide und -Karbonate während der ersten 12 Stunden des Versuchs durch rasche Lösungsreaktionen der durch Titration konstantgehaltenen H_3O^+ -Aktivität (vergl. Abb. 24). Nach dieser Zeitspanne puffern andere Festphasen, an denen Schwermetalle wie Eisen und Zink beteiligt sind, den weiteren Zusatz von H_3O^+ -Ionen ab. Die silikatische Cu/Zn-Schlacke (vergl. Abb. 25) zeigt ein ähnliches wenn auch weniger ausgeprägtes Verhalten; auffällig ist hier, daß Mangan auch nach 120 Stunden Versuchsdauer mit konstanter Steigung mobilisiert wird.

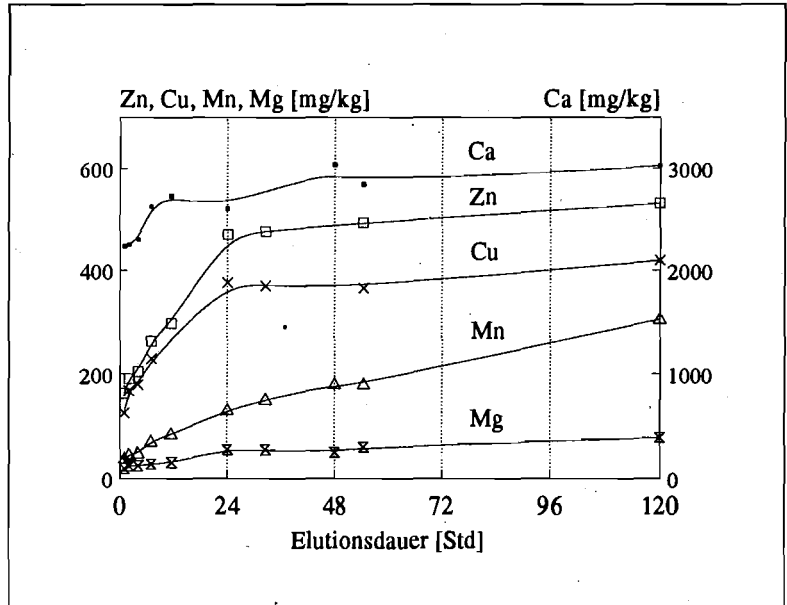
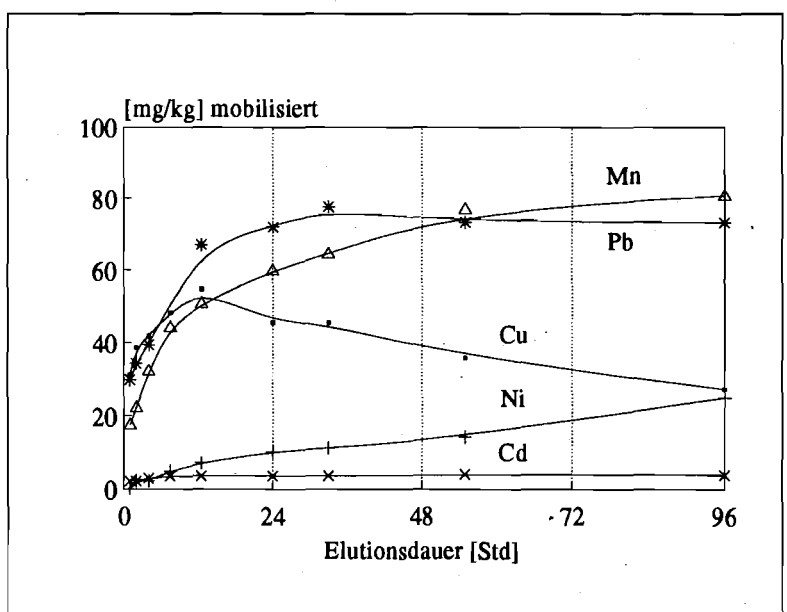


Abb. 26: MV-Rostasche: Weniger stark mobilisierte Elemente zeigen ein durchaus nicht zu verallgemeinerndes Abhängigkeitsverhältnis von der Zeitdauer des Elutionsversuchs. Die Werte für Mangan, Blei und Cadmium verhalten sich nach unterschiedlichen Zeiträumen asymptotisch, Kupfer nimmt bereits nach 12 Stunden stark ab, während der Nickelgehalt konstant zunimmt (pH 4).

Auch bei den in geringeren Konzentrationen mobilisierten Nebenelementen



war nach 120 Stunden Laufzeit des Elutionsversuchs nicht zu beobachten, daß sich die Konzentrationsverhältnisse stabilisieren. Bei den Elutionsergebnissen der MV-Rostasche (vergl. Abb. 26) ist bemerkenswert, daß Kupfer nach 12 Stunden in seiner Konzentration stark abnimmt, Nickel dagegen über den gesamten Zeitraum einer kontinuierlich steigenden Mobilisation aus dem Feststoff unterliegt.

Besonders deutlich zeigt sich die Tatsache, daß die Reaktionsträgheit der Feststoffe eine Endpunkteinstellung des Versuchs weit hinausschiebt, auch an der Mobilisation von Cobalt aus der silikatischen Cu/Zn-Schlacke (vergl. Abb. 27). Nach 120 Stunden Elutionszeit (5 Tagen) steigt die Konzentration der Komponente in der Suspension weiterhin an.

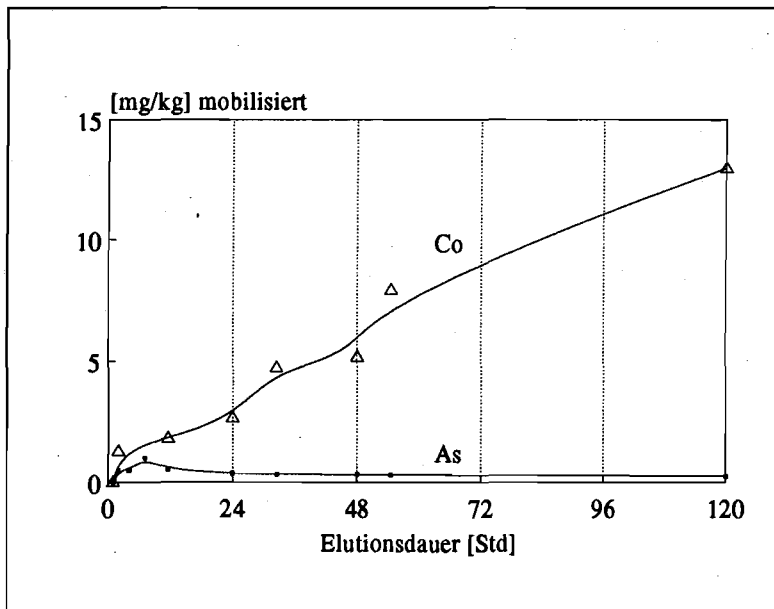


Abb. 27: Kupfer-Silikatschlacke: Auch das nur in geringen Mengen mobilisierte Cobalt zeigt ähnlich wie Mangan (Abb. 25) eine konstante Mobilisierungsrate über die Zeit (pH 4).

Zur Bestimmung des Worst Case der Deponiesituation ist aus der Sicht des Elutionsversuchs ein Zeitpunkt günstig, an dem bei weiterführender Elution nur noch geringe zusätzliche Schadstoff-Frachten mobilisiert werden. Die Versuche zeigen, daß auch bei

Materialien hoher ANC_{24} (MV-Asche) nach spätestens 24 Stunden für Hauptelemente ein flacher Verlauf der Lösungskurve erreicht ist. Umweltrelevante Schwermetalle zeigen dagegen ein dynamisches Lösungsverhalten, das keine pauschale Aussage über einen günstigen Zeitpunkt des Versuchsabbruchs zuläßt.

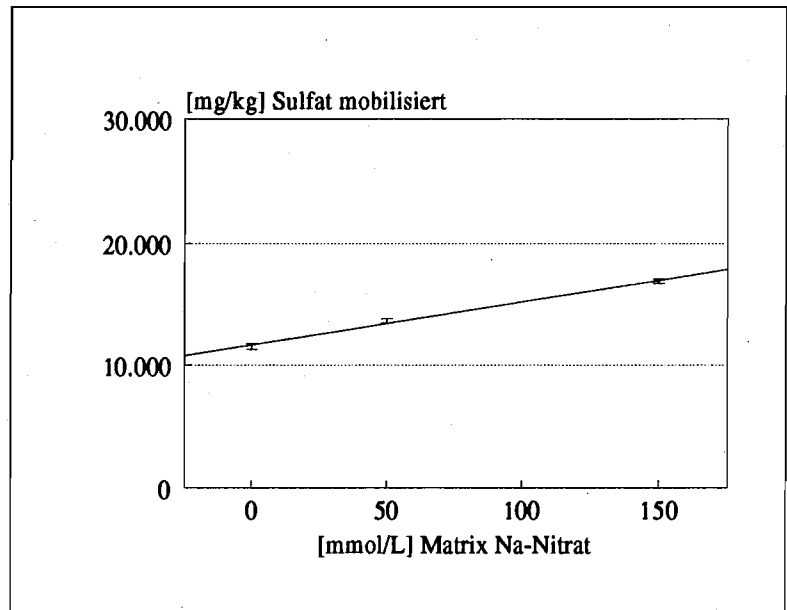
Eine Elutionsdauer von 24 Stunden erscheint unter diesen Gesichtspunkten als sinnvoller Kompromiß. Elutionszeiten unterhalb dieses Werts sind in jedem Fall abzulehnen, da die Unsicherheitsfaktoren, die durch die Anfangsphase der Titration eingebracht werden, minimiert werden müssen. Durch unterschiedliche Wahl der Säure-/Basenstärke ist die Zeitdauer der Titrationsphase, in der der pH-Wert der Suspension noch angenähert werden muß, in einem noch zu definierenden Rahmen variabel. Nur durch eine lange Hauptphase definierter Elutionsbedingungen kann der Einfluß dieses Unsicherheitsfaktors ausgeglichen werden.

3.3.2.3 Änderungen der Ionenstärke

Die Fixierung des pH-Werts in der Lösung ist mit einer Konzentrationserhöhung unter anderem durch das verwendete Reagenz verbunden. Bei einer pH_{stat} -Titration (pH 4) wird die Probenmatrix bei extrem puffernden Feststoffen mit Konzentrationen von bis zu 0,4 mol/L Nitrat (z. B. kalkstabilisierter Emulsionsschlamm) belastet. Hohe Lösungskonzentrationen

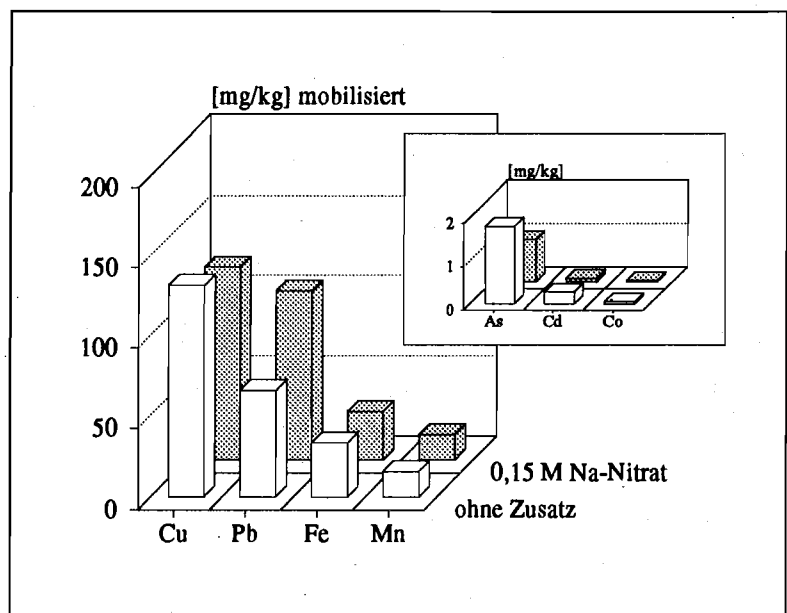
trationen bedeuten eine große Ionenstärke, die wiederum den Aktivitätskoeffizienten, die relative Beteiligung der Komponenten an Gleichgewichtsreaktionen, erniedrigt. Durch fremdionigen Zusatz steigt die Löslichkeit einer Verbindung im Gleichgewicht mit der gelösten Phase an.

Abb. 28: Komponenten, die im Gleichgewicht mit einer Festphase stehen, erfahren durch fremdionigen Zusatz eine Erhöhung ihrer analytisch nachweisbaren Konzentration in der Elutionslösung. Bei einer Elution bei pH 4 wird aus einer silikatischen Schlacke in Gegenwart von Natriumnitrat ein höherer Anteil von Sulfat aus (wahrscheinlich) Gips mobilisiert.



Bei der Untersuchung der pH-abhängigen Mobilisierung von Schwermetallen stellt sich beispielsweise die Frage, inwieweit die Freisetzung allein durch die Verminderung der Ionenaktivität infolge der Addition von Säure bzw. Lauge gesteuert wird. Ein deutlich nachweisbarer Einfluß würde die Aussagekraft des Verfahrens herabsetzen.

Abb. 29: Für die meisten Schwermetalle ist die Lösung nicht im Gleichgewicht mit einer Mischphase, ihre Konzentration in der Lösung wird ausschließlich durch die Lösungskinetik bestimmt. Eine Ausnahme bildet bei der untersuchten Cu-Silikatschlacke Blei, das im Gleichgewicht mit einer Phosphatverbindung steht und dessen Konzentration durch die Änderung der Ionenstärke beeinflusst wird.



Sowohl Proben hoher ANC₂₄ als auch Proben mit niedriger Neutralisationskapazität wurden in einer Matrix von bis zu 0,15 mol/L Natriumnitrat bei einem konstanten pH-Wert von pH 4 eluiert (vier Proben in Dreifachversuchen). Bei den Feststoffen mit niedriger ANC₂₄ wird die

Erhöhung der in der Lösung ermittelten Gesamtionenstärke durch das NaNO_3 -Medium dominiert, der Anteil der mobilisierten Fracht wie auch der zutitrierten Säure treten in den Hintergrund.

Wie die Einzelbetrachtung der Lösungsgehalte zeigt, wird bei allen Proben die Lösung von Sulfat (vergl. Abb. 28) durch Erhöhung der Ionenstärke verstärkt. Der Sulfatgehalt der Elutionslösung steht in den meisten Fällen im Gleichgewicht mit leichtlöslichen Calcium- oder anderen Sulfatverbindungen.

Anders sieht es bei den Schwermetallen aus: Viele Schwermetalle werden aus Verbindungen freigesetzt, die bei dem Lösungsvorgang innerhalb der festgesetzten Elutionszeit kein Gleichgewicht mit der Lösungsphase erreichen können. Hier spielt die probenspezifische Lösungskinetik eine übergeordnete Rolle. Die thermodynamisch geforderte Verschiebung der Lösungsgleichgewichte infolge erhöhter Ionenstärke wird durch die Reaktionsträgheit der Schwermetallverbindungen überdeckt.

Am Beispiel der silikatischen Kupfer/Zink-Schlacke wird deutlich (vergl. Abb. 29), daß der Großteil der aus diesem Material mobilisierbaren umweltrelevanten Stoffe in ihrer Freisetzung nicht von der variablen Matrix beeinflußt werden. Eine Ausnahme bildet Blei, das nach den durchgeführten EDAX-Analysen an eine Phosphatphase gebunden ist. Hier wird die analytisch nachweisbare Konzentration durch den Zusatz von Natriumnitrat erhöht.

Ionenstärkeinflüsse sind im Schüttelversuch nur bei kinetisch wenig gehemmten Reaktionen von Bedeutung. Der Einfluß dieses Parameters im Schütteltest sollte nicht überschätzt werden und kann für weitere Betrachtungen vernachlässigt werden.

3.3.2.4 Anwesenheit von Komplexbildnern

Prinzipiell können kationische Schwermetalle mit allen anionischen Komponenten einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit von den Gesamtaktivitäten der beteiligten Spezies' und vom pH-Wert Komplexe ausbilden. Die Bedeutung dieser Reaktionen für die Mobilität von Schwermetallen in der Lösungsphase ist davon abhängig, wie stabil eine Komplexverbindung ist, d. h. wie weit das Gleichgewicht zwischen der ionaren Spezies und der Komplexspezies auf der Seite des Komplexes liegt. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf organischen Komplexbildnern, die aufgrund ihrer Molekülstruktur in der Lage sind, Schwermetalle in hochstabilen Chelat-Komplexen zu binden.

Abfälle der chemischen und metallverarbeitenden Industrie sind selten rein anorganischer Natur. In den Produktionsprozessen werden organische Lösungsmittel, oberflächenaktive Substanzen und eine Vielzahl weiterer Stoffgruppen eingesetzt, deren Rückstände ebenso in den Abfällen enthalten sind (CALMANO, 1989).

Bei Komponenten, die durch eine Gleichgewichtsreaktion mit einer Festphase kontrolliert werden, beispielsweise Fe^{3+} im Gleichgewicht mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bewirkt die Aktivitätsverminderung von Fe^{3+} durch den Komplexbildner, daß sich das Lösungsgleichgewicht neu einstellen muß. Die analytisch bestimmbare *Konzentration* von $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ in der Lösung wird damit vergrößert - die *Aktivität* des freien Fe^{3+} -Ions bleibt unter Vernachlässigung von Ionenstärke-Effekten konstant.

Komplexbildner halten in einem unter Ungleichgewichtsbedingungen ablaufenden Versuch durch die Aktivitätsverminderung der ionaren Spezies den *Lösungs-Gradienten* zwi-

schen Fest- und Lösungsphase groß. Dadurch wird Einfluß auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Lösungsprozesses genommen, den Phasenübergang vom Feststoff in die Lösung (BERNER & HOLDREN, 1979), der unter dem größeren Konzentrationsgefälle schneller abläuft. HERING (VERÖFF. IN VORBER.) konnte zusätzlich zeigen, daß die Komplexreaktion zwischen dem Schwermetallkation und dem Liganden direkt auf der Oberfläche des Festpartikels abläuft. Komplexbildner können also nicht nur in bestehende Lösungsgleichgewichte eingreifen, sondern direkt aus der Festphase Kationen mobilisieren (STUMMET AL., 1985).

In beiden Fällen - unter Gleichgewichts- und Ungleichgewichtsbedingungen - wird die Gesamtkonzentration des an der Komplexreaktion beteiligten Elements in der Lösung erhöht.

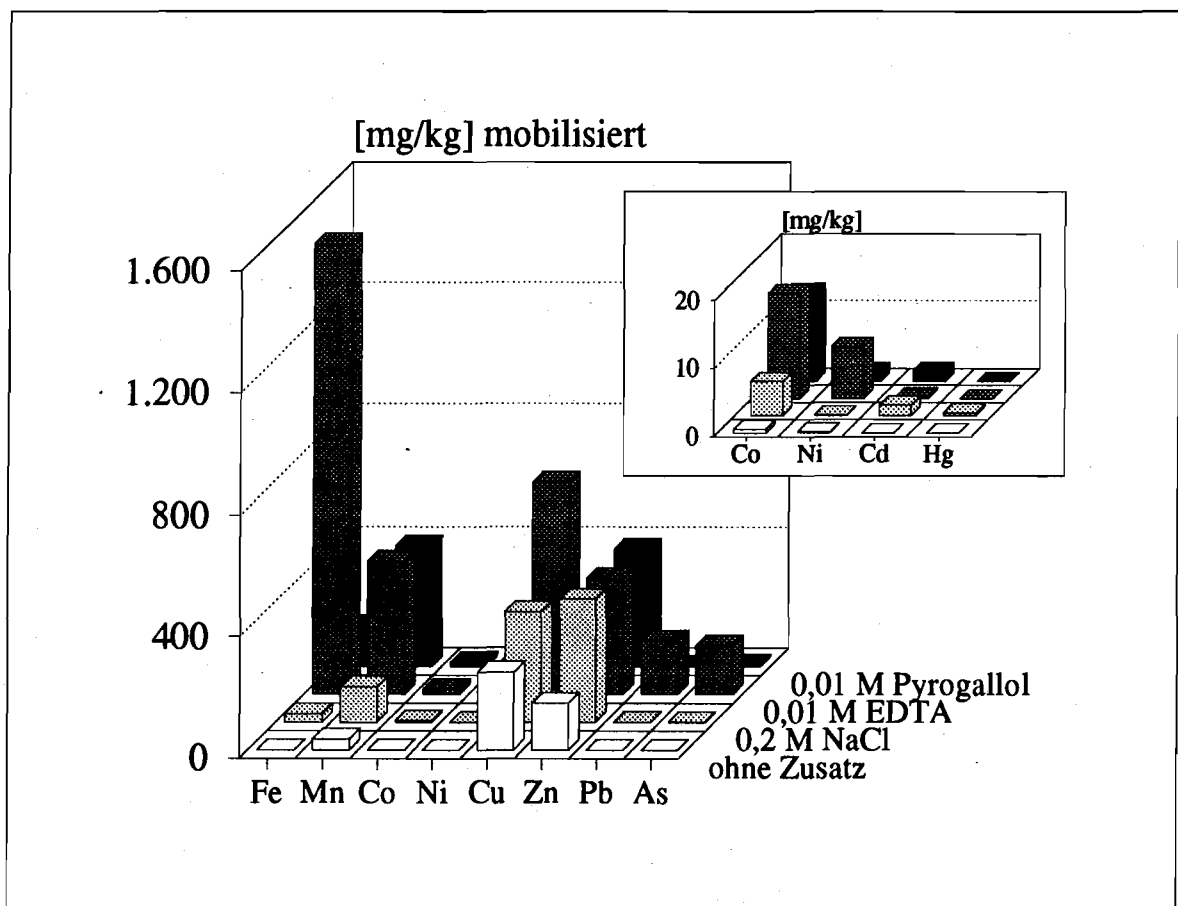


Abb. 30: Elution bei pH 4 einer silikatischen Cu/Zn-Schlacke unter Zusatz verschiedener Komplexmierungsmittel: Alle Verbindungen erhöhen in unterschiedlichem Maße die Mobilität einiger Schwermetalle.

Das saure Eluat einer Cu/Zn-Silikatschlacke zeigt (vergl. Abb. 30), daß bereits Zusätze von Chlorid in Konzentrationen, die durchschnittlichen Gehalten von tiefen Grubenwässern in Nordrhein-Westfalen entsprechen, die Mobilität von Schwermetallen erhöhen. Ähnliche Ergebnisse ergibt die Verwendung von 10 mmol/L des Reduktionsmittels Pyrogallol: Auch hier werden nahezu alle nachgewiesenen Schwermetalle signifikant stärker eluiert als in der Referenzprobe. Ein großer Einfluß auf die Mobilisierbarkeit wird beim

Zusatz von 10 mmol/L EDTA sichtbar, einem überaus starken Komplexbildner. Hier wird beispielsweise auch Arsen aus dem Feststoff mobilisiert, das in allen anderen Versuchen unter der Bestimmungsgrenze von 0,00002 mg/kg lag. EDTA ist über einen weiten pH-Bereich wirksam und verhält sich im Grundwasserleiter unter Umständen konservativ (HERING, VERÖFF. IN VORBER.), d. h., in den EDTA-Komplex eingebundene Schwermetalle können, unbeeinflusst durch Adsorption des Komplexbildners an die Matrix des Grundwasserleiters, verfügbar bleiben.

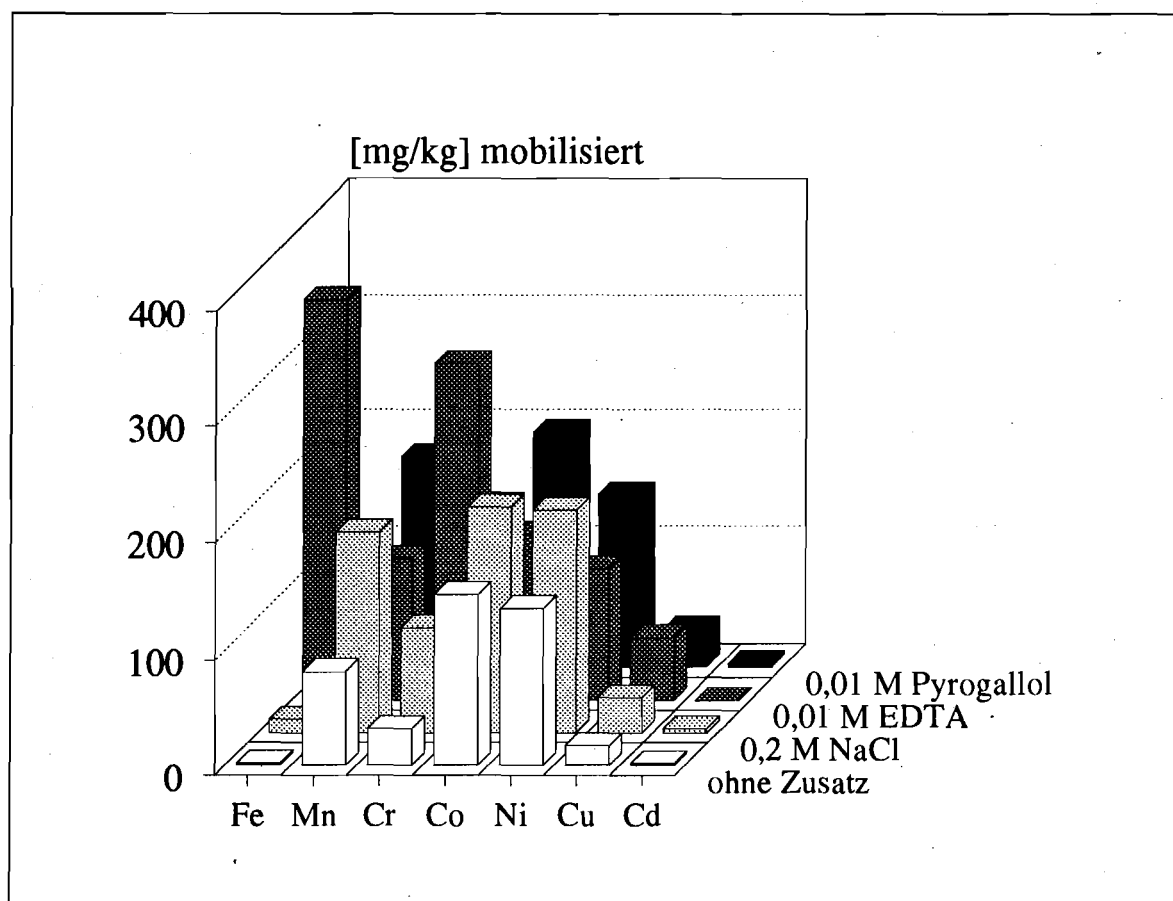


Abb. 31: Ein Galvanikschlamm, eluiert bei pH 4 unter Zusatz verschiedener Komplexbildungsmittel. Auch hier wird die Mobilität vieler Elemente gegenüber der Referenzprobe (vorn) erhöht.

Das gleiche Bild bietet sich auch bei einem stark puffernden Abfallstoff, einem Galvanikschlamm (vergl. Abb. 31). Auffällig ist hier die stark erhöhte Mobilisation von Chrom wie auch wiederum die Konzentrationserhöhung von Eisen. (Die Versuche wurden mit vier Abfallstoffen in Mehrfachversuchen ausgeführt.)

Werden einer Elutionslösung weitere Reagenzien zugesetzt, die komplexierende Eigenschaften besitzen, beispielsweise Pyrogallol zur Einstellung des Redox-Milieus (vergl. Kap. 3.2.2.3.2) muß damit gerechnet werden, daß die Reaktionskinetik/das Gleichgewicht zwischen fester und gelöster Phase beeinflusst wird und die Ergebnisse keine uneingeschränkte Aussagekraft haben. Das Reduktionsmittel Pyrogallol, das (vergl. Abb. 30 und 31) durch seine Reduktionswirkung die Konzentration von Kupfer vermindert und die

Mobilität von Eisen verstärkt, setzt gleichzeitig aufgrund seiner komplexierenden Eigenschaften (bzw. der Eigenschaften seiner Abbauprodukte) erhöhte Anteile anderer Elemente frei.

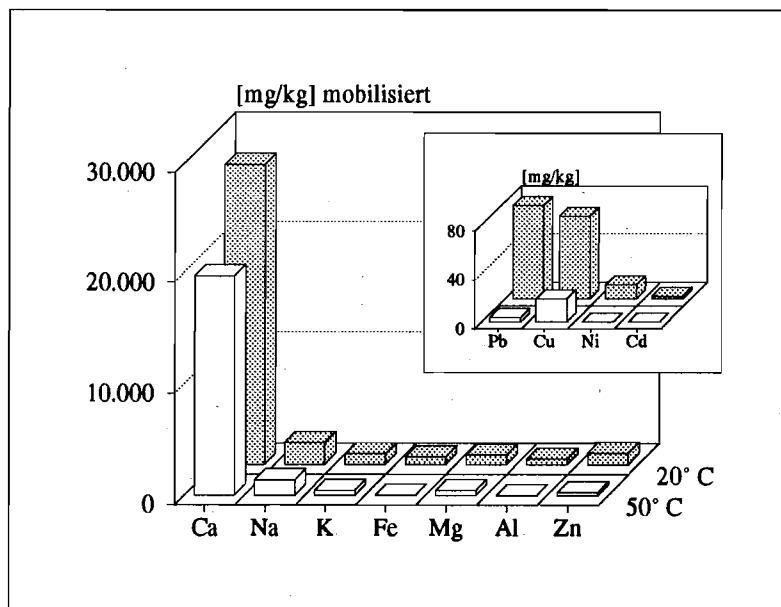
Eine weitere Konsequenz, die weniger den Elutionsversuch als mehr die reale Deponiesituation betrifft, ist die, daß Feststoffe, die organische Beimengungen enthalten, immer kritischer betrachtet werden müssen als rein anorganische Systeme. Organische Komplexbildner natürlichen Ursprungs und auch technische Produkte haben zum Teil nur schwach polare Eigenschaften. Ihre Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen, beruht auf der pH-abhängigen Dissoziation saurer funktioneller Gruppen. Komplexierung von Schwermetallen an organische Substanzen kann daher z. B. im sauren Bereich eine Immobilisierung, im alkalischen Milieu dagegen eine Freisetzung in die Lösungsphase bedeuten.

3.3.2.5 Temperatur der Suspension

Abhängig davon, ob Lösungsreaktionen exo- oder endotherm ablaufen, haben Temperaturänderungen des Systems positive oder negative Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auf die zeitabhängige Freisetzung von Schadstoffen in die Lösungsphase. Ein Vergleich von zwei Versuchsserien bei 20° und 50° (pH 4) zeigt, daß die Temperaturerhöhung um 30° im Elutionsversuch entweder *keine* Änderung des Mobilisationsverhaltens bedeutet oder aber mit einem *negativen Trend* verbunden ist (sieben Abfallstoffe in Mehrfachversuchen). Da die Lösungsreaktionen während der Elution nicht bis zur thermodynamischen Equilibrierung ablaufen, sind die beobachteten Zusammenhänge als Summe unvollständiger Teilreaktionen zu verstehen. Welche Reaktionsmechanismen im einzelnen die Löslichkeit der Schwermetalle bei pH 4 kontrollieren, ist aufgrund der Komplexität des Systems nicht zu entscheiden.

Abb. 32: Temperatureinfluß auf das Elutionsverhalten einer MV-Rostasche in einem pH-stat-Versuch bei pH 4: Die Temperaturerhöhung zieht eine starke Verminderung der Lösungsgehalte von Haupt- und Nebenelementen nach sich.

Von den sieben untersuchten Abfallstoffen zeigt die MV-Rostasche die stärkste Reaktion auf die Temperaturänderung in der Suspension. Besonders Blei wird deutlich vermindert aus dem Feststoff in Lösung gesetzt. Bei Stoffen mit noch höherer ANC₂₄ (Galvanik- und Emulsionsschlamm) reagieren nur jeweils vereinzelte Komponenten mit reduzierter Löslichkeit, beispielsweise Chrom; Blei bleibt bei der



Elution des Emulsionsschlammes unter erhöhten Temperaturen unverändert mobil (ohne Abbildung).

Andere Materialien mit niedriger ANC_{24} , z. B. eine oxidische/silikatische Zinkhütten-schlacke oder eine silikatische Cu/Zn-Schlacke ändern ihr Mobilisationsverhalten nicht oder nur untergeordnet (ohne Abbildung). Ein Reststoff aus der Schwefelsäureproduktion (Kiesabbrand), der zu einem überwiegenden Teil aus hochgeglühten Oxiden besteht, setzt in einer 50° warmen Suspension weniger Eisen und geringere Anteile an Blei und Nickel frei (vergl Abb. 33).

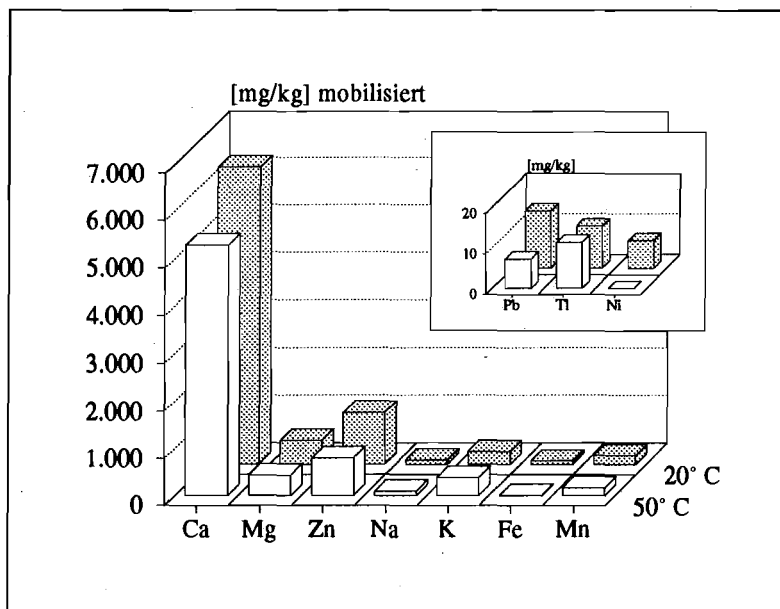


Abb. 33: Bei einem oxidischen Kiesabbrand wirkt sich die Temperaturerhöhung (pH 4) lösungsvermindernd auf Nickel, Blei und Eisen (nicht abgebildet) aus - alle anderen Elemente zeigen keine signifikante Reaktion.

Zur Beurteilung des Worst Case unter den Bedingungen des pH_{stat} -Versuchs ist es nicht notwendig, im Einzelfall sogar unzulässig, den in der Realsituation zu erwartenden Temperaturbereich zu verlassen. Eine Erhöhung der Temperatur kann eine Ver-

minderung maximal erreichbarer Lösungskonzentrationen bedeuten, läuft also der Bestimmung des größtmöglichen Schadensfalls entgegen. Für die praktische Anwendung des Verfahrens ist zumindestens eine Beschränkung auf den Umgebungstemperaturbereich von 20-25° empfehlenswert.

3.3.3 Behandlung der Eluate

3.3.3.1 Trennung von Eluat und Feststoff

Nach einem Schüttelversuch muß die Suspension aus Feststoff und Lösung wieder getrennt werden. Die DIN 38 414-S4 schreibt zu diesem Schritt vor:

"Nach Ablauf der Elutionsdauer wird der ungelöste Rückstand durch Filtrieren bzw. Zentrifugieren abgetrennt. Feste und flüssige Phase sind, soweit wie unter den Bedingungen möglich, zu trennen."

(DIN 38 414-S4, ABSCHNITT 7.1)

"Nach Versuchsende wird der ungelöste Rückstand durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Falls das Eluat dann noch nicht völlig klar ist, muß durch ein 0,45- μ m-Filter filtriert werden."

(DIN 38 414-S4, ABSCHNITT 7.3)

GÖRTZ (1987) konnte nachweisen, daß sich durch eine derart freie Wahl des Trennungsschritts im S4-Versuch für die Mobilisierung von beispielsweise Blei aus einer MV-Asche stark unterschiedliche Analysenwerte erzeugen lassen. Eine genaue Definition der Trennungsbedingungen ist also unumgänglich.

Der Transport von Schwermetallen in Sicker- und Grundwässern, wird nicht ausschließlich von der echt gelösten Fraktion getragen, sondern teilweise von kolloidal gelöster Spezies (SAUER & LIESER, 1986; LIESER, 1991). In Böden werden durch einsickernden Regen Tonminerale, Hydroxide und Huminstoffe in tiefere Horizonte verlagert (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; MÜCKENHAUSEN, 1982). Die Trennung zwischen partikulären oder echt gelösten Stoffen gründet sich auf eine Eigenschaft des Lichts: Teilchen, die Durchmesser haben, die unter der kleinsten Wellenlänge sichtbaren Lichts liegen ($0,4 \mu\text{m}$), lassen eine Lösung *klar* erscheinen und gelten als Bestandteil der "echten" Lösung.

Die Berücksichtigung des partikulären Schadstofftransports für die Beurteilung des Worst Case (FRIEGE ET AL., 1990) wirft die Frage nach einer Obergrenze der untersuchten Teilchengröße auf, die nicht zuletzt durch die Anforderungen der Analytik mitbestimmt wird.

3.3.3.1.1 Zentrifugieren

Bei der Zentrifugation werden Partikel in Suspension durch gegenüber dem Erdschwerefeld stark erhöhte Gravitationskräfte sedimentiert. Für die Sedimentationsgeschwindigkeit gilt die Stokes'sche Regel (MÜLLER, 1964; VON ENGELHARDT, 1973): Große Teilchen sinken schneller in Richtung der Gravitationskraft als kleine. Bei konstantgehaltener Gravitationskraft (abhängig von Rotationsgeschwindigkeit und Hebelarm der Zentrifuge) bleiben die Länge der Flüssigkeitssäule, die Temperatur der Suspension und die Viskosität der Lösung variable Größen der Trennung, die den Restgehalt des Eluats an Feststoffen mitbestimmen.

Speziell makromolekulare organische Stoffe - Huminstoffe aus Bodeneluaten und nicht-natürliche Verbindungen - können durch Kolloidbildung die Zähigkeit der Lösung verändern. Die Höhe der Flüssigkeitssäule ist abhängig vom Füllstand der Einsätze und deren Geometrie. Zentrifugieren kann unter diesen Bedingungen nie für alle Suspensionen normierte Verhältnisse bieten und darf allenfalls in Vorbereitung der weiteren Phasentrennung angewandt werden.

3.3.3.1.2 Filtrieren

Im Gegensatz zur Zentrifugation, bei der zahlreiche, bei Nichtbeachten von Standardwerten beliebig variierbare Einflußgrößen das Ergebnis des Elutionstests mitbestimmen können, bietet die Filtration einfach zu definierende feste Randbedingungen. Der Restgehalt der Lösung an Feststoff ist nicht die Funktion einer komplexen Gleichung (Stokes'sches Gesetz), sondern wird durch *einen* Faktor, die Porenweite eines Filters, bestimmt.

Über den gesamten Zeitraum der Versuchsentwicklung wurden die Eluate über ein Druckfiltrationsgerät (Druckaufbau mit Stickstoffgas) mit Cellulosenitratfiltern von dem Feststoffgehalt getrennt. Mit 50 mm Durchmesser bieten diese Filter einen genügend großen Querschnitt, um eine zügige Bearbeitung der Proben zu gewährleisten. Abbildung

34 zeigt das Ergebnis eines Elutionsversuchs bei pH 3 mit einem stark huminstoffhaltigen Oberboden, der durch Auftrag von Schleifschlämmen mit Schwermetallen belastet ist.

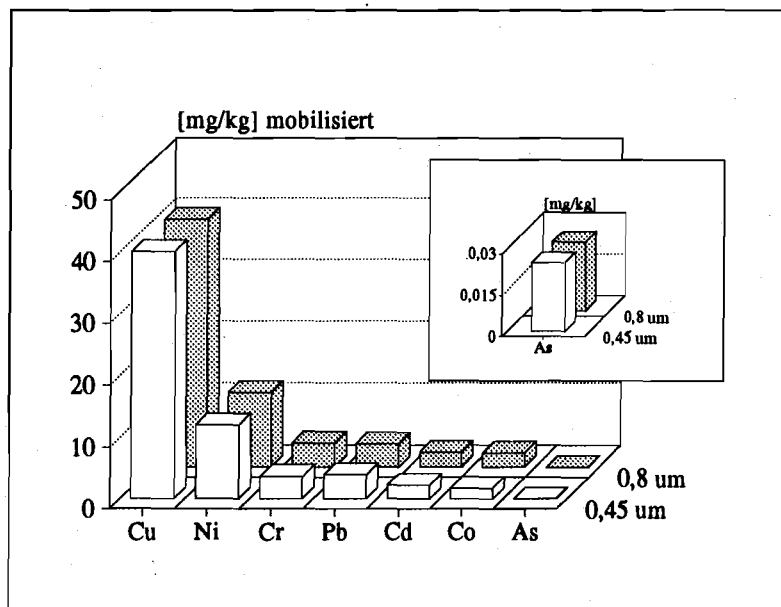


Abb. 34: Ein schwermetall-belasteter humoser Oberboden, eluiert bei pH 3: Zwischen der mit einem 0,45-µm-Filter gefilterten Probe und der Probe, die über ein 0,8-µm-Filter gegeben wurde, besteht kein signifikanter Unterschied. Die im Eluat mobilisierten Schwermetalle sind bei diesem pH-Wert nicht an Teilchen gebunden, die größer sind als 0,45 µm.

Zwischen den beiden gewählten Filterporenweiten (0,45 µm und 0,8 µm) besteht kein analytischer Unterschied. Tatsächlich sind

bei diesem pH-Wert nur geringe Anteile der organischen Verbindungen eines Bodens mobil. Huminstoffe sind nur mäßig polare Stoffe, die durch Dissoziation funktioneller Gruppen eine gewisse Löslichkeit in Wasser erreichen können. Bei einem sauren pH-Wert (pH 3 im vorliegenden Fall) liegt ein Großteil der Huminstoffe immobilisiert in der Festphase vor. Die Lösung wird offensichtlich hauptsächlich durch echt gelöste Schwermetalle (bzw. -komplexe) bestimmt.

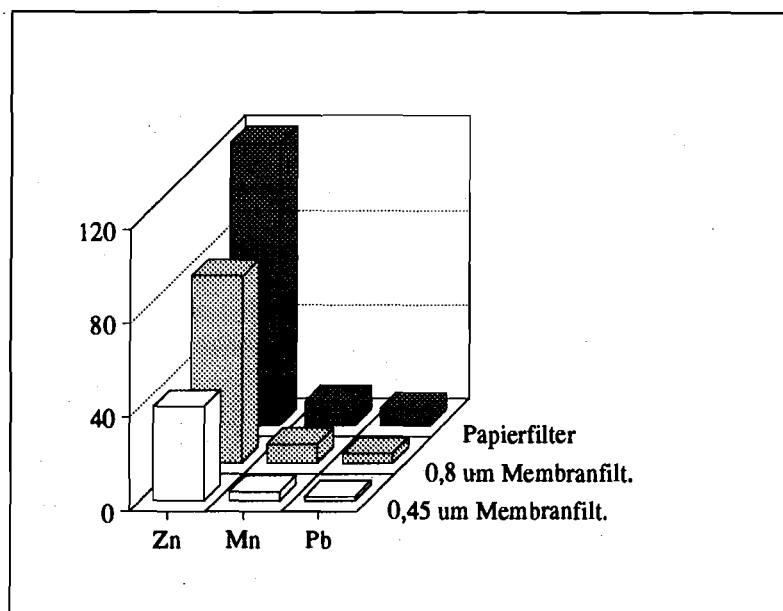


Abb. 35: Mit organischen Rückständen durchsetzter Gießereialsand im Elutionsversuch bei pH 11: Die nicht echt gelösten organischen Bestandteile tragen einen Teil der Schwermetallbelastung; das Ergebnis der Elution ist abhängig von der eingesetzten Filterart.

Anders sieht es aus, wenn Proben bei hohen pH-Werten eluiert werden. Säureunlösliche organische Verbindungen erhalten in diesem Milieu eine hohe Mobilität. Das trifft nicht

nur auf natürliche Verbindungen wie Huminstoffe zu, sondern auch auf zahlreiche eher

hydrophobe technische Produkte, die aufgrund der Dissoziation saurer Gruppen im alkalischen Milieu ihre Polarität erhöhen können. Ein Bodeneluat bei pH 4 ist weitgehend farblos - bei pH 11 dunkelbraun gefärbt. Ähnlich verhält sich ein durch organische Stützstoffe belasteter Gießereialtsand. Die im sauren Milieu immobilisierten Verbindungen werden bei pH 11 von der Sandfraktion abgelöst und lassen das Eluat nahezu undurchsichtig schwarz erscheinen.

Nur ein Teil dieser organischen Fracht ist echt gelöst. Nach der Filtration über verschiedene Filtertypen (Papierfilter, 0,8- μm - und 0,45- μm -Membranfilter) nimmt die Färbung der Lösung entsprechend der Porenweite ab. Interessant ist, daß auch die analytisch nachgewiesene Konzentration von Schwermetallen im Eluat eine deutliche Abhängigkeit von dem verwendeten Filtertyp zeigt (vergl. Abb. 35). Ein Großteil der bei pH 11 mobilisierbaren Schwermetallkonzentrationen ist offensichtlich an grobdispers verteilte organische Komponenten gebunden, die mit Filtern von 0,8 und 0,45 μm noch fraktionierbar sind.

Die Frage nach der oberen Grenze für die Teilchengröße, die in einem Eluat noch berücksichtigt werden sollte, ist nicht leicht zu beantworten. Unter entsprechenden Bedingungen, beispielsweise größter Körnung mit großen Porenkanälen (Bauschutt) oder einer teilweise aufgelockerten Struktur (durch Bioturbation in Böden) sind natürlich besonders auf kurzen Distanzen unter Starkregeneinfluß auch größte Partikel zu bewegen. Eine Einschränkung kann gemacht werden, wenn die *Grundwassergefährdung* betrachtet wird:

Deponiesickerwässer, die in einen Grundwasserleiter übertreten, werden durch die mechanische Filterwirkung des Korngerüsts von Schwebstoffen gereinigt. Grobdisperse Inhaltsstoffe, organische und anorganische Kolloide, können in gewissem Umfang, gesteuert durch Ad- und Desorptionsprozesse, durch den Aquifer transportiert werden (SAUER & LIESER, 1986). Filtration über ein 0,8- μm -Filter beläßt einen Teil der als "nicht echt gelöst" definierten Fraktion in dem Eluat und bietet den hier gewählten Kompromiß zwischen der Forderung, die Gesamtfracht an Schadstoffen bestimmen zu wollen und der Bedingung, dem Labor ein analysierbares Eluat zur Verfügung zu stellen.

3.3.3.1.3 Stabilität des chemischen Milieus in der Suspension

Nach Abtrennen der Elutionslösung von der Titrierstation beginnt der pH-Wert unkontrolliert zu driften. Dieser Zustand bleibt bis zur Konservierung des Eluats durch Zusatz von Säure erhalten; besonders kritisch ist eine Veränderung des chemischen Milieus, solange noch Reaktionen zwischen Feststoff und Lösungsphase möglich sind, d. h. bis die Filtration endgültig abgeschlossen ist.

Versuche mit Abfallstoffen zeigen, daß sich die Driftrate des pH-Werts in der Folge eines 24-stündigen sauren Elutionsversuchs nach Beendigung der Titration in der Größenordnung von 0,02-0,1 pH-Einheiten pro Stunde bewegt. Abbildung 36 zeigt das Driftverhalten des pH-Werts bei einem Emulsionsschlamm, der mit einer ANC_{24} von 2200 meq/kg einen der am stärksten puffernden Stoffe darstellt, die in diesem Vorhaben untersucht wurden. Auch bei der alkalischen Titration (ohne Abbildung) konnten entsprechend geringe Driftraten belegt werden.

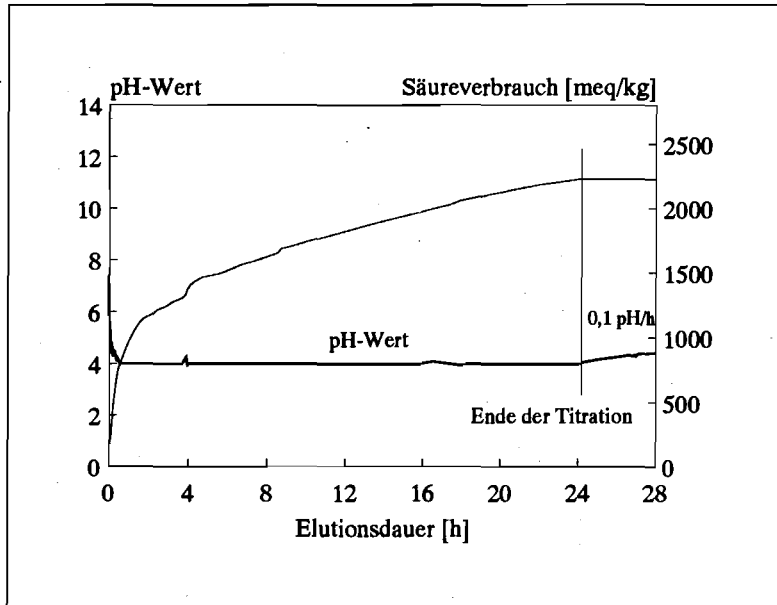


Abb. 36: pH-Drift in der Elutionslösung eines pH_{stat} -Versuchs mit einem hochpuffernden Emulsionschlamm. Die Driftrate beträgt 0,1 pH-Einheit pro Stunde.

Bei zügiger Filtration sollten nach einem pH_{stat} -Versuch keine nennenswerten Verschiebungen des Lösungsgehalts durch Veränderung des pH-Milieus in der Probe auftreten, d. h. daß dieser Schritt wenig Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Daten hat.

3.3.3.2 Stabilisierung des Eluats

BARRENSTEIN (1984) konnte in Versuchsreihen mit Grundwasserproben nachweisen, daß gelöste Schwermetalle innerhalb von wenigen Tagen durch Adsorption an Wandungen von Vorratsgefäßen teilweise aus der Lösung entfernt werden können, wenn die Proben nicht durch Ansäuerung auf pH 1 oder darunter stabilisiert werden.

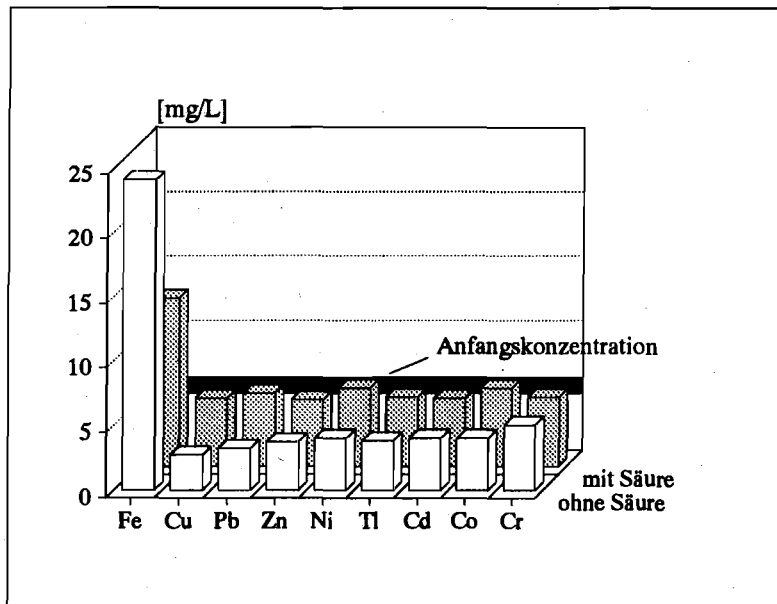


Abb. 37: Die Ansäuerung eines alkalischen Bodeneluats vermindert die Konzentration von Eisen. In der nicht konservierten Probe (vordere Reihe) sind nach 14 Tagen Standzeit eine Reihe von den in der Konzentration 5 mg/L zugesetzten Schwermetallen nur noch zu 50% nachweisbar.

Bei der Elution von huminstoffreichen Böden unter alkalischen Bedingungen fallen nach Ansäuerung des filtrierten Eluats säureunlösliche Anteile der mobilisierten Huminstoff-

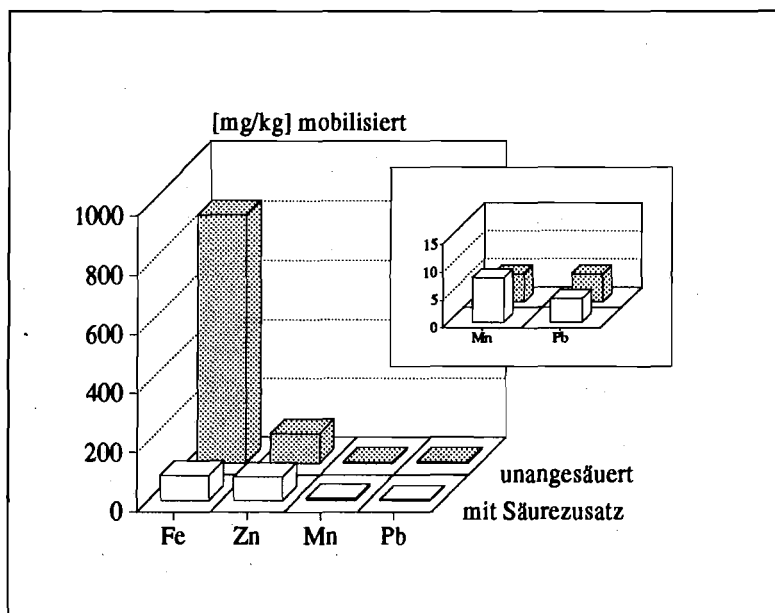
Fraktion wieder aus. In einem mehrwöchigen Versuch wurde ein alkalischer Auszug aus einem Oberboden, der mit Schwermetallstandards von 5 mg/L versetzt worden war, unter zwei unterschiedlichen Konservierungsmethoden gelagert:

- Konventionelle Ansäuerung mit Salpetersäure auf pH 1.
- Verschieden konzentrierte Zusätze eines starken Komplexbildners (EDTA) (2, 10 und 20 mmol/L). Der pH-Wert wurde zusätzlich zwischen pH 8, pH 10 und pH 12 variiert; außerdem wurden noch drei Versuche mit pH-Werten zwischen pH 3,5 und pH 5 abgeschlossen, die sich bei den verschiedenen konzentrierten Zugaben von EDTA einstellten.
- Zum Vergleich blieben zwei Parallelproben ohne konservierende Zusätze (pH 7).

In den **angesäuerten** Proben fielen zum Teil beträchtliche Mengen säureunlöslicher Huminstoffe aus (vergl. Abb. 37). Von den untersuchten Elementen (Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) wurde ausschließlich die Konzentration von Eisen um rund 50% vermindert. Für die anderen Komponenten konnte keine signifikante Verminderung des Lösungsgehalts nach 14 Tagen Standzeit nachgewiesen werden. Der hohe Überschuß an H_3O^+ -Ionen (0,1 mol/L) läßt die Adsorption/Komplexierung von Schwermetallionen an den organischen Koagulaten nur eingeschränkt zu.

Abb. 38: Die Ansäuerung eines alkalischen Eluats eines Gießereialtsands hat zur Folge, daß sich die Gehalte einzelner Elemente durch teilweise Ausfällung der organischen Lösungsvermittler vermindern können.

Die mit EDTA versetzten Proben (in den Konzentrationen 2, 10 und 20 mmol/L) blieben unter allen angelegten pH-Bedingungen stabil. Weder im alkalischen (pH 8, 10 und 12) noch im sauren Milieu (pH 5 und 3,5) konnte eine Verminderung der Schwermetallkonzentration in der 14 Tage alten Lösung festgestellt werden.



In der unbehandelten **Referenzprobe**, in der ebenfalls Huminstoffe ausgefallen waren, konnte nachgewiesen werden, daß die fehlende Konservierung unter den eingestellten neutralen pH-Bedingungen zu einer Verminderung der Lösungskonzentration führte (vergl. Abb. 37). Besonders stark betroffen waren Kupfer (-46%) und Blei (-36%), gefolgt von den Elementen Zn, Ni, Tl, Cd und Co, die jeweils zwischen 26 und 20% in ihren Lösungsgehalten abnahmen. Chrom lag in unveränderter Konzentration vor. Die Abfolge entspricht der Irving-Williams-Reihe (IRVING, 1948), die koordinationschemische Aspekte unterschiedlicher Elektronenkonfiguration beschreibt. TURNER (1981) konnte die Gültigkeit der Irving-Williams-Reihe für Komplexe mit Huminstoffen nachweisen. Fehlende Konservierung in Bodeneluaten begünstigt die Adsorption von Schwermetallen an Gefäß-

wandungen und die Komplexbildung an während der Lagerung wiederausgefällten Huminstoffen.

Ein Gießereialsand, der durch organische Bindemittel belastet ist (vergl. auch Kap. 3.3.3.1.2) setzt unter alkalischen Elutionsbedingungen einen Teil der wenig polaren Substanzen in die Lösung frei. Werden diese Eluate nach Abtrennung des Festanteils wieder angesäuert, flocken die teilweise stark gefärbten organischen Verbindungen wieder aus. Vergleichende Messungen (unter Addition von Standards) zwischen der Original- und der angesäuerten Probe zeigen, daß (mit Ausnahme von Mangan) die Schwermetallkonzentrationen bei Ansäuerung tendenziell kleiner werden (vergl. Abb. 38).

Ein signifikanter Unterschied ist wie bei den Bodenproben nur bei Eisen nachzuweisen.

Proben mit Huminstoffanteilen und Proben mit Gehalten technischer Organika können nach den Ergebnissen dieser Versuchsreihen unter Einschränkungen (Verminderung der Eisengehalte) mit Säure konserviert werden. Die interessierenden Schwermetalle werden trotz Ausfällung von wahrscheinlich lösungsvermittelnden organischen Verbindungen nur unwesentlich in ihrer Lösungskonzentration beeinflusst. Es besteht nach den vorliegenden Ergebnissen keine Notwendigkeit, zusätzlich Komplexbildner zur Stabilisierung der gelösten Schwermetalle hinzuzugeben. Schwermetalle, die bei der Ansäuerung der Proben in Lösung bleiben, werden auch bei Veränderungen der alternden Lösung nicht durch ausfallende organische Bestandteile mitgefällt.

Die aus pH_{stat} -Versuchen erhaltenen Eluate ähneln in der Zusammensetzung Aufschlußlösungen aus Königswasserauszügen (DIN 38 414 - S7). Entsprechend müssen bei der Analytik die gleichen Maßnahmen zur Qualitätssicherung getroffen werden wie bei S7-Auszügen.

Der in dieser Studie beschriebene Baustein eines erweiterten Elutionsversuchs ist, wie bereits in Kapitel 3.3.1.1 beschrieben, Bestandteil einer Untersuchungsreihe. Der pH_{stat} -Versuch schließt auf der einen Seite an bestehende Probennahmestrategien an (Kap. 3.3.1.1) und fügt sich auf der anderen Seite an weitentwickelte analytische Methodik an. Auf eine Beschreibung analytischer Maßgaben, die über die Hinweise in Kapitel 3.1 hinausgeht, wurde daher hier bewußt verzichtet.

4. Stellung des pH_{stat} -Versuchs im Vergleich bestehender Versuche

4.1 Definition der Kennwerte des Verfahrens

Die Ergebnisse des pH_{stat} -Versuchs führen zu zwei Kernaussagen:

- Die Beschreibung des Worst Case der Sickerwasserentwicklung von Deponien und Böden, definiert durch den pH-Wert.
- Hinweise zur Wahrscheinlichkeit, mit der der Worst Case aus rein chemischem Blickwinkel eintreten kann.

4.1.1 Aussagemöglichkeiten zum Worst Case der Deponiesituation

Das pH-abhängige Elutionsverhalten von Feststoffen kann nicht generalisiert werden. Unterschiedliche Bindungsformen und Oxidationsstufen steuern entscheidend die

Mobilisierungsmuster der umweltrelevanten Schadstoffe. Aus diesem Grund ist es notwendig, Feststoffe sowohl unter sauren als auch alkalischen Bedingungen zu eluieren, um dann die Entscheidung zu treffen, welches pH-Milieu den *Worst Case* markiert.

Wie im Routinetest nach DIN 38 414-S4 werden aus den Eluaten des pH_{stat} -Versuchs analytisch die mobilisierten Frachten bestimmt und auf den Feststoffeinsatz (in [mg/kg]) bezogen. Der Gegenüberstellung des pH-abhängigen Mobilisationsmusters eines Feststoffs bietet die Möglichkeit einer *qualitativen* Beurteilung. Die Beurteilung der Analysendaten im Vergleich mit noch zu definierenden Hintergrundwerten ermöglicht eine *quantitative* Aussage über den Worst Case der Ablagerungsgeschichte.

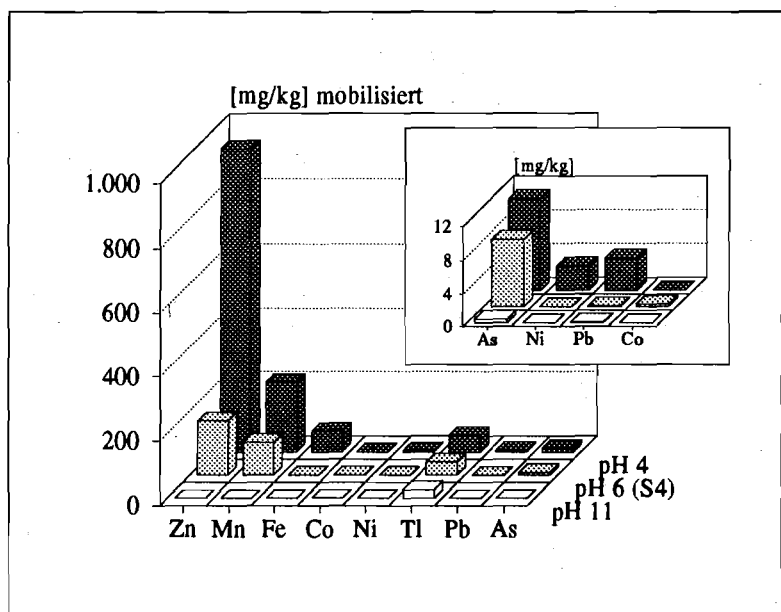
4.1.1.1 Qualitative Beurteilung des Worst Case

Der Vergleich der Elutionsdaten von Schüttelversuchen unterschiedlicher pH-Milieus gibt direkt Auskunft über das Lösungsverhalten von umweltrelevanten Inhaltsstoffen während der möglichen zeitlichen Entwicklung einer Ablagerung (Boden oder Deponie). Anhand der Elutionsdaten der beiden Extrembedingungen von pH 11 und pH 4 läßt sich eine Aussage treffen, welche Entwicklung des pH-Werts besonders ungünstig sein kann.

Abb. 39: Mobilisierungsmuster eines oxidischen Kiesabbrands; im Vergleich ein pH_{stat} -Versuch bei pH 4 (hintere Reihe), ein pH_{stat} -Versuch bei pH 11 (vorn) und ein S4-Schüttelversuch (Mitte).

Bei einem Rückstand aus der Schwefelsäureproduktion, einem oxidischen Schwefelkiesabbrand (Abb. 39), stellen saure pH-Bedingungen den Worst Case dar - hier werden beispielsweise Zink, Blei und Cobalt bevorzugt in Lösung gesetzt. Dieses Verhalten ist nicht immer voraussagbar: Obwohl ein saures pH-Milieu die Lösung der meisten Schwermetalle begünstigt, ließ sich bei der Elution vieler Abfallstoffe (ohne Abbildung) nachweisen, daß unter anderem Blei zu den Elementen gehört, die *auch bei hohen pH-Werten* in großen Konzentrationen mobilisiert werden können. Bei Anwesenheit organischer Komplexbildner (Huminstoffe in Bodenproben oder technische Produkte in Abfallstoffen) ist verstärkt mit der Freisetzung von Schwermetallen unter alkalischen pH-Bedingungen zu rechnen.

Aus dem Vergleich der drei unterschiedlichen Elutionsmilieus läßt sich für den Kiesabbrand, der in Nordrhein-Westfalen in großen Mengen anfällt, eine weitere wesentliche Aussage treffen: Thallium ist unter allen getesteten pH-Bedingungen, im sauren, alkali-



schen und nahezu neutralen Bereich gleich mobil. Das Halbmetall Thallium liegt nach dem Röstungsprozeß teilweise in sulfatischer Bindung vor (LEE, 1971), deren Lösung keinen Protonentransfer einschließt. Auch Arsen (kleines Bild in Abb. 39) ist im schwach und stark sauren Milieu hochmobil und nur durch Einstellung alkalischer pH-Werte zu immobilisieren.

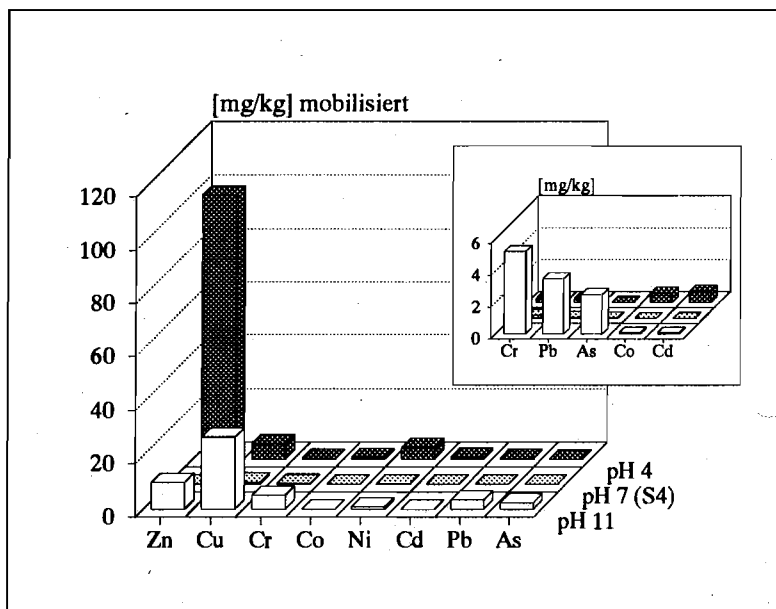


Abb. 40: Ein belasteter Oberboden (Auenlehm) im pH_{stat} - und S4-Schütteltest. Umweltrelevante Schwermetalle und -metalloide können auch unter alkalischen Bedingungen freigesetzt werden.

Das durch den Vergleich der Ergebnisse saurer und alkalischer Elutionsversuche qualitativ beurteilbare Gefährdungspotential des Kiesabbrands ist hoch, da nachweisbar ist, daß die hochtoxischen Metalloide Thallium und Arsen in leichtlöslichen und weitge-

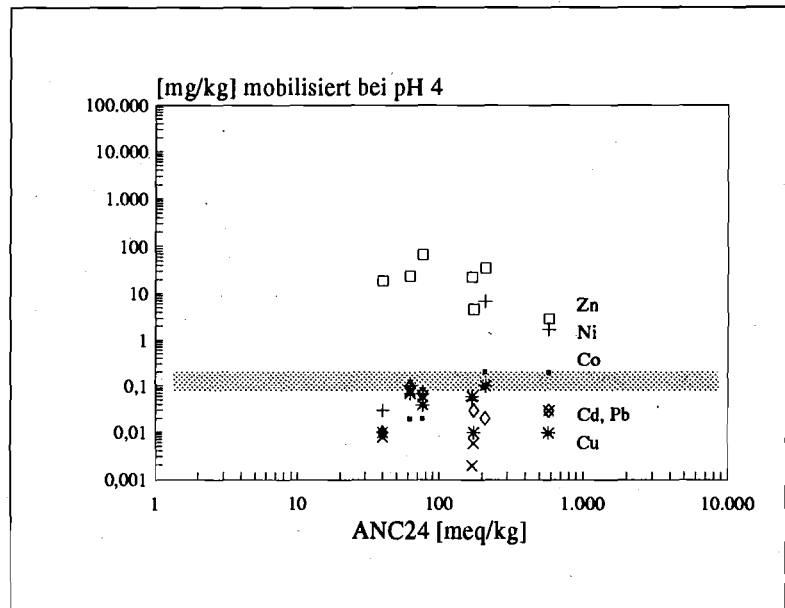
hend pH-unabhängigen Bindungsformen vorliegen.

Die oben bereits angesprochene Mobilisation von Schwermetallen im alkalischen Milieu durch Bildung von (wahrscheinlich) Hydroxokomplexen wird bei Böden durch Adsorption/Komplexierung an alkalilösliche Huminstoffe noch verstärkt. Für einen durch Auftrag von metallischem Schleifstaub belasteten Oberboden läßt sich die qualitative Entscheidung, welches pH-Milieu den *Worst Case* beschreibt, nur elementspezifisch treffen (vergl. Abb. 40). Besonders Zink und Nickel sind im sauren Milieu hochmobil, Kupfer, Chrom, Blei und Arsen auch oder ausschließlich im alkalischen Milieu.

4.1.1.2 Quantitative Einschätzung des Worst Case

Schüttelversuche wie auch viele Laborsäulentests liefern Ergebnisse, die nur unter den speziellen Versuchsbedingungen uneingeschränkte Gültigkeit haben, d. h. *methodisch* definiert sind (vergl. auch Kap. 2.1.1). Bereits der Vergleich von Analysendaten aus S4-Versuchen mit Grenzwerten der Trinkwasserverordnung, also der direkte Bezug von Lösungskonzentrationen eines Elutionsversuchs auf Konzentrationsangaben des Grundwassers, ist nicht zulässig. Für die Beurteilung von Elutionsdaten muß ein eigenes Bezugssystem angewandt werden, d. h. grundwassergefährdende Proben können nur als solche erkannt werden, wenn mit der gleichen Untersuchungsmethode gewonnene Hintergrunddaten für als unbedenklich geltende Stoffe existieren.

Abb. 41: Elutionsergebnisse von wenig belasteten Böden aus dem Raum Bochum und Castrop-Rauxel (pH 4). Die Analysendaten für eine Auswahl von Schwermetallen sind gegen die ANC₂₄ aufgetragen und nicht weiter differenziert. Außer für Zink (Quadrate) und zwei Ausnahmen für Nickel (Kreuze) bewegen sich die Ergebnisse unterhalb von etwa 0,2 mg/kg.

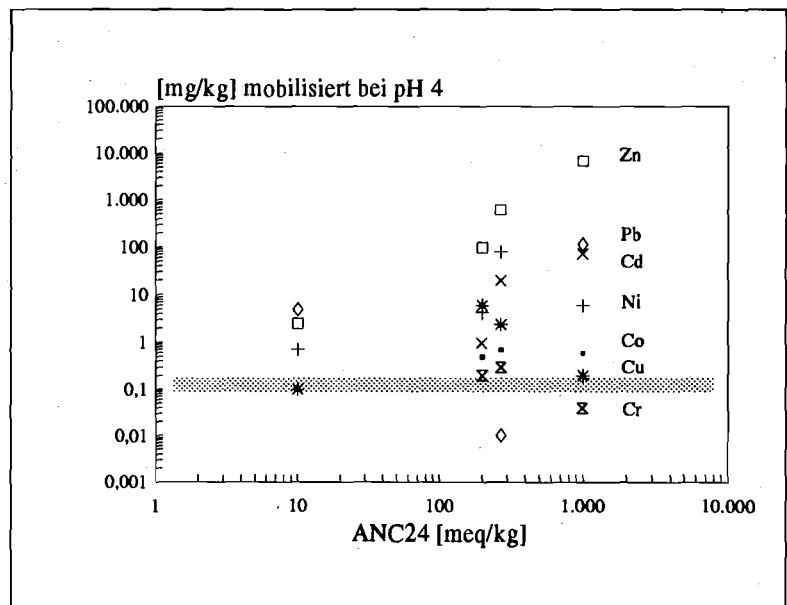


Deponierte Abfallstoffe wie auch durch anthropogenen Eintrag belastete Böden unterliegen den gleichen Umwelteinflüssen wie

nicht-fremdbelastete "natürliche" Böden. Es ist daher naheliegend, Elutionsdaten wenig belasteter Böden als Referenz für die Ergebnisse von Schüttelversuchen heranzuziehen.

Abbildung 41 gibt einen nicht weiter aufgeschlüsselten Überblick über Analyseergebnisse von pH_{stat}-Versuchen (pH 4) an Grünland- und Ackerböden aus dem Ruhrgebiet. Die Proben wurden wie die Bodenproben der belasteten Standorte oberflächennah unterhalb der Wurzelzone entnommen und ausschließlich zu Vorversuchen eingesetzt; sie sind nicht weiter dokumentiert. Auffällig ist, daß die Freisetzung der meisten Schwermetalle auf einen Konzentrationsbereich unterhalb von 0,2 mg/kg beschränkt ist. Zink (Quadrate) ist im pH_{stat}-Versuch bei pH 4 hochmobil und weist deutlich erhöhte Werte auf.

Abb. 42: Elutionsergebnisse von hochbelasteten Böden bei pH 4: Die Schwermetalle sind im Vergleich zu den minderbelasteten Böden (Abb. 41) in deutlich höheren Konzentrationen freisetzbar.



Im Kontrast dazu liegen die Mobilisationsraten bei hochbelasteten Böden (vergl. Abb. 42) und bei Abfallstoffen aus Industrie und kommunaler Müllverbrennung (vergl. Abb. 43) weitgehend oberhalb dieser willkürlich gesetzten Schranke von 0,2 mg/kg.

Zu den hochbelasteten Böden zählen außer sehr extremen Proben aus dem Erzabbaugebiet

von Stolberg und Mechernich ein durch Schleifschlämme belasteter Oberboden aus Solingen wie auch ein klärschlammbelasteter Ackerboden aus dem Raum Hagen.

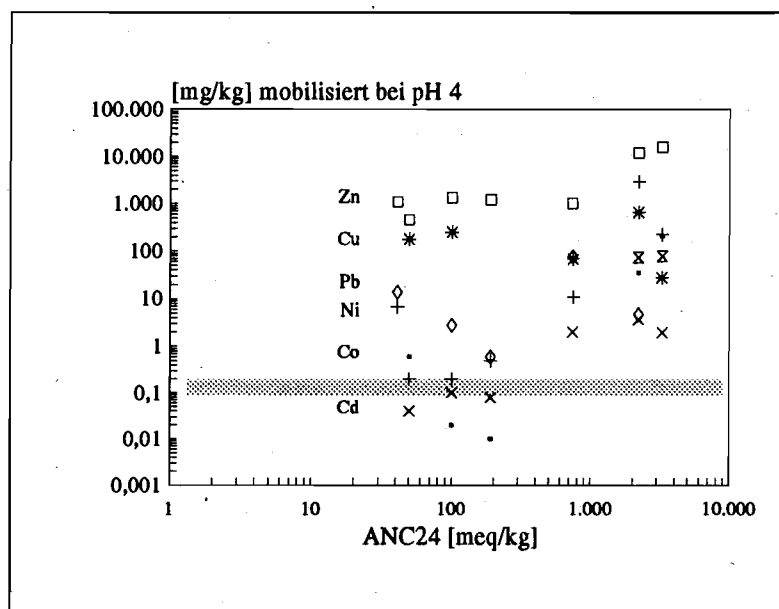


Abb. 43: Auch Abfallstoffe setzen unter den Elutionsbedingungen des pH_{stat} -Versuchs wesentlich höhere Konzentrationen umweltrelevanter Schadstoffe frei als die als Referenz herangezogenen minderbelasteten Böden (Abb. 41).

An dieser Stelle können nur Ansätze zur quantitativen Beurteilung der Elutionsergebnisse dargestellt werden - die zur Zeit verfügbare Datenbasis ist nicht ausreichend, um eindeutige Aussagen zu diesem Punkt zu machen. Die gesetzte

Schwelle von 0,2 mg/kg dient nur zur Verdeutlichung von Zusammenhängen und ist *nicht* als Vorgriff auf die Bildung von Richt- oder Grenzwerten gedacht.

Diesem Vorhaben zur Entwicklung eines neuen Routinetests sollte sich eine Studie anschließen, die durch Serienuntersuchungen von Abfallstoffen und Böden den Maßstab zu formulieren hilft, der die *quantitative* Beurteilung des Gefährdungspotentials von Feststoffen mit dem pH_{stat} -Versuch ermöglicht.

4.1.1.3 Beurteilung der Eintritts-Wahrscheinlichkeit des Worst Case

Die saure wie auch die alkalische Titration einer Suspension aus Feststoff und Lösungsmittel liefert einen zusätzlichen Parameter, der bei anderen Elutionsversuchen nicht zugänglich ist: Die *pH-Pufferkapazität* des Materials, die direkt aus dem Säure/Basen-Verbrauch abgeleitet werden kann und als Materialkonstante in der Einheit [meq/kg] (Ladungseinheit pro Masseneinheit) angegeben wird. Die zeitlich begrenzte Durchführung des pH_{stat} -Versuchs (24 Stunden) ermöglicht keine *absolute* Bestimmung dieser Größe; die Säureneutralisationskapazität (Acid Neutralizing Capacity = ANC) eines Feststoffs, ermittelt im pH_{stat} -Versuch, wird hier als ANC_{24} definiert, die Basenneutralisationskapazität entsprechend als BNC_{24} . Beide Parameter können, wie alle Ergebnisse von Elutionsversuchen, nur im Rahmen der Versuchsbedingungen bewertet werden, sind also *methodisch* festgelegt.

Die Pufferkapazität beschreibt - allgemein formuliert - das Beharrungsvermögen einer Größe gegenüber dem System von außen aufgezwungenen Änderungen. Ein Feststoff, der mit Wasser in Kontakt gebracht wird, stellt in ersten Lösungsreaktionen den pH-Wert der Lösung ein. Wie lange dieser Zustand unverändert erhalten bleiben kann, wenn beispielsweise das Sickerwasser durch nachfließende saure Niederschläge ständig an H_3O^+ -Ionen

angereichert wird, ist abhängig davon, in welchem Umfang der Feststoff durch weitere Lösung das pH-kontrollierende Säure-Base-Gleichgewicht erhalten kann. Ein in der Natur sehr wichtiges Puffersystem ist der Karbonat-Puffer, der sich in Verwitterungshorizonten auf kalkigem Ausgangsgestein etablieren kann und den pH-Wert im Bereich der ersten Dissoziationskonstanten im neutralen bis leicht alkalischen pH-Bereich stabilisiert. In kalkarmen Bodenhorizonten oder industriellen Abfallstoffen übernehmen hydroxidische und oxidische Verbindungen die Pufferung des pH-Werts; in Böden dominieren Aluminium- und Eisenoxihydrate, die den pH-Wert nach Erschöpfung des Karbonatpuffers im Bereich von pH 4 bzw. pH 3 abfangen (PRENZEL, 1985).

Feststoff	ANC ₂₄ [meq/kg]	BNC ₂₄ [meq/kg]
Kiesabbrand	40	45
Cu-Silikatschlacke	50	75
Gießereialtsand	90	12
Zinkhüttenschlacke	100	40
Zinksalz	190	200
MV-Asche	740	10
Emulsionsschlamm	2200	350
Galvanikschlamm	3250	210
Acker Mechernich (belastet)	10	95
Auenboden Solingen (unbelastet)	11	
Ackerfläche Hagen	39	
Ackerfläche Bochum	40	
Weide Castrop-Rauxel	60	
Grünfläche Uni Bochum	75	
Grüngürtel Bochum	170	
Straßensaum Bochum	170	
Auenboden Solingen	200	120
Auenboden Kemnader See	210	
Auenboden Hagen	270	300
Gartenfläche Stolberg	530	
Haldenoberboden Stolberg	1000	110
Acker Mechernich (unbelastet)	2500	
Grundwasserleiter (Amern)	2,5-81	

Tab. 2: Neutralisationskapazitäten von Abfallstoffen, Böden und einem Grundwasserleiter.

Unter den beiden im Elutionsversuch ermittelten Größen für die Neutralisationskapazität kommt der ANC_{24} unter den normalen Verwitterungsbedingungen eine besondere Bedeutung zu, da die Niederschlagswässer geringe pH-Werte aufweisen (GÜNTHER & KNABE, 1976; BARTELS & BLOCK, 1985).

Tabelle 2 gibt einen Überblick über eine Auswahl von Feststoffen, die während der Verfahrensentwicklung im pH_{stat} -Versuch untersucht wurden. Sowohl bei den Abfallstoffen wie auch bei Böden und Sedimenten aus Grundwasserleitern existiert ein breites Spektrum an Werten für die Säureneutralisationskapazität nach 24 Stunden (ANC_{24}) sowie für die BNC_{24} .

Sowohl ANC_{24} wie auch BNC_{24} sind ein Maß für die *Wahrscheinlichkeit aus chemischer Sicht*, mit der sich das pH-Milieu und damit die beobachtete Mobilisation unter natürlichen Bedingungen entwickeln kann. Ein Kiesabbrand aus der Schwefelsäureproduktion setzt der "sauren Titration" durch Niederschlagswässer einen vergleichsweise niedrigen Widerstand entgegen (40 meq/kg), wogegen z. B. ein kalkstabilisierter Emulsionsschlamm durch seine hohe ANC_{24} den initialen pH-Wert in der Porenlösung lange Zeit aufrechterhalten kann.

Bei den Böden sind die kalkarmen siltig-tonigen Böden aus Mechernich und Solingen sehr arm an puffernden Verbindungen; relativ junge Überschwemmungshorizonte aus den Flußauen von Ruhr und Wupper haben Säureneutralisationskapazitäten von 200-270 meq/kg. Böden auf karbonatreichen Ausgangsgesteinen können sehr hohe Werte für die ANC_{24} erreichen, wie beispielsweise Böden aus dem Erzabbaugebiet Stolberg oder Mechernich.

Die exemplarisch untersuchten Sedimente eines Grundwasserleiters der niederrheinischen Bucht (Amern bei Viersen) weisen in den oberen kalkarmen Horizonten die geringste Pufferkapazität gegenüber saurer Titration auf (vergl. Tab. 2). Im Bereich dieser wenig puffernden Lagen ist das Grundwasser durch hohe Schwermetallgehalte belastet (SCHULENBERG, 1989), die möglicherweise aus bereits aufgelösten Karbonaten stammen (vergl. auch Kap. 6.2); der pH-Wert ist auf minimal pH 4,8 abgesunken (vergl. Abb. 86).

Die Wahrscheinlichkeit des Worst Case kann durch den pH_{stat} -Versuch nur aus *chemischer Sicht* erfaßt werden und muß in jedem Fall durch eine Beurteilung der lokalen hydrogeologischen Gesamtsituation ergänzt werden. Schluffig-tonige Oberböden wie das zitierte Beispiel aus Mechernich besitzen nur eine geringe Wasserdurchlässigkeit mit k_f Werten im Bereich von 10^{-8} m/s oder darunter; der Kiesabbrand dagegen, dessen Körnung hauptsächlich im Fein- bis Mittelsandbereich liegt, erreicht k_f -Werte von $5 \cdot 10^{-6}$ m/s, der kiesig-sandige Grundwasserleiter Werte zwischen 10^{-4} - 10^{-3} m/s. Die in Tabelle 2 angeführte Müllverbrennungsasche erreicht ebenfalls Durchlässigkeitsbeiwerte von 10^{-4} m/s. In einer umfassenden Beurteilung muß die Einschätzung der Wahrscheinlichkeit der Versauerung der Porenlösung mit der damit verbundenen Schwermetallmobilisation für drei Beispielsstoffe wie folgt aussehen:

Belastete Ackerfläche in Mechernich (vergl. Kap. 6.1.3.2): Aus chemischer Sicht ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß das Grundwasser durch mobilisierbare Schadstoffe belastet werden kann, weil die ANC_{24} sehr gering ist - aus hydrogeologischer Perspektive wird diese Möglichkeit vermindert, da das Material eine geringe Wasserdurchlässigkeit besitzt.

Kiesabbrand (vergl. Kap. 6.1.1.1): Die ANC_{24} ist niedrig, die Wasserdurchlässigkeit hoch - wenn die qualitative Beurteilung des pH_{stat} -Versuchs ergeben hat, daß der Worst Case im sauren Milieu zu erwarten ist, muß die Wahrscheinlichkeit als hoch eingeschätzt werden.

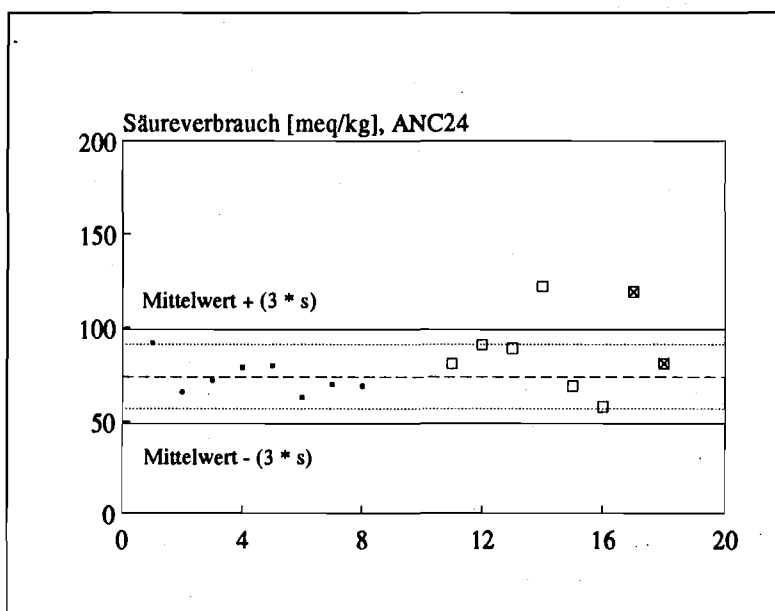
MV-Asche (vergl. Kap. 6.1.1.2): Eine gute Wasserdurchlässigkeit des Materials steht einer hohen ANC_{24} gegenüber; d. h. daß das Gefährdungspotential des Feststoffs für Grundwasser aus chemischer Sicht gemindert ist.

4.1.2 Genauigkeit des Verfahrens

Reihenuntersuchungen an zwei Abfallstoffen, einer silikatisch/oxidischen Zinkhüttenschlacke und einer MV-Asche zeigen, daß die Ermittlung des Säureverbrauchs Schwankungen ausgesetzt ist (vergl. Abb. 44 und Abb. 45). Meßpunkte gleicher Signatur in den beiden Abbildungen entstammen einer Grundmenge, die über einen Probenteiler auf acht Einzelproben aufgeteilt wurde.

Für die erste, acht Proben umfassende Probenreihe wurden der Mittelwert und die 2-s- und 3-s-Schranken (Mittelwert $\pm 2 \cdot$ bzw. $3 \cdot$ Standardabweichung) berechnet. Bei der relativ homogenen Zinkhüttenschlacke sind für nachfolgende Versuche typische Schwankungen um den Mittelwert und zwei Ausreißer zu erkennen: Bei der MV-Asche hingegen - einem überaus inhomogenen Material - zeigt sich, daß die folgenden Meßreihen (große Quadrate in Abb. 45) bei gleichbleibender interner Streuung einer anderen Probengesamtheit entstammen.

Abb. 44: Schwankungen des Säureverbrauchs einer Zinkhüttenschlacke: Gleiche Signaturen entsprechen jeweils einer Probenreihe, die mit einem Probenteiler aus einer Grundprobe erzeugt wurde. Aus der ersten Versuchsreihe wurden die 2-s-Linie (punktirt) und die 3-s-Linie (durchgezogen) berechnet. Im Vergleich der Säureverbrüuche der einzelnen Versuchsreihen wird deutlich, daß die Probeninhomogenität des Materials keine große Rolle spielt; zwei Stichproben liegen außerhalb der Normalverteilung der ersten Serie.



Absolut gesehen schwankt der Säureverbrauch mit einer Abweichung von etwa 50 meq/kg um den Mittelwert. In die Streuung gehen Probeninhomogenitäten, Einwaagefehler, Kalibrierfehler der Elektroden und Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Titerfaktors der verwendeten Reagenzien ein. Da die ANC_{24} wie auch die BNC_{24} aus 100 g auf 1000 g hochgerechnet wird, werden relativ geringe Schwankungsbreiten im Säure-

/Basenverbrauch durch die Multiplikation mit dem Faktor 10 hervorgehoben. Bei Beurteilungen der ANC_{24} und BNC_{24} muß diese Streubreite berücksichtigt werden.

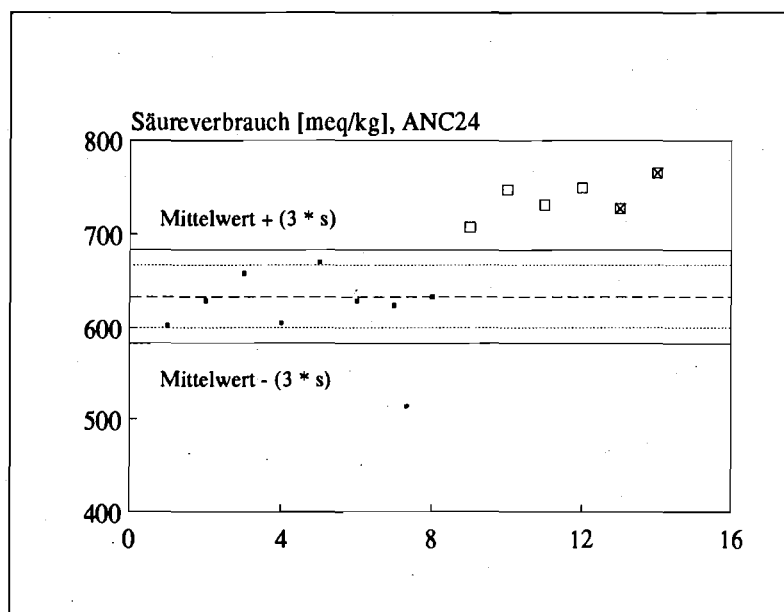


Abb. 45: Schwankungen des Säureverbrauchs einer MV-Asche: Gleiche Signaturen entsprechen jeweils einer über einen Probenteiler geteilten Probenreihe. Aus der ersten Versuchsreihe wurden die 2-s-Linie (punktirt) und die 3-s-Linie (durchgezogen) berechnet. Starke Inhomogenitäten des Materials beeinflussen das Ergebnis der Titration.

Die Qualität des Analysergebnisses - in diesem Fall der Bestimmung der pH-Pufferkapazität - kann durch routinemäßige Titration einer Standardsubstanz (homogenisierte Referenz-Abfallstoffe) statistisch überwacht werden, wie es in der Analytik bereits eingeführte Praxis ist (LWA, 1990).

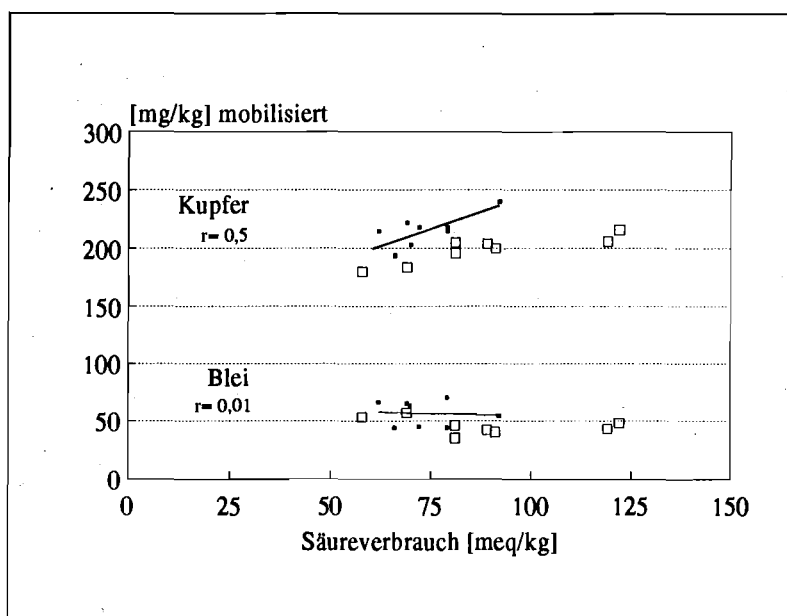


Abb. 46: Reihenuntersuchungen an einer silikatischen Zinkhüttenschlacke: Schwankungen in der analytisch bestimmten Mobilisation von Kupfer korrelieren mit dem unterschiedlichen Säureverbrauch der Suspension, während in die Streuung der Bleiwerte hauptsächlich Probeninhomogenitäten und analytische Unsicherheiten eingehen.

Auch die Ergebnisse der Eluatanalyse unterliegen einer Streuung. Abbildung 46 zeigt die Streubreite für die Komponenten Kupfer und Blei (Zinkhüttenschlacke). Die Mobilisation von Kupfer steht in Zusammenhang mit der streuenden Säureneutralisationskapazität (ANC_{24}); gleichzeitig ist erkennbar, daß die Probenreihen (Punkte und Quadrate) durch Inhomogenitäten des Materials oder durch einen analytischen Fehler in zwei Gesamtheiten getrennt werden. Bei dem Element Blei

spiegelt die beobachtete Streuung ausschließlich die Probeninhomogenität und den Analysefehler wider.

Bei der MV-Asche (vergl. Abb. 47) sind die Verhältnisse für die beiden Elemente vertauscht. Die Mobilisation von Blei ist hochsignifikant mit der gemessenen ANC_{24} gekoppelt, während die Schwankungen im Nachweis von Kupfer ihre Ursache in der Probenvorbereitung und der Analytik haben.

Für alle dargestellten Zusammenhänge muß beachtet werden, daß die Lösungskonzentration relativ zur Feststoffeinwaage umgerechnet werden. Bei Einsatz von 100 g Feststoff geht in die Berechnung mobilisierter Anteile in [mg/kg] der Faktor 10 ein.

Abb. 47: Reihenuntersuchungen an einer MV-Asche: Unterschiedliche Säureverbräuche korrelieren hoch mit der nachgewiesenen Mobilisation von Blei. Der Zusammenhang zwischen der Streubreite von Kupfer und der ANC_{24} ist dagegen relativ gering.

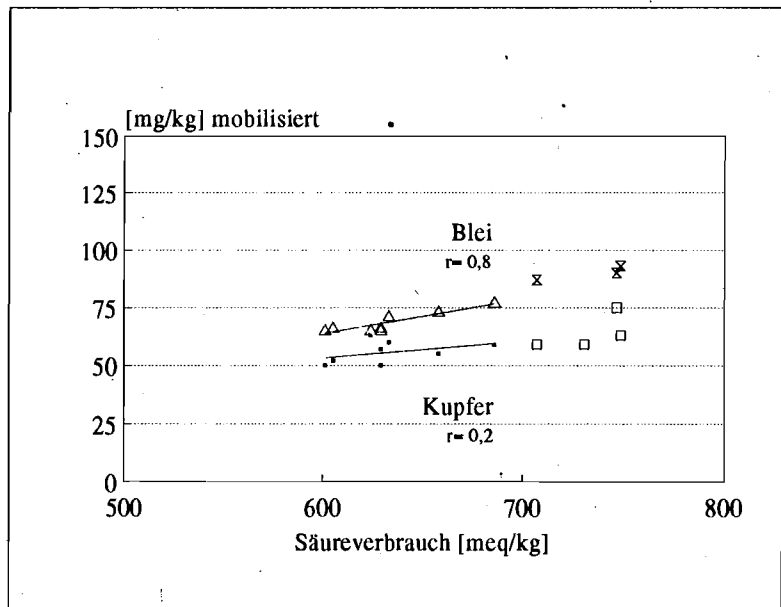
Die Daten belegen in ihrer Gesamtheit, daß die Qualität des Elutionsergebnisses in hohem Maße von einer sorgfältigen Probenvorbereitung und sachgerechter Bedienung der Titrierstation abhängig sind.

Besonderes Augenmerk ist auf die Wartung der pH-Elektroden zu richten; die Steigung der Elektroden und Absolutwerte der mit pH-Standards gemessenen Potentiale sollten für jede Elektrode einzeln auf Kontrollkarten dokumentiert und von der Titrierstation in der Datenbank mit den Titrationsdaten archiviert werden.

Die intern von den Labors durchgeführte Qualitätssicherung des pH_{stat} -Versuchs, die sich auf ANC_{24}/BNC_{24} -Bestimmungen an standardisiertem Material und die statistische Kontrolle von direkt zugeordneten Meßgrößen (Elektrodenparameter, Säure- bzw. Basentiterfaktor) stützt, sollte durch externe Ringversuche unter Einsatz von Feststoffstandards ergänzt werden.

4.2 Vergleich des Verfahrens mit anderen Elutionsversuchen

Der pH_{stat} -Versuch ist ein neuer Ansatz, Feststoffe auf ihr Gefährdungspotential für Grundwässer zu untersuchen. Vorhandene Testmethoden müssen in einen sinnvollen Zusammenhang mit diesem erweiterten Elutionsverfahren gebracht werden.



4.2.1 S4-Versuch (Kaskadentest)

Die Elution nach DIN 38414-S4, die ursprünglich als Bestandteil der "Deutschen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Schlamm und Sedimenten" konzipiert wurde, ist inzwischen auf die Beurteilung des Auslaugverhaltens von Feststoffen aller Art ausgedehnt worden. Die Materialien werden in einem festen Verhältnis (L/S (oder Q) = 10) mit destilliertem Wasser versetzt und 24 Stunden in Suspension gehalten. Das Ergebnis des Versuchs beschreibt nach der Zielsetzung der Einheitsverfahren "die Eluierbarkeit mit Wasser". In einer Erweiterung des genormten Verfahrens werden sogenannte Kaskadentests durchgeführt, die sich in zwei Gruppen gliedern:

- Kaskadentests mit *zunehmendem* Lösungs-/Feststoffverhältnis:

Die Probe wird nach der ersten Elutionsphase in drei folgenden Stufen erneut mit destilliertem Wasser versetzt und eluiert (in Schritt 3 und 4 mit der doppelten Menge Wasser wie in Schritt 1 und 2). Das kumulativ über die Einzelschritte berechnete Ergebnis (in mg/kg) beschreibt die maximale Eluierbarkeit des Feststoffs (FRIGGE, 1988A, 1988B).

- Kaskadentests mit *abnehmendem* Lösungs-/Feststoffverhältnis:

Nach der erstmaligen Elution wird 75% des abfiltrierten Eluats frischer Feststoff zugesetzt und in zwei analogen Stufen weiter eluiert. Das Resultat dieser Versuchsreihe beschreibt die maximal im Eluat erreichbare Konzentration (in mg/kg) einer Komponente (FRIGGE, 1988A, 1988B).

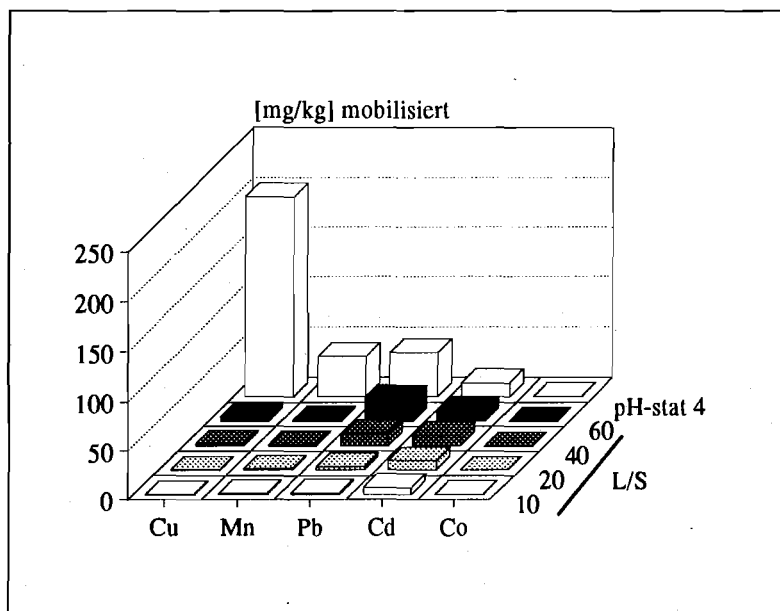


Abb. 48: Vergleich von Kaskadentests mit zunehmendem Lösungs-/Feststoff-Verhältnis L/S und einem pH_{stat} -Versuch bei pH 4 (L/S 10) an einer Zinkhütten-Schlacke. Die Ergebnisse der Einzelversuche des Kaskadentests werden in Richtung zunehmenden L/S rechnerisch kumuliert.

Auch die DIN 38414-S4 sieht mehrmalige Elution des Feststoffs vor; die Wiederholffrequenz der Einzelschritte einer solchen Kaskade wurde jedoch nur in der vagen Aussage "Gegebenenfalls wird die Elution noch ein- oder mehrmals wiederholt." (DIN 38414-S4, ABSCHNITT 7.2) formuliert.

Ein Vergleich von Daten aus einem pH_{stat} -Versuch und Ergebnissen eines Kaskadenversuchs mit abnehmendem Lösungs-/Feststoffverhältnis ist nicht zulässig. Der Kaskadenversuch mit *abnehmendem* L/S-Verhältnis ist ein Ansatz, um die Eluierbarkeit von Feststoffen unter wesentlich niedrigeren L/S-Werten zu testen, wie sie für die Verhältnisse in Depo-

nien zutreffen. Die Prüfgröße ist als die unter diesen Umständen maximal zu erwartende

Lösungskonzentration in [mg/L] definiert, während der pH_{stat} -Versuch von seiner Konzeption her Daten zur relativen Mobilität von Schadstoffen in bezug auf die Feststoffeinwaage geben soll (in [mg/kg]).

Lösungskonzentrationen, wie sie in Eluaten eines pH_{stat} -Versuchs auftreten, dürfen nicht - wie es in der Definition des Kaskadenversuchs vorgesehen ist - als real zu erwartende Konzentrationen in einem Sickerwasser interpretiert werden. Die Ergebnisse des pH_{stat} -Versuchs gelten nur im Rahmen dieser speziellen Elutionsbedingungen und dürfen nur mit Referenzwerten verglichen werden, die auf der gleichen Versuchsdurchführung basieren.

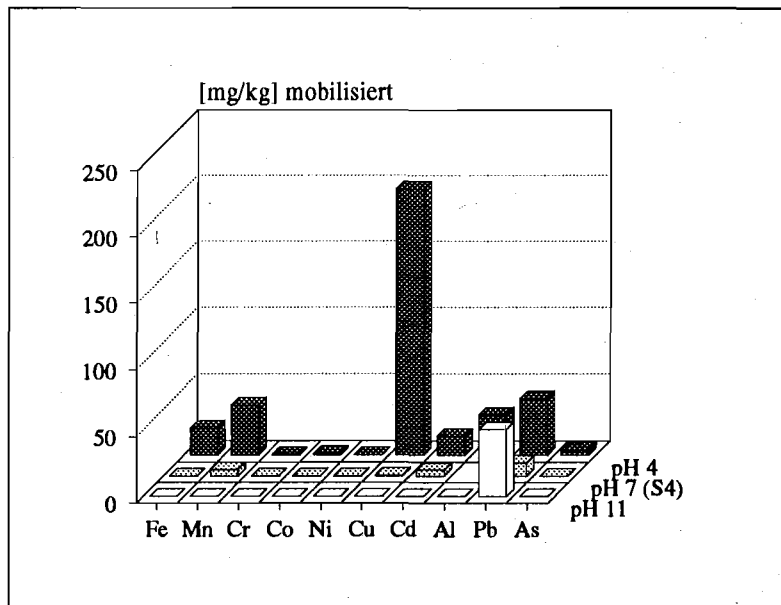
Abbildung 48 zeigt, welche Aussagemöglichkeiten eine kaskadierte Elution mit destilliertem Wasser (L/S zunehmend) bietet: Bei einigen Elementen einer Zinkhütten-Schlacke ist durch Addition der Einzelversuche eine Zunahme der Mobilität nachweisbar. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei Blei, das bei pH-Werten um pH 6 durch mehrfache Elution mit frischem Lösungsmittel stärker aus dem Feststoff eluiert werden kann als bei einer einmaligen Behandlung. Auf der anderen Seite wird die Konzentration von Cadmium in der Lösung offensichtlich von einer in nur begrenzter Menge vorhandenen Festphase bestimmt; nach EDAX-Analysen ist der Bleianteil der Probe auf sekundäre Bildungen von Kupfer-Zink-Sulfaten beschränkt, die die Oberflächen der Alumosilikate und Oxide bedecken.

Abb. 49: pH-Profil der Zinkhütten Schlacke: Auffallend ist die hohe Mobilität von Blei unter alkalischen wie sauren Bedingungen des pH_{stat} -Versuchs.

Beim pH_{stat} -Versuch (hintere Reihe in Abb. 48) werden Elemente, die durch die Kaskadierung des S4-Versuchs nicht oder nur in unerheblichem Umfang stärker eluiert werden, durch den in diesem Fall dominierenden Einfluß des pH-Werts stärker in die Lösungsphase freigesetzt. Im

direkten Vergleich mit dem Standard-S4-Versuch (vordere Reihe in Abb. 48) wird deutlich, daß Kupfer, Mangan und (nicht dargestellt) Zink extrem pH-abhängige Freisetzungsraten aufweisen. Bei Kupfer bedeutet die Erniedrigung des pH-Werts um zwei Einheiten (pH 6 im S4-Versuch) eine Erhöhung der Mobilisation um den Faktor 200.

Abbildung 49 zeigt das pH-abhängige Elutionsverhalten des Abfallstoffs. Blei erreicht unter sauren wie auch alkalischen Bedingungen seine höchste Freisetzung, hochtoxische Halbmetalle wie Arsen werden nur im sauren Milieu in Größenordnungen von 4 mg/kg Feststoff mobilisiert.



Der S4-Versuch greift einen Punkt aus der Deponiegeschichte heraus - das Initialstadium. Aus kaskadierten S4-Versuchen können Schlüsse auf die maximale Verfügbarkeit von Elementen unter *diesen* speziellen Bedingungen gezogen werden. Der Kaskadenversuch ändert *nicht* das chemische Milieu der Suspension, gibt also keine Einsicht in variable Lösungsqualitäten unter anderen Bedingungen im pH-Variationsbereich der Deponiegeschichte. Setzt man die Beurteilung des Worst Case als Ziel jeglicher Elutionsverfahren, so ist weder der S4-Versuch allein noch seine Erweiterung in Form des Kaskadenversuchs ausreichend, um eine umfassende Aussage zu maximaler Mobilität von Schwermetallen unter den wechselnden pH-Bedingungen der Deponiegeschichte zu treffen.

Der pH_{stat} -Versuch ist in der Ausführung ähnlich konzipiert wie der standardisierte S4-Versuch. Die DIN-Norm schreibt eindeutig vor, daß die "Eluierbarkeit mit Wasser" relativ zur Feststoffeinwaage ausgedrückt werden soll ([mg/kg]). Durch diese Vereinbarung werden die Ergebnisse des pH_{stat} -Versuchs direkt vergleichbar mit den Daten des S4-Versuchs. In der Kombination beschreiben beide Verfahren das pH-abhängige Mobilisationsverhalten von Schadstoffen.

4.2.2 Königswasserauszug (S7), Flußsäure-/Perchlorsäureaufschluß

Der **Königswasserauszug** ist in der DIN 38414-S7 als Verfahren zur Bestimmung des "säurelöslichen Anteils" von Feststoffen standardisiert und hat beispielsweise in der Regelung des Eintrags von Schwermetallen durch Aufbringen von Klärschlämmen auf Kulturböden (KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG, 1982) besondere Bedeutung. Auch bei der landesweiten Erfassung der Bodenbelastung im Rahmen des "Mindestuntersuchungsprogramms Kulturböden" ist eine Bilanzierung des Gesamtschwermetallgehalts von Böden mit Hilfe des einfach durchführbaren Königswasserauszugs vorgesehen (LÖLF, 1988; KÖNIG, 1988).

Bei der Elution eines Feststoffs mit heißem Königswasser wird ein Großteil der vorhandenen Schwermetallverbindungen in die Lösungsphase überführt. Mit Einschränkungen ist auf diese Weise eine Beurteilung des **Gesamtstoffgehalts** nicht-silikatischer Verbindungen einer Probe möglich, d. h. mobilisierbarer Anteile von Schwermetallen. Mit "Gesamtgehalt" wird im folgenden der S7-mobilisierbare Anteil der Schwermetalle bezeichnet.

Die Elutionsbedingungen des Königswasserauszugs entsprechen in keiner Weise natürlichen Verhältnissen, daher können darüber hinausgehende Schlüsse, z. B. auf die Eluierbarkeit von Inhaltsstoffen unter Witterungseinfluß, nicht aus den Daten des S7 gezogen werden. Wesentlich ist die Kenntnis vorhandener Schwermetallanteile für die Analytik nachfolgender Untersuchungsschritte.

Abbildung 50 zeigt einen Vergleich zwischen den Analysendaten eines Königswasserauszugs und eines pH_{stat} -Versuchs bei pH 4 mit einer Rostasche aus der Müllverbrennung. Kupfer, Zink und Blei sind in hohen Konzentrationen in der MV-Asche enthalten, werden bei pH 4 aber in unterschiedlichen Anteilen, die weit hinter den Gesamtgehalten liegen, mobilisiert. Ähnliche Verhältnisse sind auch bei der Probe eines belasteten Oberbodens nachweisbar (vergl. Abb. 51). Besonders auffällig ist, daß Chrom und auch Blei, die beide in relativ hohen Anteilen in der Probe vorliegen, unter den sauren Bedingungen des pH_{stat} -Versuchs nicht mobil sind. Chrom wird auch bei der Elution anderer Feststoffe hauptsächlich im alkalischen Milieu mobilisiert, Blei dagegen kann gleichermaßen unter alkalischen

wie auch sauren pH-Werten freigesetzt werden (vergl. auch Abb. 50 und 49), hier besteht eine deutliche Diskrepanz zwischen im Feststoff vorhandenen und für die Umwelt verfügbaren Schadstoffen.

Abb. 50: Gegenüberstellung von Analysendaten des Königswasserauszugs und des pH_{stat} -Versuchs ($pH\ 4$) an einer MV-Asche. Obwohl die sauren Bedingungen des pH_{stat} -Versuchs qualitativ den Worst Case für diesen Abfallstoff bedeuten, ist die absolut mobilisierte Stoffmenge für die meisten Elemente gering. Von den Gesamtgehalten kann nur wenig freigesetzt werden.

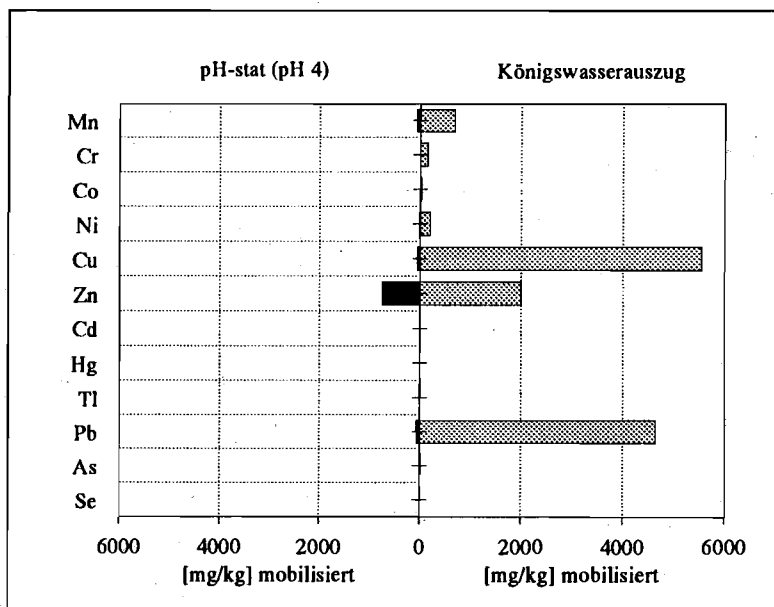
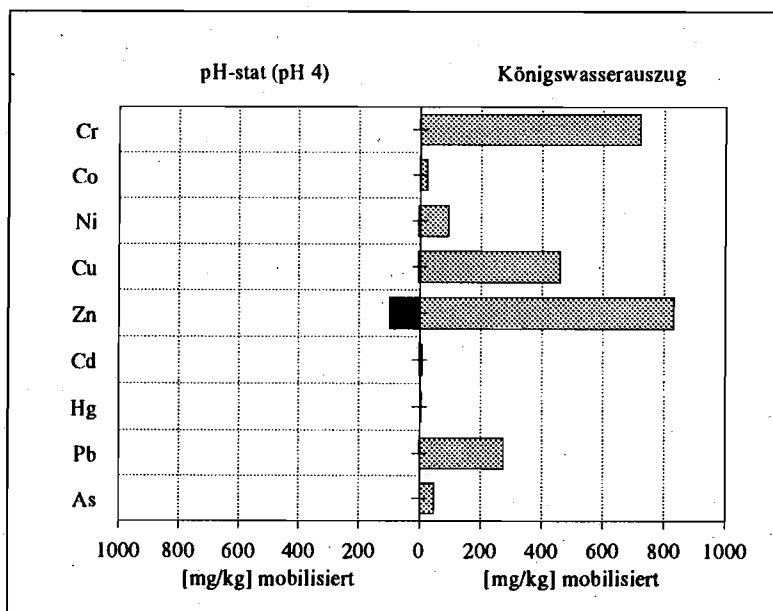


Abb. 51: Ein mit Schleifschlämmen belasteter Oberboden im pH_{stat} -Versuch ($pH\ 4$) und im Königswasserauszug: Die Mobilisation der meisten Elemente ist auch unter den extremen Bedingungen bei $pH\ 4$ gering. Chrom, das mit 700 ppm in der Bodensubstanz vorhanden ist, wird gar nicht freigesetzt.



Von Schwermetallen, die zu den Hauptbestandteilen der untersuchten Materialien gehören, vorrangig Eisen (nicht dargestellt), werden durchschnittlich 0,1 - 0,2% der im S7-Versuch nachgewiesenen Mengen im pH_{stat} -Versuch gelöst.

Zink wird im sauren Milieu überdurchschnittlich gut mobilisiert. Bei den Abfallstoffen lag die Freisetzungsrate bei Werten um 10-25%. WEFERS (1991) konnte nachweisen, daß bei den von ihm untersuchten Bodenprofilen auch Cadmium in relativ hohen Konzentrationen gelöst wurde; Zink und Cadmium wurden in Extremfällen bis zu 70% aus der Bodenprobe freigesetzt.

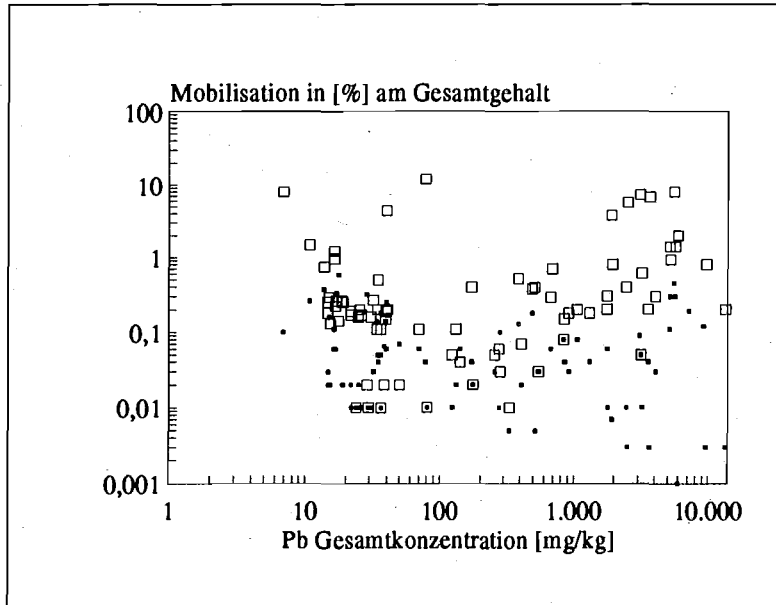


Abb. 52: Die Mobilisation von Blei im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 (Quadrate) steht in keinem festen Zusammenhang mit der Gesamtkonzentration in der Probe (verändert nach WEFERS, 1991; Daten von Bodenprofilen von vier belasteten Standorten). Zum Vergleich die Daten des S4-Elutionsversuchs (Punkte).

Setzt man die Analyseergebnisse der pH_{stat} -Versuche von Böden in ein prozentuales Verhältnis zu den ermittelten Gesamtkonzentrationen (WEFERS,

1991), wird deutlich, daß zwischen der Mobilisationsrate bei pH 4 und der Gesamtkonzentration kein direkter Zusammenhang besteht (vergl. Abb. 52). Der erkennbare Trend der Punktwolke, daß bei höheren Gesamtkonzentrationen auch im pH_{stat} 4 auch absolut mehr freigesetzt wird, spiegelt die starke kinetische Hemmung des Übergangs von der Fest- in die Lösungsphase wider (vergl. Abb. 53).

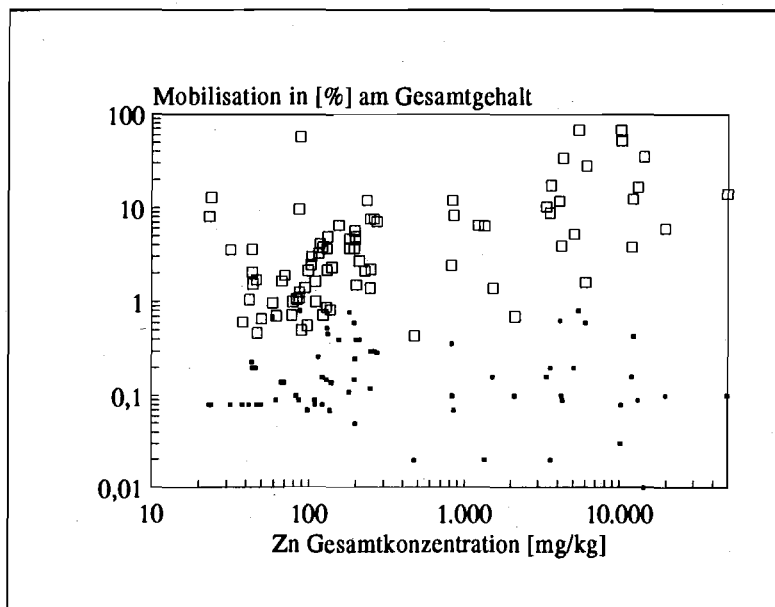


Abb. 53: Sowohl beim S4-Versuch (Punkte) als auch beim pH_{stat} -Versuch bei pH 4 (Quadrate) ist für Zink eine Abhängigkeit des mobilisierten Anteils von der Gesamtkonzentration als Trend mit extrem hoher Streuung erkennbar (verändert nach WEFERS, 1991). Die dargestellten Bodenproben stammen aus Vertikal-Profilen von vier belasteten Standorten in Nordrhein-Westfalen.

Bei langsam - und nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung - ablaufenden Lösungsreaktionen bedeutet

eine hohe Konzentration eines Elements im Feststoff gleichzeitig einen hohen Anteil in der Lösung. Die Lösungskonzentration ist daher immer in einem gewissen Rahmen proportional zur Gesamtkonzentration. Aus Abbildung 53 wird aber gleichzeitig deutlich, daß die hohe Streuung, die für Zink im Bereich von Zehnerpotenzen liegt, eine Verknüpfung von Ergebnissen des Königswasserauszugs und des pH_{stat} -Versuchs für *individuelle* Proben auf keinen Fall zuläßt.

Der Königswasserauszug nach DIN 38414-S7 leistet eine Übersichtsbestimmung des nichtsilikatisch gebundenen Elementspektrums und gibt erste Anhaltspunkte auf erhöhte Akkumulationen von Schadstoffen. Dieses Verfahren ist nicht dazu geeignet, eine Beurteilung des Gefährdungspotentials von Ablagerungen zu treffen, deren Sickerwässer das Grundwasser erreichen können. Wieviel von den im Königswasserauszug ermittelten Gesamtgehalten eines Elements tatsächlich unter den Bedingungen des real anzutreffenden chemischen Milieus freisetzbar sind, kann nur ein entsprechend angepaßter Versuch in Erfahrung bringen. Die Lösungsbedingungen im Königswasserauszug sind völlig unterschiedlich zu dem chemischen Milieu eines S4-Elutionsversuchs oder einer pH_{stat} -Elution; rechnerische Beziehungen zwischen Königswasserauszug und Schütteltests in vorwiegend wäßrigem Medium sind *unzulässig*.

Ein **Totalaufschluß** mit Fluß-/Salpeter-/Perchlorsäure setzt auch Schwermetalle aus silikatischen Verbindungen frei, die durch das Einwirken heißer Salz-/Salpetersäure nicht gelöst werden können. Ähnliche Wirkung hat ein Soda-Pottasche-Aufschluß, bei dem der Feststoff unter Zugabe von Natrium- und Kaliumkarbonat bei etwa 850°C aufgeschmolzen wird. Bei den Abfallproben, die im Rahmen dieser Studie untersucht worden, war ein signifikanter Unterschied zum Königswasserauszug nur bei zwei Proben nachweisbar (VIERECK, 1988). Für Untersuchungen, die über den Nachweis nicht-silikatisch gebundener Schwermetalle hinausgehen sollen, kann folgende abgestufte Aufschlußreihe angewandt werden (VIERECK, 1988):

- a) Bestimmung der säurelöslichen Metallanteile mittels Königswasserauszug;
- b) Bestimmung silikatisch gebundener Metallanteile aus dem Soda-Pottasche-Schmelzaufschluß des ungelösten Rückstands aus a) und Lösung des Schmelzkuchens mit Salzsäure und anschließendem Abrauchen mit Flußsäure.

Für die Interpretation dieser erweiterten Übersichtsbestimmungen gelten die gleichen Beziehungen wie bereits beim Königswasserauszug erläutert.

4.2.3 Säulenversuch

Zwischen der Elution im Schütteltest und in der Säule bestehen grundlegende methodische Unterschiede, die den Vergleich der Ergebnisse erschweren.

Die Mobilisation eines Elements aus einem festgepackten, nicht gleichmäßig und sehr langsam durchströmten Feststoff differiert naturgemäß sehr stark von der Elution in einer verwirbelten Suspension. Tatsächlich werden auch in einstufigen Schüttelversuchen, wie zum Beispiel dem S4-Test, oft höhere Schadstoff-Frachten im Eluat gefunden als in Säulenversuchen (FRIGGE, 1988A, 1988B). Die in einem Schüttelversuch wirksamen Faktoren - wie die erhöhte Abfuhr von Reaktionsprodukten von den Grenzflächen zwischen Lösung und Feststoff und die Freilegung neuer Oberflächen durch mechanische Belastung - stehen im Gegensatz zu der im Säulenversuch eher rückläufigen Reaktivität der Festsubstanz, deren Wegsamkeit durch Quellung und sekundäre Reaktionsprodukte während des Versuchs eingeschränkt werden kann.

Die sieben Abfallproben, die für die Entwicklung des Elutionsverfahrens zur Verfügung standen, wurden von der Bergbauforschung in Essen (nun zugehörig zur Deutschen Montan-Technologie, DMT GmbH) in kontinuierlich von destilliertem Wasser aufsteigend

durchströmten Säulen 14 Tage eluiert (FRIGGE, 1989B). Die Probenkörper umfaßten 3,5 bis 5 kg Material.

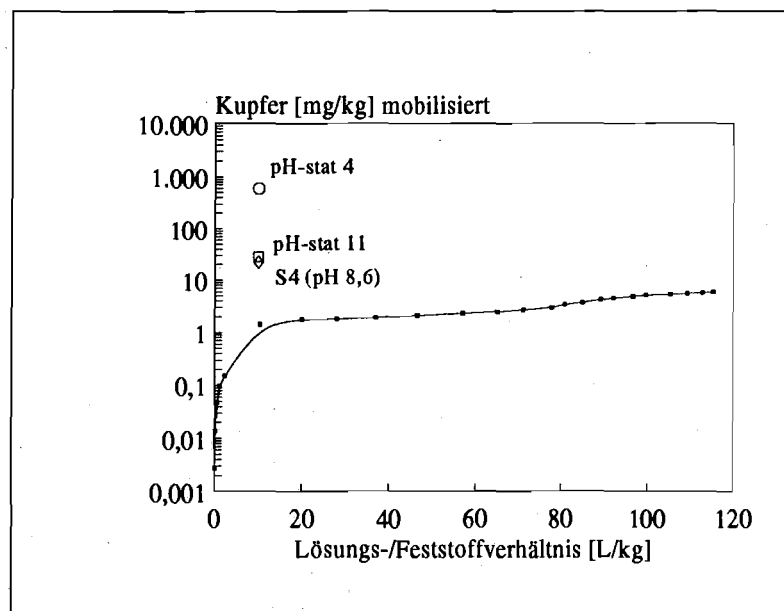


Abb. 54: Mobilisation von Kupfer aus einem Emulsionsschlamm im Säulenversuch (ausgezogene Kurve), im S4-Versuch und pH_{stat}-Versuch. Der pH-Wert im Säuleneluat fiel von anfänglich pH 7 auf pH 6,4 zu Ende des Versuchs, im S4-Schütteltest lag der pH-Wert bei pH 8. Der mobilisierbare Anteil im Schüttelversuch ist generell - unabhängig vom eingestellten pH-Wert - höher als im Säulenversuch.

Bereits im Vergleich mit Ergebnissen des S4-Routinetests wird deutlich, daß pauschalisierte Aussagen zum Verhältnis zwischen Schüttel- und Säulentest nicht möglich sind. Elutionsversuche an einem Emulsionsschlamm illustrieren, daß die Mobilisation von Cu (vergl. Abb. 54) im S4-Versuch wie auch in den pH_{stat}-Versuchen über den Ergebnissen des Säulenversuchs liegt. Bei der Elution eines Kiesabbrands erreicht Zink dagegen etwa die Hälfte der Freisetzung, die im Säulenversuch beobachtet wurde (vergl. Abb. 55).

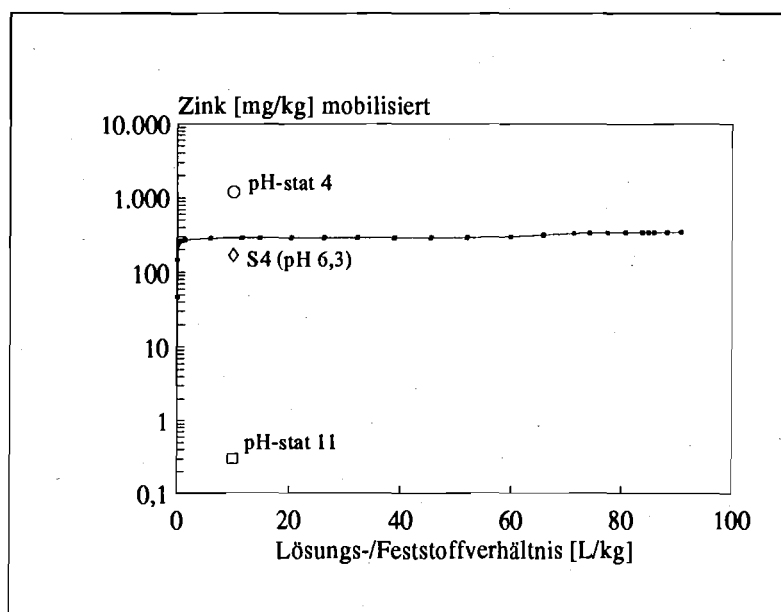


Abb. 55: Zink wird aus einem vorwiegend oxidischen Kiesabbrand im S4-Versuch bei pH 6,3 in geringeren Konzentrationen freigesetzt als in einem Säulenversuch. Die pH-Werte im Säulenversuch durchliefen nach anfänglich pH 6 eine alkalische Phase mit Werten bis zu pH 9,7 und sanken zum Schluß des Versuchs auf pH 6,8 ab. Zink wurde fast ausschließlich während der schwach sauren Anfangsphase freigesetzt. Alkalische Bedingungen im pH_{stat}-Versuch immobilisieren das Element, saure pH-Werte begünstigen seine Freisetzung.

FRIGGE (1988b) fordert, daß Ergebnisse aus methodisch verschiedenen Elutionstests nur unter Berücksichtigung des Lösungs-/Feststoffverhältnisses verglichen werden dürfen. Auch unter diesem Gesichtspunkt sind, wie die Praxis zeigt, keine äquivalenten Resultate zu erwarten. Weder der Endwert für Kupfer (Zink) noch der Zwischenwert bei L/S 10 im Säulenversuch entsprechen den im S4-Eluat ermittelten Freisetzungsgrad für diese Elemente (vergl. Abb. 54 und 55).

Die Versuchsreihen belegen, daß Säulen- und Schütteltests in keiner Weise vergleichbar sind, was vor allen Dingen in den unterschiedlichen hydrodynamischen Verhältnissen begründet ist. Wie bereits in Kapitel 2.2 diskutiert, ist nur in einem Schütteltest garantiert, daß zu jedem Zeitpunkt an jedem Ort die chemische Umgebung in der Suspension identisch ist; in einem Säulenversuch wandert dagegen eine Lösungsfront durch den Versuchskörper. Die komplexen Vielstoffgleichgewichte zwischen Lösungs- und Feststoffphase stellen sich in einem *räumlich* inhomogenen System ohne weiteres anders ein als unter homogenen Bedingungen; nur in Grenzfällen lassen sich diese vielschichtigen chemischen Reaktionszusammenhänge als ausschließlich abhängig von der Menge durchgeleiteter Lösung beschreiben. Im Schütteltest steht außerdem in jedem Fall mehr Reaktionsfläche zur Verfügung, die Kontaktzone zwischen Lösung und Feststoff ist dagegen in einer Säule ähnlich den natürlichen Verhältnissen eingeschränkt.

Die Ergebnisse von Schüttelversuchen, bei denen destilliertes Wasser zur Elution eingesetzt wird, können nicht mit Resultaten von Säulenversuchen im gleichen Elutionsmedium verglichen werden, da die sehr unterschiedlichen physikalischen Bedingungen einen nicht kalkulierbaren Einfluß auf die chemische Gleichgewichtseinstellung nehmen können. Die Konsequenz aus diesen Ergebnissen ist, daß die Resultate von erweiterten Schüttelversuchen - im engeren Sinne von pH_{stat} -Versuchen - ebenfalls nicht mit Säulenversuchen vergleichbar sind.

4.3 Kombination von S7-, S4- und pH_{stat} -Versuch

Der pH_{stat} -Versuch sollte integraler Bestandteil einer Untersuchungsreihe ein, die es ermöglicht, maximalen Informationsgehalt über die untersuchte Probe zu erlangen (vergl. Tab. 3).

Die Beurteilung der Probe wird durch eine Datenerhebung eingeleitet, die erste Hinweise auf das Schadstoffinventar des Feststoffs geben. Bei einem Abfallstoff wären das beispielsweise Daten über den Produktionsprozeß - bei einem belasteten Boden eine Bestandsaufnahme des Schadstoffeintrags und seiner Quellen.

Im direkten Anschluß folgt eine Übersichtsanalyse der Schwermetallgehalte mit Hilfe des Königswasserauszugs nach DIN 38 414-S7. Aus diesem Schritt wird eine erste Bewertung gezogen, die verhindern soll, daß Materialien ohne nennenswertes Schadstoffinventar weiter untersucht werden. Wie in Kapitel 4.2.2 bereits ausgeführt, können aus den Ergebnissen eines Königswasserauszugs keine Rückschlüsse auf das Mobilisationsverhalten von Schwermetallen gezogen werden. Außerdem können mit diesem Verfahren bereits erhöhte Belastungen von Böden erkannt werden (KÖNIG, 1988).

Nach diesen einleitenden Untersuchungen schließen sich die Versuche zur Beurteilung des Initialverhaltens und des Langzeitverhaltens des Feststoffs unter Witterungseinflüssen an. An erster Stelle steht eine Elution mit destilliertem Wasser (DIN 38 414-S4), die Hin-

weise auf das *Initialstadium* des Porenwassers gibt. Der S4-Versuch war bisher das einzige Entscheidungskriterium, nach dem das Deponieverhalten von Abfallstoffen beurteilt werden konnte. Jetzt tritt zu diesem Versuch ein weiteres Verfahren, das den Feststoff unter Worst-Case-Bedingungen auf sein *Langzeitverhalten* testet: Der pH_{stat}-Versuch im sauren und alkalischen Milieu. Innerhalb dieser Testreihe wird gleichzeitig die Säureneutralisationskapazität nach 24 Stunden (ANC₂₄) und die Basenneutralisationskapazität (BNC₂₄) ermittelt.

Im früheren Veröffentlichungen (CREMER, 1990; OBERMANN & CREMER, 1990) war die Entscheidungsfolge im sauren Elutionszweig um einen wesentlichen Punkt vermehrt, der die Elution bei pH 4 davon abhängig machte, ob die ANC einen noch festzulegenden Grenzwert nach 5 Stunden Laufzeit des Versuchs *überschritt*. In diesem Fall wurde die Elution abgebrochen, andernfalls fortgesetzt. Grundlage dieses Verzweigungspunktes war die Überlegung, daß ein hoher Wert für die Säureneutralisationskapazität die im weiteren bestimmten Daten für den zu erwartenden Worst Case als irrelevant markiert, weil ein derartiges Milieu im Sickerwasser nicht erreicht werden kann. Die Entscheidung, welche *Mengen* eines *relativ* hochpuffernden Materials letztlich der Witterung ausgesetzt werden, wird aber möglicherweise erst in einer späteren Phase getroffen. Werden beispielsweise große Mengen eines Abfallstoffs in geringer Schichtdicke auf eine große Fläche ausgebracht, kann auch eine hohe ANC₂₄ unter Umständen in faßbaren Zeiträumen erschöpft werden. Analysendaten beider Versuchszweige - des sauren wie auch alkalischen - sollten bei der chemischen Charakterisierung des Materials in jedem Fall vorliegen.

Zur Bewertung des Feststoffs stehen an dieser Stelle folgende Informationen bereit (Tabelle 3):

- Eine quantitative Beurteilung des *Initialstadiums* der Ablagerung aus den Analysendaten des S4-Versuchs - durch Vergleich mit Daten anderer Materialien im gleichen Verfahren.
- Qualitative Aussagen über den Worst Case der Ablagerungsgeschichte aus den beiden pH_{stat}-Versuchen: Die Entscheidung, unter welchen pH-Werten der Worst Case der Entwicklung des Sickerwassermilieus zu erwarten ist.
- Eine quantitative Beurteilung der *Langzeitentwicklung* durch Vergleich mit Analysendaten anderer Materialien im gleichen Verfahren.
- Aussagen über die *Eintritts-Wahrscheinlichkeit* des Worst Case aus chemischer Sicht durch die Information der ANC₂₄ und der BNC₂₄.

Die ANC₂₄ wird unter den normalen Verwitterungsbedingungen immer die entscheidende Rolle bei der Einstufung von Abfallstoffen oder der Beurteilung der Grundwassergefährdung durch belastete Böden sein. Speziell bei Böden sind *Entwicklungen* in Richtung alkalischer pH-Werte nicht sehr wahrscheinlich. Böden können aufgrund des Ausgangsgesteins hohe pH-Werte aufweisen, der Trend über die Zeit geht allerdings durch Einfluß saurer Niederschläge zu niedrigeren pH-Werten.

Die BNC₂₄ kann sehr wichtig werden, wenn der Abfallstoff eine Einzelkomponente innerhalb eines inhomogenen Müllkörpers ist und der pH-Wert des Porenwassers *nicht* durch die eigenen Stoffeigenschaften sondern durch Einflüsse der umgebenden Materialien in das alkalische Milieu verschoben wird.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel sind grobkörnige Materialien aus der Reststoffverwertung, die als Drainage-Schicht an der Basis von Deponiekörpern ausgebracht werden sollen (vergl. auch Kap. 6.1.2): Hier ist es wichtig, *beide* Richtungen der Entwicklung des pH-Milieus zu untersuchen, um die Eignung des Materials für Deponien mit unterschiedlichem Stoffinhalt festlegen zu können.

Datenerhebung (Produktionsprozesse, Immissionsgeschichte etc.)	
Übersichtsanalyse nach DIN 38 414-S7 (Königswasserauszug)	
Elution mit dest. Wasser nach DIN 38 414-S4	
pH _{stat} -Versuch (pH 11) BNC ₂₄	pH _{stat} -Versuch (pH 4) ANC ₂₄
Erfassung bodenmechanischer und hydrogeologischer Parameter: Lagerungsdichte, k _f -Wert	
Bewertung der Deponierbarkeit	

Tab. 3: Ablauf der Bewertung der Deponierbarkeit eines Feststoffs: Zu Beginn wird anhand von Ergebnissen aus dem Königswasserauszug geprüft, ob Prüfwerte überschritten sind. In diesem Fall wird der Feststoff im S4-Versuch auf sein initiales Elutionsverhalten und im sauren und alkalischen pH_{stat}-Versuch auf sein Langzeitverhalten geprüft. Vor der endgültigen Bewertung müssen die bodenmechanischen und hydrogeologischen Kenndaten des Materials bestimmt werden.

Eine endgültige Bewertung der Grundwassergefährdung durch einen Feststoff, der unter Witterungsbedingungen gelagert werden soll oder bereits der Witterung ausgesetzt ist (Boden), kann nur unter Berücksichtigung *physikalischer* Parameter geschehen. Sehr wichtig sind in diesem Zusammenhang alle Kennwerte, die die Wasserdurchlässigkeit des Materials betreffen, in erster Linie der k_f-Wert des Feststoffs.

Das Elutionsverfahren, das Gegenstand der vorliegenden Studie ist, beurteilt das Elutionsverhalten ausschließlich aus *chemischer Sicht*.

Ein Beispiel: Für einen Stoff mit niedriger ANC₂₄, der aus chemischer Sicht versauerungsgefährdet ist, wird bei optimaler Verdichtung ein k_f-Wert zwischen 10⁻⁸ und 10⁻⁷ m/s ermittelt. Das Material gibt im pH_{stat}-Versuch hohe Konzentrationen von Schadstoffen ab, ist unter den zu erwartenden Lagerungsbedingungen aber kaum von dem zur Lösung notwendigen Sickerwasser durchströmbar. Die Beurteilung dieses Stoffs kann daher im

Rahmen der bodenmechanischen und hydrogeologischen Bedingungen weitaus günstiger ausfallen als bei einem grobkörnigen Material gleicher chemischer Eigenschaften.

Die abschließende Einschätzung von Daten aus Elutionsversuchen sollte stets von Fachkräften durchgeführt werden, die sowohl Kenntnisse von geochemischen Zusammenhängen als auch physikalischen Eigenschaften von durchsickerten Sedimentkörpern haben.

5. Anwendungsvorschrift des pH_{stat} -Versuchs

5.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist auf die Untersuchung von Feststoffen auf pH-abhängiges Elutionsverhalten ausgerichtet. Neben der hauptsächlichen Anwendung auf Abfall- und Reststoffe können auch Böden untersucht werden. Die Feststoffe werden routinemäßig bei zwei standardisierten pH-Werten untersucht, bei pH 4 im sauren Milieu und bei pH 11 im alkalischen Milieu, um die Vergleichbarkeit von Ergebnissen zu gewährleisten. Ergebnisse des alkalischen Zweigs bei der Elution von Bodenproben beschreiben vorrangig die Mobilisierbarkeit alkalilöslicher Schwermetall-Huminstoffkomplexe; die Entwicklung des Boden-pH-Werts bis auf pH 11 ist nicht realistisch. Bei Materialien aus stark reduzierenden Milieus, wie zum Beispiel Baggerschlämmen aus Hafenbecken oder eutrophierten Gewässern muß beachtet werden, daß hier Änderungen der Sauerstoffversorgung (Redox-Potential) großen Einfluß auf das Mobilisationsverhalten von Schwermetallen haben können. Die Aussagekraft des Verfahrens kann an dieser Stelle eingeschränkt sein.

Der pH_{stat} -Versuch ist wie das DIN-Verfahren S4 nur in Zusammenhang mit einer umfassenden Gesamtbeurteilung der geplanten/vorhandenen Ablagerung einzusetzen. Von größter Bedeutung sind Faktoren wie die Wasserdurchlässigkeit des Materials (k_f -Wert). Diese Größen können in einem Schütteltest nicht mit erfaßt werden.

Die Elutionsversuche und die Plausibilitätsprüfung der Analysenergebnisse aus zum Teil hoch matrixbelasteten Elutionslösungen können ausschließlich von qualifizierten Analysenlabors durchgeführt werden. Für die Beurteilung des Langzeit-Elutionsverhaltens von Feststoffen aus den Ergebnissen des pH_{stat} -Versuchs sollten nur Fachkräfte mit erweiterten geochemischen Kenntnissen eingesetzt werden, die die bodenmechanische und hydrogeologische Situation einschätzen können.

Der Versuch wird, um Beeinflussung der Ergebnisse durch unkontrollierte Reaktionen mit pH-Puffern zu vermeiden, ausschließlich mit einer präzise arbeitenden Titrierstation ausgeführt. Feststoff und Eluat werden nach Versuchsende durch Filtration voneinander getrennt. Im Eluat werden die gelösten und fein- und grobdispersen Anteile bis $0,8 \mu\text{m}$ analytisch bestimmt. Eine weitergehende Bestimmung größerer Partikel, die durch Sickerwässer unter Umständen transportiert werden können, ist im Rahmen dieses Verfahrens nicht vorgesehen.

Ergebnisse des pH_{stat} -Versuchs sind keine Lösungskonzentrationen, die real in Porenwässern einer Ablagerung zu erwarten sind und dürfen daher nicht in $[\text{mg}_{\text{gelöst}}/\text{L}_{\text{Lösungsvolumen}}]$ sondern ausschließlich in der Einheit $[\text{mg}/\text{kg}]$ angegeben werden, die den absolut mobilisierten Anteil einer Komponente in Relation zu der eingesetzten Feststoffeinwaage beschreibt.

5.2 Geräte und Chemikalien

Probenteiler (für Mehrfachbestimmungen erforderlich)

Weithals-Erlenmeyerkolben aus Glas, 1000 mL, mit Deckel bzw. ein speziell angepaßtes Gefäß nach Art eines Erlenmeyerkolbens; bei Rührversuch auch andere Gefäße geeigneter Form mit einem der Füllhöhe entsprechenden Durchmesser, ebenfalls mit Deckel

Horizontalschüttelgerät (Kreis- oder Doppelkreisbewegung)

Flügel-Rührgerät (nur bei Rührversuch!)

Vollautomatische Mehrplatz-Titrierstation mit Datenspeicherung und -darstellung

Druckfiltrationsapparatur

Zentrifuge (nur bei dichten Suspensionen erforderlich)

Destilliertes Wasser (aqua dest. oder besser: aqua bidest.)

Salpetersäure p.a. (Konzentrationsrichtwert: 2,5 mol/L)

Salpetersäure p.a. conc.

Natronlauge p.a. (Konzentrationsrichtwert: 1,0 mol/L)

5.3 Probenvorbereitung

5.3.1 Probennahme

Für den Elutionsversuch wird eine sehr kleine Teilprobe entnommen, die repräsentativ für den Gesamtprobenumfang sein soll. Bei Abfallstoffen aus der Produktion oder von Altstandorten sollten daher große Mengen (bei Bedarf bis zu mehreren 100 kg) entnommen werden und homogenisiert werden. Für die Probennahme von altlastverdächtigen Flächen gelten die Richtlinien, die vom Landesamt für Wasser und Abfall empfohlen werden (LWA, 1989).

5.3.2 Zerkleinerung fester Proben

Der Feststoff sollte nach Möglichkeit in unveränderter Körnung untersucht werden, bei grobstückigem Material entsprechend in einem Rührversuch. Bei Routineversuchen im Schüttelversuch sollten große Einzelpartikel von der original vorhandenen Feinfraktion getrennt auf eine maximale Korngröße von 6 mm gebrochen werden. Das ermöglicht die Abtrennung und Verwerfung des künstlich erzeugten Feinanteils durch trockene Siebung über ein Sieb mit 6 mm Weite. Durch die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften des Probenguts ist bei gleicher Brechereinstellung oft nicht gewährleistet, daß ein konstantes Kornspektrum erzeugt werden kann. Der Brecher muß in einem Vorversuch auf die Zerfallseigenschaften des Materials eingestellt werden. Mahlen des Probenguts ist nicht zulässig.

5.3.3 Vorbereitung stark wasserhaltiger Proben

Bei Proben mit hohem Wasseranteil muß vor der Versuchsdurchführung der Wassergehalt bestimmt werden, um soviel von der Probe einzuwiegen, daß das Lösungs-/Feststoffverhältnis von 10, das diesem Versuch zugrunde liegt, eingehalten werden kann. Teilsuspendierte Proben sollten, wenn sie in diesem Zustand deponiert werden sollen, auch

unverändert eluiert werden. Abtrennung des vorhandenen Wasseranteils ist daher nicht notwendig, mit Restfeuchte einzubauende Abfallstoffe sollten in keinem Fall vor der Elution getrocknet werden.

5.4 Durchführung des Elutionsversuchs

5.4.1 Bedingungen des chemischen Milieus

Die korrekte Durchführung des pH_{stat} -Versuchs ist nur bei der Verwendung einer Mikroprozessor-gesteuerten Titrierstation gewährleistet, die aufgrund eines speziellen Algorithmus' in der Lage ist, die Reaktionsverzögerungen, die typisch für eine Suspensionstitation sind, auszuregeln. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß das chemische Milieu der Elutionslösung in folgendem Rahmen stabilisiert werden:

Der gewählte pH-Wert der Lösung, pH 4 oder pH 11, muß durch Titration mit Salpetersäure bzw. Natronlauge spätestens nach 30 Minuten erreicht sein und während des 24-stündigen Versuchsablaufs mit einer maximalen Abweichung von 0,2 pH-Einheiten vom Soll-pH-Wert konstant gehalten werden.

Diese Forderung schließt eine halbautomatische oder Hand-Titration eindeutig aus.

Die Titrierstation muß den pH-Wert der Lösung während des gesamten Versuchszeitraums ununterbrochen kontrollieren, während des Versuchsablaufs graphisch darstellen können und jederzeit abrufbar auf einem Datenträger dokumentieren. Werden mehrere Proben gleichzeitig titriert, muß die Titrierstation multitaskingfähig sein, d. h., die Proben müssen *parallel* bearbeitet werden. Die Verwendung eines Probenwechslers oder ähnlichen Vorrichtungen zur seriellen Abarbeitung von mehreren Proben ist unzulässig.

Die Titratoren Salpetersäure und Natronlauge gewährleisten minimale Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch Komplexierungsreaktionen und dürfen nicht durch andere Reagenzien ersetzt werden. Das zugesetzte Säure-/Lauge-Volumen sollte 5% der primär vorhandenen Elutionslösung nicht überschreiten; 10% sind als Maximum anzusehen.

5.4.2 Hydrodynamische Bedingungen

Die Ausbildung von stationären Konzentrationsgradienten in der Kontaktzone zwischen Feststoff und Lösungsphase sollte vermieden werden, um eine hohe Reproduzierbarkeit des Versuchs zu gewährleisten. Der Abrieb der Probe muß auf ein Minimum beschränkt werden.

Das Probenmaterial muß daher durch die Schüttelbewegung des Reaktionsgefäßes vollständig in Bewegung gehalten werden. Da während der gesamten Versuchsdauer Elektroden und Zuleitungen in die Lösung eintauchen, können keine Überkopfschüttler eingesetzt werden. Der Versuch wird vorzugsweise auf einem Kreisschüttler oder einer ähnlichen Apparatur durchgeführt, die eine Bewegung in zwei Dimensionen erlaubt. Als Reaktionsgefäße sind Weithals-Erlenmeyerkolben oder speziell angepaßte Reaktionsgefäße einzusetzen, die mit einem Deckel abgeschlossen werden müssen, um die Verdunstung gering zu halten. Der Deckel ist gleichzeitig die Führung für die pH-Elektrode und die Zuleitungen für den Titrator.

In Spezialfällen kann die Untersuchung unzerkleinerten, grobstückigen Materials notwendig sein. Für derartige Anwendungen kann der Schüttelversuch in einen **Rührversuch**

abgewandelt werden. Die *gesamte* Elutionslösung wird durch einen oder mehrere Flügelrührer in ständiger Bewegung gehalten, um die Sedimentation von feinerem Material im Strömungsschatten größerer Partikel gering zu halten und die Ausbildung von Konzentrationsgradienten zu verhindern. Als Elutionsgefäß können Bechergläser entsprechender Größe verwendet werden; wenn die Probenmenge deutlich größer als 500 g ist, auch Kunststoffbehälter. Die Höhe der Wassersäule im Elutionsgefäß darf ihre Breite nicht überschreiten; diese ausgewogenen Verhältnisse sind aufgrund der besseren Strömungseigenschaften vorzuziehen. Auf keinen Fall sollten ungeeignete Elutionsgefäße entscheidenden Einfluß auf die Wahl des Kornspektrums und der eingesetzten Probenmenge haben.

5.4.3 Durchführung des Routinetests (Schüttelversuch)

Das ungetrocknete Material, dessen Grobanteil gegebenenfalls vorher durch Brechen auf eine Korngröße um 6 mm gebracht worden ist, wird entsprechend seinem bekannten Wassergehalt so eingewogen, daß die Trockensubstanz in einem Verhältnis von 10 zu der zugegebenen Lösungsmenge steht. Bei Verwendung handelsüblicher Erlenmeyerkolben von 1000 mL Inhalt sind 90 g Trockensubstanz auf 900 mL Wasser zu empfehlen, bei speziellen Elutionsgefäßen sollten 100 g auf 1000 mL Lösung eingewogen werden.

Die verwendeten Elutionsgefäße werden durch Schwenken mit heißer konzentrierter Salpetersäure gereinigt und sorgfältig durch mehrfaches Spülen mit destilliertem Wasser von Säureresten gereinigt. Die Zuführungen für das Titriermittel, die in die Elutionslösung hineinragen, werden mehrere Stunden in kalter Salpetersäure gelagert, anschließend ebenso gründlich von Säurerückständen befreit. Für die Befüllung der Titrierstation werden Salpetersäure (Konzentrationsrichtwert: 2,5 mol/L) bzw. Natronlauge (Konzentrationsrichtwert: 1,0 mol/L) der Reinheitsklasse p.a. bereitgestellt.

Die eingewogene Festsubstanz wird in das Elutionsgefäß gegeben und mit destilliertem Wasser im Feststoff-/Lösungsverhältnis von 10 versetzt. In den bis auf ein oder zwei Entlüftungslöcher dicht schließenden Kunststoffdeckel werden die kalibrierte pH-Elektrode und der Zuführungsschlauch der Titrierstation eingesteckt. Alle Probengefäße werden auf dem Schütteltisch befestigt und mit ausreichender Geschwindigkeit rotiert, so daß der *gesamte* Feststoffanteil in Bewegung ist.

Das pH_{stat} -Programm der Titrierstation wird gestartet. Der gewählte pH-Wert der Lösung, pH 4 oder pH 11, muß durch Titration mit Salpetersäure bzw. Natronlauge *spätestens nach 30 Minuten* erreicht sein und während des 24-stündigen Versuchsablaufs mit einer *maximalen Abweichung von 0,2 pH-Einheiten* vom Soll-pH-Wert konstant gehalten werden. Wenn eine Kontrolle ergibt, daß diese Bedingungen nicht eingehalten werden können, muß der Versuch abgebrochen werden und nach Anpassung der Säure- bzw. Basenkonzentration mit frischem Material neu gestartet werden.

Der Versuch ist nach 24 Stunden beendet. Aus der Datenbank der Titrierstation kann die bis zu diesem Zeitpunkt (nach 24 Stunden) erreichte pH-Pufferkapazität des Materials abgerufen werden, die als ANC_{24} bzw. BNC_{24} angegeben wird.

5.4.4 Durchführung eines speziell angepaßten Versuchs für grobstückiges Material (Rührversuch)

Das Material wird in der vorhandenen groben Kornfraktion belassen. Von dem Material wird soviel eingewogen, daß auch bei sehr inhomogenen Proben ein repräsentativer Querschnitt erreicht wird. Die obere Grenze für die Einwaage wird durch das größte verfügbare Gefäß für den Elutionsversuch bestimmt. Ist beispielsweise ein 10-L-Gefäß vorhanden, kann von der Probe entsprechend dem Feststoff-/Lösungsverhältnis von Q 10 das Äquivalent einer Trockenmasse von ca. 800 g auf 8 L Wasser eingewogen werden. Die Konzentration der Titratoren muß in einem Vorversuch bestimmt werden.

Die verwendeten Elutionsgefäße werden durch Schwenken mit heißer konzentrierter Salpetersäure gereinigt und sorgfältig durch mehrfaches Spülen mit destilliertem Wasser von Säureresten gereinigt. Die Zuführungen für das Titriermittel, die in die Elutionslösung hineinragen, werden mehrere Stunden in kalter Salpetersäure gelagert, anschließend ebenso gründlich von Säurerückständen befreit. Für die Befüllung der Titrierstation werden Salpetersäure bzw. Natronlauge der Reinheitsklasse p.a. bereitgestellt.

Die Probe wird in ein geeignetes Gefäß gegeben und gleichmäßig über die gesamte Bodenfläche verteilt. Als Elutionsgefäß können z.B. Bechergläser entsprechender Größe verwendet werden; wenn die Probenmenge deutlich größer als 500 g ist, auch Kunststoffbehälter. Die Höhe der Wassersäule im Elutionsgefäß darf ihre Breite nicht überschreiten; ausgewogene Verhältnisse sind aufgrund der besseren Strömungseigenschaften vorzuziehen.

In den Kunststoffdeckel werden die kalibrierte pH-Elektrode und der Zuführungsschlauch der Titrierstation eingesteckt. Durch eine Bohrung, die nur wenig größer als der Durchmesser der Drehflügelwelle ist, wird der Rührflügel des Rührgeräts durchgeführt. Der Flügel sollte sich möglichst dicht über der Probe bewegen.

Die Elutionslösung muß über die gesamte Wassersäule bewegt werden. Probenmaterial und pH-Elektrode müssen ständig umspült werden. Ist dies nicht gewährleistet, wird die Drehzahl des Rührgeräts erhöht oder werden weitere Rührer hinzugefügt.

Das pH_{stat}-Programm der Titrierstation wird gestartet. Der gewählte pH-Wert der Lösung, pH 4 oder pH 11, muß durch Titration mit Salpetersäure bzw. Natronlauge *spätestens nach 30 Minuten* erreicht sein und während des 24-stündigen Versuchsablaufs mit einer *maximalen Abweichung von 0,2 pH-Einheiten* vom Soll-pH-Wert konstant gehalten werden. Wenn eine Kontrolle ergibt, daß diese Bedingungen nicht eingehalten werden können, muß der Versuch abgebrochen werden und nach Anpassung der Säure- bzw. Basenkonzentration mit frischem Material neu gestartet werden.

Der Versuch ist nach 24 Stunden beendet. Aus der Datenbank der Titrierstation kann die bis zu diesem Zeitpunkt erreichte pH-Pufferkapazität des Materials abgerufen werden, die als ANC₂₄ bzw. BNC₂₄ angegeben wird.

5.5 Probennachbereitung

5.5.1 Trennung von Eluat und Feststoff

Die Proben werden nach Beendigung des Versuchs zügig über ein 0,8- μm -Cellulosenitrat-Membranfilter von mindestens 50 mm Durchmesser bei Überdruck filtriert. Der Druckaufbau sollte nach Möglichkeit mit einem Inertgas geschehen. Zwischen der Trennung der Probe von der Titrierstation und der endgültigen Konservierung des Eluats in Vorbereitung der Analytik dürfen maximal zwei Stunden liegen.

Es ist unzulässig, Proben ausschließlich zu dekantieren oder nur zu zentrifugieren.

5.5.2 Konservierung des Eluats

Die über ein 0,8- μm -Filter filtrierten Eluate werden in Polyethylen-, Glas- oder Teflonflaschen aufgefangen und durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure (p. a. oder suprapur) auf einen pH-Wert von pH 1 eingestellt. Bis zur Analyse müssen die Proben dunkel und kühl (7° C) gelagert werden.

5.6 Auswertung

Die Mobilisationsdaten der analytisch bestimmten Parameter werden absolut auf die Trockeneinwaage des Feststoffs bezogen (Gleichung 1):

$$w = \frac{\beta \cdot (V_a + V_t)}{m} \quad [\text{mg/kg}] \quad (1)$$

Darin bedeuten:

- w Massenanteil des eluierten Stoffs an der Trockenmasse, [mg/kg]
- β Massenkonzentration des eluierten Stoffs im Eluat, [mg/L]
- V_a Ausgangs-Volumen des Eluats vor Beginn der Titration, [mL]
- V_t Zutitriertes Volumen nach 24 Stunden, in [mL]
- m Trockenmasse des eingewogenen Feststoffs, [g]

Die Säureneutralisationskapazität (bis 24 Stunden, ANC_{24}) wird aus Gleichung 2 berechnet:

$$\text{ANC}_{24} = \frac{V_t \cdot c \cdot 1000}{m} \quad [\text{meq/kg}] \quad (2)$$

Darin bedeuten:

- V_t Zutitriertes Volumen nach 24 Stunden, [mL]
- c Konzentration der Säure, [eq/L]
- m Trocken-Masse des eingewogenen Feststoffs, [g]

Die Basenneutralisationskapazität (bis 24 Stunden, BNC_{24}) wird aus Gleichung 3 berechnet:

$$BNC_{24} = \frac{V_t \cdot c \cdot 1000}{m} \quad [\text{meq/kg}] \quad (3)$$

Darin bedeuten:

V_t Zutitriertes Volumen nach 24 Stunden, [mL]

c Konzentration der Base, [eq/L]

m Trocken-Masse des eingewogenen Feststoffs, [g]

Die Anzahl signifikanter Stellen hinter dem Komma bei Massenanteilen analysierter Elemente wird ausschließlich durch die Sicherheit der analytischen Meßwerte bestimmt. Wird beispielsweise ein Parameter aus einer 10-fach verdünnten Meßlösung mit zwei signifikanten Stellen bestimmt, erniedrigt sich die Zahl der Nachkommastellen durch Einrechnung der Verdünnung auf eine; bei der Umrechnung der Analysendaten von [mg/L] in [mg/kg] (Gleichung 1) reduziert sich die Zahl der signifikanten Nachkommastellen auf Null.

Prinzipiell sollten die Massenanteile bei Werten größer 10 mg/kg ohne Nachkommastellen angegeben werden.

ANC_{24} und BNC_{24} sollten grundsätzlich in Form ganzer Zahlen angegeben werden.

6. Anwendungsbeispiele für den pH_{stat} -Versuch

6.1 Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials von Feststoffen

6.1.1 Abfälle und Altlastproben

Die hier vorgestellten Abfallstoffe umfassen vier Proben, die direkt der Produktion entnommen wurden (Kiesabbrand, MV-Asche, Emulsions- und Galvanikschlamm) und drei Proben, die von gut dokumentierten Altstandorten stammen (Zinkhüttenschlacke, Zinksalz, Cu-Silikatschlacke). Die Herkunft der Abfallstoffe und der Proben von Altstandorten wurde beschrieben, ohne den Datenschutz gegenüber den Bereitstellern des Materials zu verletzen. Fehlende Dokumentation von Probenahmestandorten in den folgenden Kapiteln ist in keinem Fall durch ungenügende Recherche begründet.

Von allen Proben wurden Mengen in der Größenordnung von 600 bis 1000 kg in Kunststoffsäcken entnommen, bei Altstandorten mit Hilfe von Bagger und Schaufelradlader. Die Proben wurden bei 105° C getrocknet, auf eine Korngröße von maximal 6 mm gebrochen und nach der Methode des Viertels homogenisiert (BENNER, 1989). Die homogenisierte Gesamtprobe wurde auf Kunststoffbeutel mit je 2 bis 3 kg Inhalt für die Versuche und größere Gebinde als Rückstellprobe verteilt und kühl und dunkel gelagert.

6.1.1.1 Oxidischer Rückstand aus der Pyritröstung (Kiesabbrand)

Der Pyritabbrand fällt bei der Hochtemperatur-Oxidation sulfidischer Eisenminerale in der Schwefelsäureproduktion als Rückstand an. Vor der Verarbeitung wird der sulfidische Rohstoff auf eine Korngröße im Feinsand/Schluff-Bereich gemahlen. Entsprechend fällt der Abbrand als feinkörnige, sehr homogene Substanz an. Unter dem Rasterelektronenmikroskop werden die teilweise aggregierten Einzelkörner der Eisenoxide als nahezu ideal geformte Kugelsphären mit Durchmessern um 1 µm sichtbar.

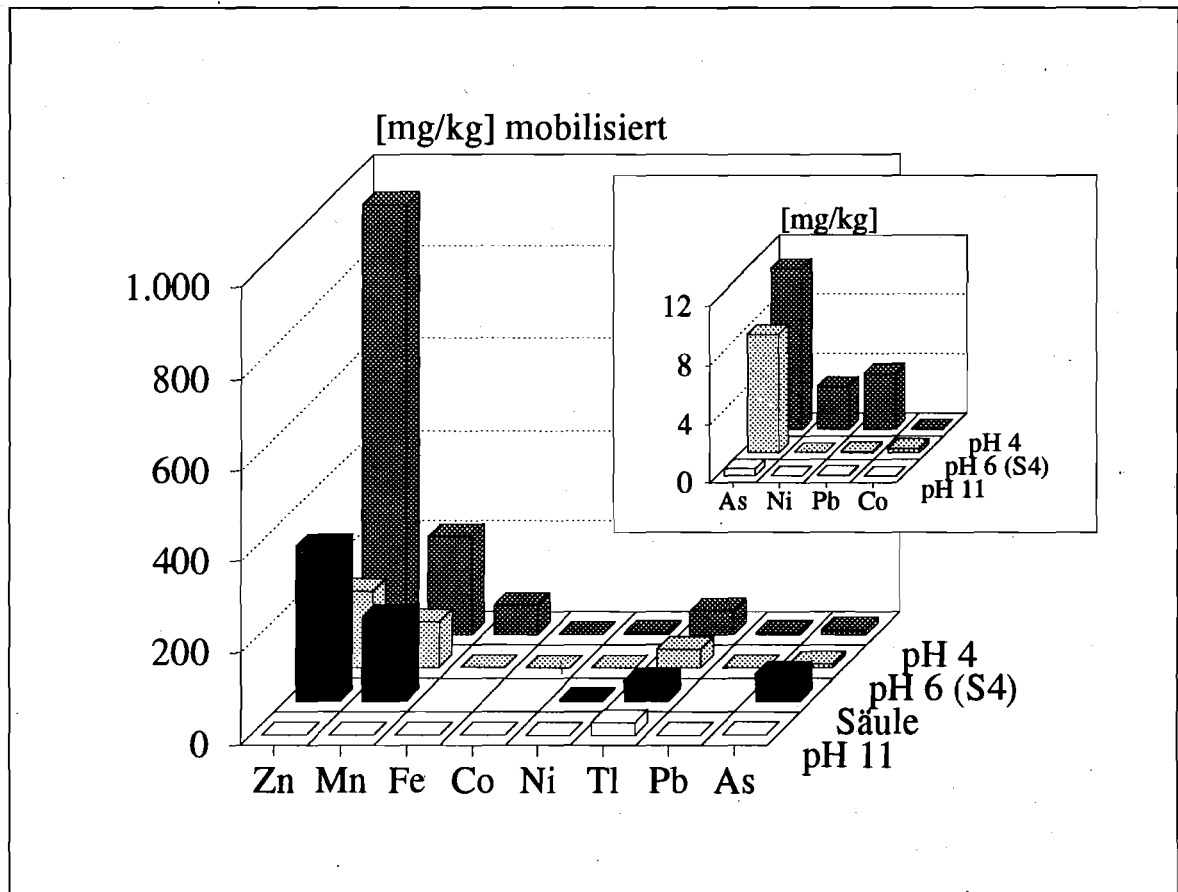


Abb. 56: Ein weitgehend oxidischer Kiesabbrand im Schütteltest nach DIN 38 414-S4, im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 und 11 und in einem Laborsäulenversuch: Hochtoxische Metalloide (Arsen und Thallium) sind unter nahezu allen pH- und Elutionsbedingungen leicht mobilisierbar. Nickel und Blei werden bevorzugt im sauren Milieu freigesetzt.

Erwartungsgemäß wird das Mineralspektrum des hochgeglühten Kiesabbrands durch die Eisenverbindungen Fe_2O_3 (Hämatit) und Fe_3O_4 (Magnetit) dominiert, die für die purpurotrote Farbe des Materials verantwortlich sind. Untergeordnet treten Quarz und wasserfreies $CaSO_4$ (Anhydrit) auf.

EDAX-Analysen zeigen, daß die Eisenoxide als Nebenbestandteile Zink und Mangan enthalten. Andere Schwermetalle (Pb, Ti, Cr) sind offensichtlich auf Silikate konzentriert. Der Gips ist im Rahmen der hohen Nachweisgrenze der Röntgenfluoreszenz frei von umweltrelevanten Schadstoffen.

In Abbildung 56 sind die Ergebnisse von Schüttelversuchen bei pH 4 und pH 11, einem S4-Versuch und aus einem Laborsäulenversuch in einer aufsteigend von destilliertem Wasser durchströmten Säule gegeneinander aufgetragen. Im alkalischen Milieu (vordere Reihe) gibt das hauptsächlich oxidische Material kaum Schadstoffe an die Lösungsphase ab. Im Gegensatz dazu wird im sauren Milieu (hintere Reihe) bei pH 4 vorrangig Zink mobilisiert; auch Eisen, Mangan und Nickel, Blei und Cobalt (kleines Bild) sind bei niedrigen pH-Werten deutlich höher mobilisierbar.

Besonders auffällig ist das Verhalten der Metalloide Thallium und Arsen:

Thallium erreicht unter allen untersuchten pH-Werten, pH 4, pH 6 (S4-Versuch) und pH 11, die gleiche Freisetzungsrates. Auch im Säulenversuch (Abb. 56) wird Thallium in Massenanteilen von 50 mg/kg eluiert; das entspricht einer 25%igen Freisetzung des Gesamtgehalts.

Arsen zeigt ein ähnliches Verhalten, ist aber nur unter schwach sauren bis sauren Bedingungen in großen Anteilen mobilisierbar. Im Säulenversuch ist eine gegenüber den Schütteltests überproportionale Freisetzung zu beobachten.

Der Kiesabbrand, der bereits unter den Bedingungen des S4-Schüttelversuchs und eines Säulenversuchs mit destilliertem Wasser Zink und das hochtoxische Element Thallium in hohen Konzentrationen freisetzt, erreicht den Worst Case der Deponiegeschichte, wenn die pH-Werte im Porenwasser von dem initialen pH-Wert von pH 6 weiter absinken. Das Material kann nur dann für eine große Gruppe von Schwermetallen als weitgehend unbedenklich eingestuft werden, wenn die pH-Werte des Sickerwassers im alkalischen Milieu stabilisiert werden können. Unter diesen Bedingungen ist allerdings immer noch mit einer ungeminderten Freisetzung von Thallium und einer untergeordneten Mobilisierung von Arsen, Blei und Kupfer zu rechnen.

Die Neutralisationskapazitäten ANC_{24} und BNC_{24} liegen mit Werten von 40 bzw. 55 meq/kg relativ niedrig. Die ANC_{24} entspricht der Pufferkapazität von karbonatarmen Oberböden, der Durchlässigkeitsbeiwert beträgt bei leichter Verdichtung $5,3 \cdot 10^{-6}$ m/s (BENNER, 1989) und liegt damit in der Größenordnung von feinkörnigen Sanden mit Schluffanteil.

Durch die Anwesenheit von leichtlöslichen Verbindungen des hochtoxischen Metalloids Thallium wird der Kiesabbrand zu einem Stoff mit hohem Umweltrisiko. Die niedrige ANC_{24} und die relativ gute Wasserwegsamkeit lassen den Worst Case der Deponiesituation - die Freisetzung einer breiten Palette von Schwermetallen bei weiterer Versauerung des Sickerwassers - wahrscheinlich erscheinen. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von S4-Versuch und pH_{stat} -Versuch belegt eindeutig, daß der Abfallstoff bereits im Anfangsstadium der Deponierung bei ungehindertem Zutritt von Wasser weitgehend unabhängig vom pH-Wert Thallium und Arsen in die Lösungsphase freisetzen kann.

6.1.1.2 Asche aus kommunaler Hausmüllverbrennung (MV-Asche)

Es handelt sich bei diesem Untersuchungsmaterial um eine Rostasche einer Hausmüllverbrennungsanlage, d.h. um einen Rückstand, der den Verbrennungskessel auf dem Weg über die Walzenroste der Feuerung verlassen hat. Der Müll wird bei Temperaturen zwischen 900 bis 1100° C unter Luftzufuhr verbrannt.

Obwohl der Hausmüll vor der Verbrennung eine Shredderanlage passiert, sind in der Schlacke noch größere, meist metallische Bruchstücke vorhanden; das Korngrößenspektrum der Hauptbestandteile reicht vom Feinkies- bis in den Schluffbereich. Bei der Probenahme wurden die metallischen Anteile, die in dem uns zur Verfügung stehenden Volumen Fußballgröße annehmen konnten, entfernt.

Die kurzen Reaktionszeiten im Kessel der Müllverbrennungsanlage begünstigen offensichtlich die Bildung amorpher Verbindungen. Röntgendiffraktometrisch ist mit Sicherheit nur Quarz als kristalliner Hauptbestandteil nachzuweisen. Andere Minerale produzieren Reflexe, die nur schwach über dem Rauschen des Meßsignals liegen und daher nicht mit Sicherheit identifizierbar sind. Als weitere Komponenten sind in der MV-Asche möglicherweise enthalten: Calcit, Albit, Magnetit, Anhydrit und Halit.

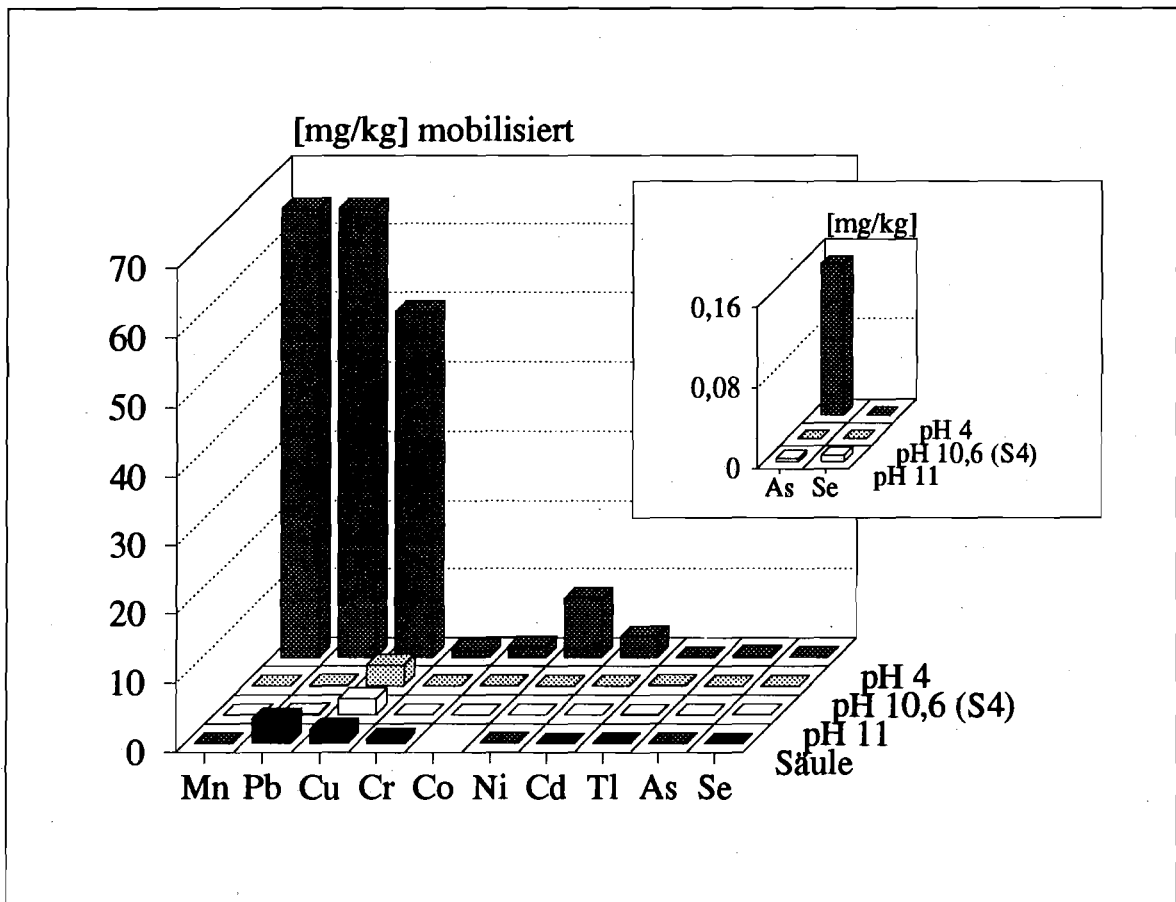


Abb. 57: Vergleich zwischen Säulenversuch, pH_{stat} -Versuch (pH 11), S4-Versuch (pH 10,6-11) und pH_{stat} -Versuch bei pH 4: Neben den bereits bei der Elution mit destilliertem wasser mobilen Anteilen an Kupfer und Blei (S4- und Säulenversuch) geht aus einer Rostasche aus der kommunalen Müllverbrennung ein breites Spektrum an Schwermetallen bei pH 4 in Lösung. Selen dagegen wird ausschließlich unter alkalischen pH-Werten im Schütteltest mobilisiert.

Unter dem REM sind entsprechend nur selten idiomorphe Kristallformen nachzuweisen. Chemisch wird das Mineralspektrum der MV-Asche von Ca-Alumosilikaten dominiert, in

das sich Reflexe von Schwefel- (Sulfat-) und chloridischen Verbindungen mischen. Die durch EDAX nachweisbaren Schwermetalle beschränken sich auf Eisen und Mangan sowie Titan und Zink.

Die in der MV-Asche nachweisbaren Schwermetalle (vergl. Abb. 57) sind hauptsächlich unter niedrigen pH-Werten mobil. Die höchste Freisetzungsrates erreicht Zink (nicht dargestellt) mit 750 mg/kg. Neben Zink treten besonders die hohen Blei- und Kupfer-Mobilisationen in den Vordergrund. Auffällig ist auch die überaus hohe Freisetzung von Blei im Säulenversuch.

GÖRTZ & GRUBER (1988) konnten in Langzeitversuchen feststellen, daß MV-Aschen einem Alterungsprozeß unterliegen, der den Karbonatgehalt des Abfallstoffs erhöht und den pH-Wert in einer wäßrigen Suspension von initial pH 12,7 auf Werte um pH 10,5 erniedrigt. Die Mobilisierbarkeit von Blei im S4-Versuch nimmt bei dieser Entwicklung drastisch ab. Ein vergleichbares Phänomen zeigt sich auch bei den Ergebnissen des Säulenversuchs: Die Eluate aus den aufsteigend durchströmten Laborsäulen hatten primäre pH-Werte von pH 12, die zum Ende des Versuchs auf pH 11 zurückgingen. Damit verbunden wurde im Säulenversuch überproportional viel Blei mobilisiert (vergl. Abb. 57), das unter den hohen pH-Werten wahrscheinlich als Hydroxokomplex in Lösung geht. Die MV-Asche wurde in relativ frischem Zustand in die Säulen eingebaut, während die Schüttelversuche an ausreichend gealtertem Material durchgeführt wurden. Im S4-Versuch konnte bei den gealterten MV-Aschen in Einzelproben ein pH-Wert von pH 10,6 bis pH 11 gemessen werden. Blei erreicht im Schütteltest bei pH-Werten von pH 11 eine Freisetzungsrates von 0,2 mg/kg, während im Säulenversuch die 20-fache Menge mobilisiert wurde.

Die Säureneutralisationskapazität nach 24 Stunden Versuchsdauer (ANC_{24}) betrug 740 meq/kg, die Basenneutralisationskapazität (BNC_{24}) des gealterten Materials etwa 10 meq/kg. Die ANC_{24} ist hoch - sie liegt weit über den Werten, die zum Beispiel an karbonatreichen Oberböden aus dem Hochflutbereich von Ruhr und Wupper ermittelt wurden; hier wurden Pufferkapazitäten von 200-300 meq/kg erreicht. Der Durchlässigkeitsbeiwert des leicht verdichteten Materials liegt bei $1,1 \cdot 10^{-4}$ m/s und entspricht einem mittelkörnigen Sand (BENNER, 1989).

Die MV-Asche setzt eindringenden sauren Niederschlagswässern einen hohen Widerstand in Form einer großen pH-Pufferkapazität entgegen; im Gegensatz zu einem karbonatreichen Oberboden ist die Wasserwegsamkeit des Materials aber entscheidend höher. Unter Berücksichtigung von Analysendaten realer Deponiesituationen (vergl. Tabelle 1), die ein Absinken der pH-Werte von 12,5 auf 7,5 dokumentieren, wird deutlich, daß der Worst Case der Ablagerungsgeschichte, in dem hohe Anteile an Zink, Blei und Kupfer aus der MV-Asche freigesetzt werden können, durchaus erreicht werden könnte. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen des S4-Versuchs und den Resultaten der pH_{stat} -Versuche gibt die Hinweise zum Langzeitverhalten, die bei der Beurteilung der Aschengemische der MVA Ingolstadt (FICHEL ET AL., 1983; Tabelle 1) nicht zur Verfügung standen.

6.1.1.3 Rückstand aus der Emulsionstrennung (Emulsionsschlamm), vermischt mit Galvanikschlämmen

Emulsionen werden in der metallverarbeitenden Industrie zur Kühlung von spanabhebenden Werkzeugmaschinen eingesetzt. Die Emulsionen, die das Entsorgungsunternehmen von verschiedenen Betrieben erreichen, werden zunächst gesammelt. Um den Emulgator aus dem Öl/Wasser-Gemisch zu entfernen, wird Schwefelsäure zugesetzt. Anschließend wird der pH-Wert nach Abtrennung des Öls durch Zugabe von Kalkmilch in den alkalischen Bereich verschoben, um die gelösten Anteile der Schwermetalle auszufällen. In diesem Schritt werden der Suspension Galvanikschlämme zur Konditionierung zugesetzt. Der wasserreiche Trennschlamm wird mittels einer Kammerfilterpresse entwässert; nach der Filterung beträgt der Restwassergehalt ca. 40%.

Die Metalle des Emulsionsschlammes liegen, da es sich vorwiegend um mechanischen Abrieb handelt, in sehr feiner Körnung vor. Bei den Anteilen, die durch den Galvanikschlamm in die Suspension eingebracht wurden bzw. durch Zusatz von Kalkmilch gefällt wurden, ist durch den rasch ablaufenden Fällungsprozeß die Bildung zahlreicher Kristallisationskeime begünstigt. Das Material verläßt die Presse in großen Platten, die für unsere Versuchsreihen auf eine Korngröße von maximal 6 mm gebrochen wurden; der Hauptanteil der Probe liegt allerdings infolge der mechanischen Probenaufbereitung weiterhin im Schluffbereich (BENNER, 1989).

Röntgenographisch sind nur Anteile von Quarz, metallischem Eisen und Calcit in dem ansonsten amorphen Gemisch des Emulsionsschlammes nachweisbar. EDAX-Analysen ergänzen das Spektrum um Silikat-, Sulfat- (nicht gesichert) und Phosphat-Verbindungen. Als Nebenbestandteile sind neben Eisen die Schwermetalle Nickel, Zink, Kupfer und Chrom nachweisbar.

Der Emulsionsschlamm ist aufgrund seiner vorwiegend in der Oxidationsstufe der Metalle vorliegenden Inhaltsstoffe wahrscheinlich weitgehend elutionsstabil. Die beobachtete Freisetzung von Schadstoffen im sauren Milieu ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die hydroxidisch gebundenen Anteile des zugesetzten Galvanikschlammes zurückzuführen. Im sauren Milieu des pH_{stat} -Versuchs ist das komplette Spektrum der Schwermetallinhalte hochmobil (vergl. Abb. 58). Die absoluten Mobilisationsraten sind im Vergleich zu anderen Abfallstoffen sehr hoch: Zink wird bei 24 Stunden Elutionsdauer mit durchschnittlich 18 000 mg/kg zu mehr als der Hälfte des Gesamtgehalts in die Lösungsphase überführt (nicht dargestellt), Nickel geht mit 4 000 mg/kg zu einem Fünftel in Lösung. Alkalische pH-Werte in der Elutionslösung setzen aus dem vorhandenen Schwermetallspektrum nur Kupfer mit Massenanteilen von 30 mg/kg in sehr hohen Konzentrationen frei (vergl. Abb. 58). Für Nickel und Zink gehen die Mobilisationsraten bei pH 11 gegenüber dem S4-Versuch bei pH 8 zurück.

Die pH-Pufferkapazität des Emulsions-Galvanikschlammgemischs bis pH 4 (24 Stunden) ist sehr hoch: Mit einem Wert von 2 200 meq/kg erreicht die ANC_{24} das Zehnfache der Pufferkapazität eines Auenbodens mit 1% Karbonatgehalt. Auch die BNC_{24} des Emulsionsschlammes liegt mit 380 meq/kg im oberen Feld bisher ermittelter Werte. Der Wasserdurchlässigkeitsbeiwert des gebrochenen Materials beträgt bei leicht verdichtetem Einbau $3,9 \cdot 10^{-7}$ m/s und ist vergleichbar einem schluffigen Sand (BENNER, 1989).

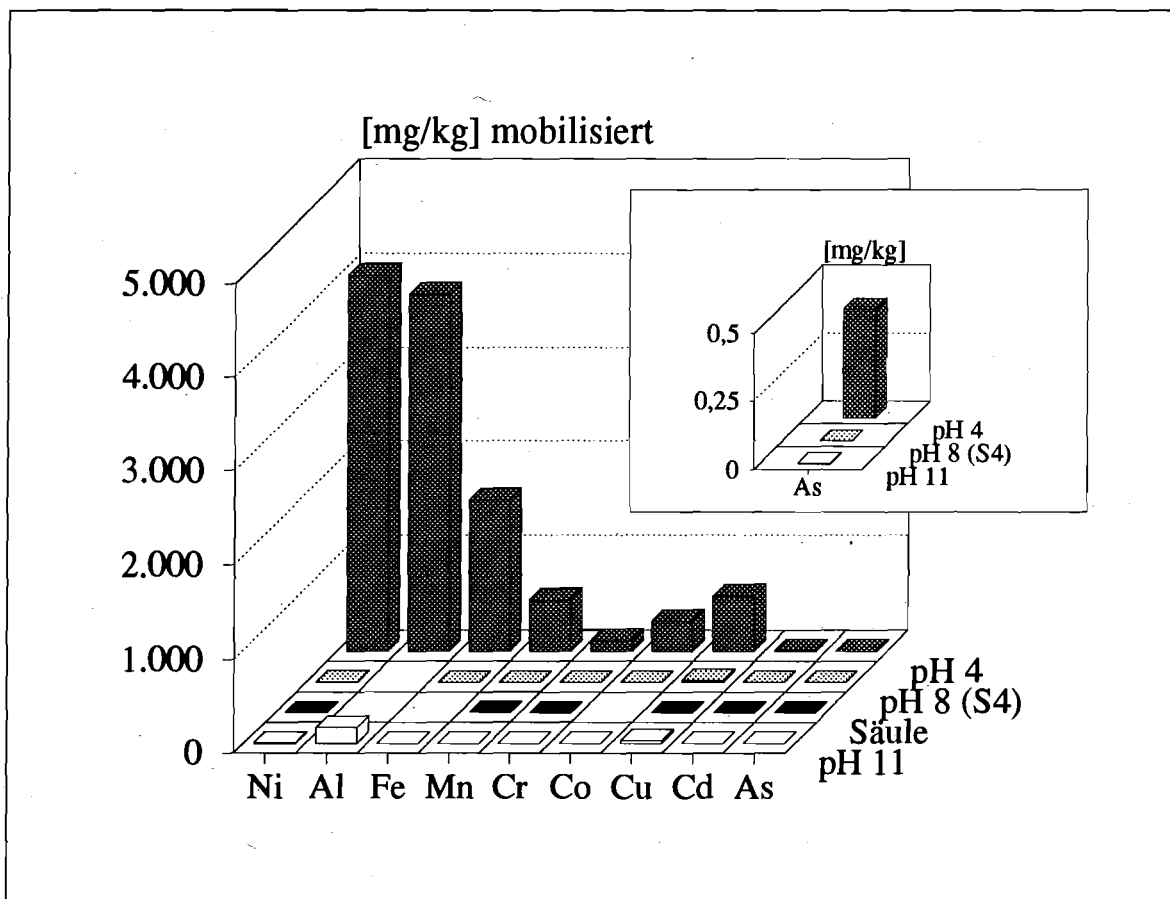


Abb. 58: Ein Gemisch aus Rückständen der Emulsionstrennung und Galvanikschlamm, eluiert bei pH 11 und pH 4 im pH_{stat} -Versuch (vordere und hintere Reihe), im Säulenversuch und im S4-Versuch: Die beobachtete Freisetzung von Schwermetallen bei pH 4 ist wahrscheinlich auf Lösung hydroxidischer Bestandteile zurückzuführen. Alkalische Elutionsbedingungen sind für die Freisetzung der Schwermetalle weitgehend ohne Bedeutung.

Das Emulsions-Galvanikschlammgemisch ist durch seine extrem hohe ANC_{24} und die geringe Wasserdurchlässigkeit bei verdichtetem Einbau weitgehend davor geschützt, den Worst Case der Deponiegeschichte, der nach den Untersuchungen im sauren Milieu liegt, zu erreichen. Der initiale Zustand des Porenwassers, für den der S4-Versuch die maßgeblichen Elutionsergebnisse liefert, wird auf einer Monodeponie in den üblichen Beobachtungszeiträumen nicht verlassen werden.

Anders sind die Verhältnisse, wenn das Gemisch - wie beispielsweise ein Klärschlamm - in einer dünnen Lage ausgebracht würde: In diesem Fall muß die Erschöpfung der pH-Pufferkapazität zumindestens in oberflächennahen Bereichen in Betracht gezogen und die hohe Freisetzungsrates der Schwermetalle im sauren Milieu bei der Beurteilung der Grundwassergefährdung berücksichtigt werden.

Die beiden pH_{stat} -Versuche bei pH 4 und pH 11 bestätigen, daß die Konditionierung, die das Entsorgungsunternehmen durch Zusatz von Kalk vornimmt, die Schwermetalle in der Festphase festlegt. Im alkalischen Milieu bei pH 11, das durch den Kalk-Zusatz mit pH 8 angenähert wird, sind die Schwermetalle mit Ausnahme von Kupfer immobil.

6.1.1.4 Rückstand aus Galvanikbädern (Galvanikschlamm)

Der vom Entsorgungsunternehmen zur Verfügung gestellte Galvanikschlamm entstammt den Galvanikbädern eines stahlveredelnden Betriebs. Das Material wird vor der Deponierung durch eine Kammerfilterpresse entwässert.

Ähnlich wie der Emulsionstrennschlamm fällt der Galvanikschlamm beim Entsorgungsunternehmen in Form plattiger Aggregate an, sodaß das ursprünglich feinstkörnige Material in der aufbereiteten Probe auch klumpige Anteile im Feinkiesbereich und darunter aufweist.

In der weitgehend röntgenamorphen Probe sind unter dem Rasterelektronenmikroskop Calcium, Zink, Eisen, Chrom neben Silikat und Sulfat (nicht gesichert) als Hauptbestandteile nachweisbar. Untergeordnet treten chloridische und phosphatische Verbindungen auf.

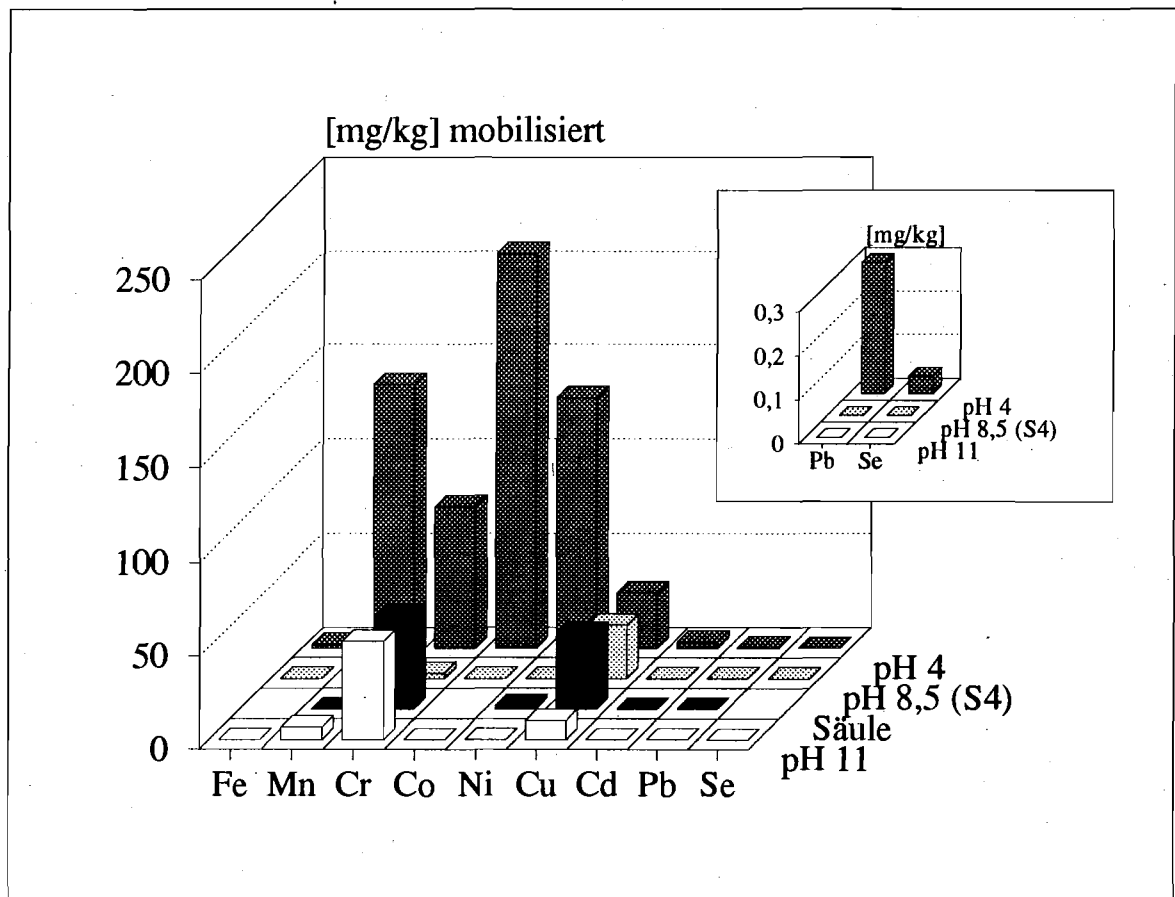


Abb. 59: Ergebnisse von pH_{stat} -Versuchen ($pH\ 4$ und $pH\ 11$), einem Säulen- und einem S4-Versuch mit einem Absetzschlamm aus Galvanikbädern: Der pH_{stat} -Versuch bei $pH\ 4$ beschreibt den Worst Case der Deponiesituation, bei dem zusätzlich Cobalt und Nickel in hohen Konzentrationen mobilisiert werden können. Elemente wie Chrom und Kupfer sind bereits unter den Bedingungen des Säulenversuchs und/oder des S4-Versuchs freisetzbar, also bereits in frühen Stadien der Deponiegeschichte mobil.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den drei Schüttelversuchen zeigt, daß der pH_{stat} -Versuch bei pH 4 den Worst Case beschreibt (vergl. Abb. 59). Neben Zink (nicht dargestellt) werden Chrom, Cobalt und Nickel in hohen Konzentrationen freigesetzt. Chrom zeigt ein deutlich amphoterer Verhalten und kann auch unter alkalischen Bedingungen in die Lösungsphase übergehen. Bereits im S4-Versuch und speziell im Säulenversuch werden hohe Lösungskonzentrationen erreicht. Ähnlich wie Kupfer liegt Chrom offensichtlich in einer leicht löslichen Form vor und wird über den gesamten untersuchten pH-Bereich nicht von einer lösungsbegrenzenden Festphase kontrolliert. Die Mobilität von Kupfer dagegen ist im alkalischen Milieu vermindert.

Der Galvanikschlamm nimmt mit einer ANC_{24} von 3 300 meq/kg die Spitzenposition der in dieser Studie untersuchten Materialien ein; die BNC_{24} ist mit 230 meq/kg auch äußerst hoch. Der Durchlässigkeitsbeiwert liegt mit $2 \cdot 10^{-6}$ m/s etwas höher als bei dem im vorhergehenden Kapitel diskutierten Emulsionsschlamm. Wie bei diesem Material ist auch bei dem Galvanikschlamm die Wahrscheinlichkeit des Worst Case der Porenwasserentwicklung aufgrund der extrem hohen ANC_{24} sehr gering. Die gemeinsame Bewertung der Daten aus dem S4-Versuch und den beiden pH_{stat} -Versuchen weist aber darauf hin, daß das Material durch den leicht löslichen Anteil von Chrom und Kupfer auch bei stabilen pH-Werten in der Porenlösung nicht als unbedenklich gelten kann. Trotz der geringen Wasserdurchlässigkeit muß damit gerechnet werden, daß bereits bei frisch abgelagertem Feststoff Schwermetalle eventuell auch durch den Oberflächenabfluß ausgetragen werden können.

6.1.1.5 Gießereialtsand

Bei Gießtechniken, die nach dem Verfahren der "verlorenen Form" arbeiten, werden die Gießformen aus Sand gebildet, die mit Bindemitteln für die Dauer des Gießvorgangs stabilisiert und hinterher wieder zerstört werden. Als Bindemittel kommen heutzutage vor allen Dingen Kunstharze zum Einsatz, darunter Phenol- und Formaldehydharze, gebräuchlich sind auch pflanzliche und mineralische Öle. Bei der untersuchten Probe handelt es sich um einen Fein- bis Mittelsand, dessen Einzelkörner mit einer dunklen Schicht einer nicht weiter bekannten organischen Verbindung überzogen sind.

Von der analysierten Schwermetallpalette (Co, Cu, Cr, Ni, Cd, Tl, Pb, Zn, Fe, Mn) erreichen nur Zink, Eisen, Mangan und Blei unter den Bedingungen des pH_{stat} -Versuchs umweltrelevante Konzentrationen im Eluat. Das pH-abhängige Verhalten von Zink, Eisen und Blei ist gegenläufig: Zink wird bevorzugt im sauren Milieu freigesetzt, Eisen und Blei dagegen in der Hauptsache unter alkalischen Bedingungen (vergl. Abb. 60).

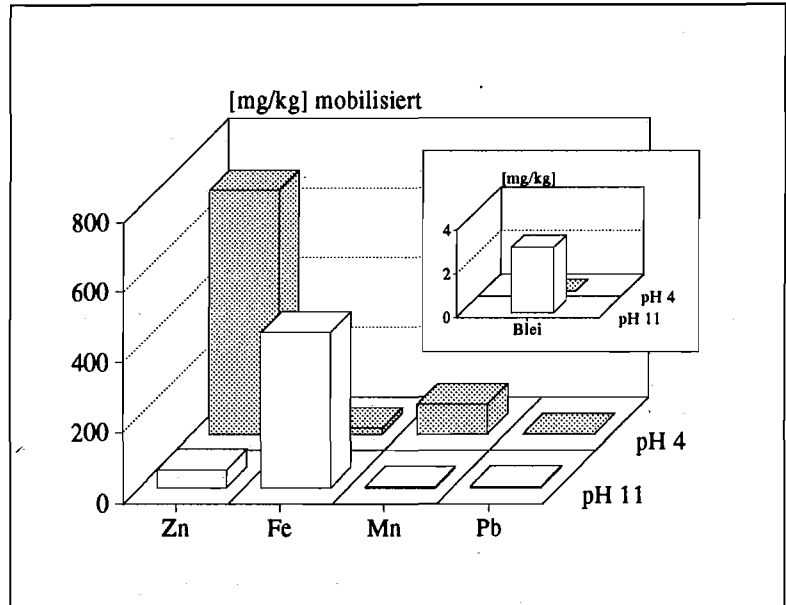
Bei der alkalischen Elution (pH 11) wurde ein Teil der organischen Komponente, die für die dunkle Färbung des Gießerei-Altsands verantwortlich ist, in (kolloidale) Lösung gebracht. Alle Proben zeigten nach der Ansäuerung mit Salpetersäure auf pH 1 (zur Probenkonservierung) feinflockige dunkle Niederschläge, die überstehende Lösung war klar.

Eisen liegt im alkalischen Eluat wahrscheinlich als metallorganischer Komplex vor, gebunden an die dunkle, nicht echt gelöste Komponente. Bei Ansäuerung des Eluats auf pH 1 sinkt die Eisenmobilität mit der Ausfällung der organischen Verbindung auf etwa ein Viertel.

Abb. 60: pH_{stat} -Versuche an einem Gießereialsand: Durch die Belastung des Materials mit organischen Verbindungen erreicht ein Teil der Schwermetalle auch oder nur unter alkalischen pH-Bedingungen eine hohe Mobilität.

Die ANC_{24} wurde zu 90 meq/kg bestimmt, die BNC_{24} betrug 12 meq/kg. Der Durchlässigkeitsbeiwert der Probe wurde nicht ermittelt, liegt aber für Materialien der Feinsand-Fraktion bei 10^{-4} m/s.

Der Gießereialsand kann bei unbedeckter Deponierung das Grundwasser gefährden, da einerseits die nur mittlere ANC_{24} und andererseits die relativ gute Wasserwegsamkeit des Materials das Absinken des pH-Werts in der Porenlösung durch Zutritt von saurem Regenwasser zulassen. Auch alkalische Bedingungen können Schwermetalle (speziell Blei) in die Lösung freisetzen. Zur umfassenden Beurteilung der Grundwassergefährlichkeit des Gießereialsands fehlt hier der Versuch zur Bewertung des *Initialstadiums* der Porenwasserentwicklung: Die Elution mit destilliertem Wasser nach DIN 38 414-S4. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der organische Lösungsvermittler für die Schwermetalle bereits unter den pH-Bedingungen der rein wässrigen Suspension (pH 9,6) verstärkt löslich ist.



6.1.1.6 Probe von der Halde einer ehemaligen Zinkhütte (Zinkhüttenschlacke)

Die Schlacke entstammt der Verhüttung von Zink-/Eisenerzen und wurde an der Flanke eines Massenkalkzugs deponiert. Die Schlacken liegen auf der Halde in Form poröser, festverbackener Aggregate vor. Wahrscheinlich wurden die Verhüttungsrückstände in noch teilweise flüssiger Form abgekippt. Die Proben wurden mit Hilfe eines Schaufelradladers direkt aus dem Anstehenden der Schlacke entnommen.

Die rund 50 Jahre alte Halde war in den letzten Jahren Ziel von Sanierungsmaßnahmen und ist inzwischen durch Versiegelung der Oberfläche nicht mehr der Beprobung zugänglich.

Die Schlacke setzt sich primär aus einer gelbgefärbten alumosilikatischen Zink-Komponente mit (EDAX-nachweisbaren) Anteilen von Eisen und Kupfer sowie dunklen oxidischen Verbindungen von Eisen (untergeordnet Mangan, Kupfer und Zink) zusammen.

Auf den Silikaten sind als blaugefärbte Verwitterungsprodukte nadelige Aggregate hexagonaler Zink-/Kupfer(Eisen)-Sulfate nachweisbar, in denen Cadmium und Titan gegenüber der Primärphase angereichert sind.

Der Verwitterungsrückstand auf den Oberflächen der oxidischen Komponente setzt sich demgegenüber im wesentlichen aus Bleiphosphat zusammen.

Gips ist unabhängig vom Substrat auf allen untersuchten Schlackenproben nachweisbar.

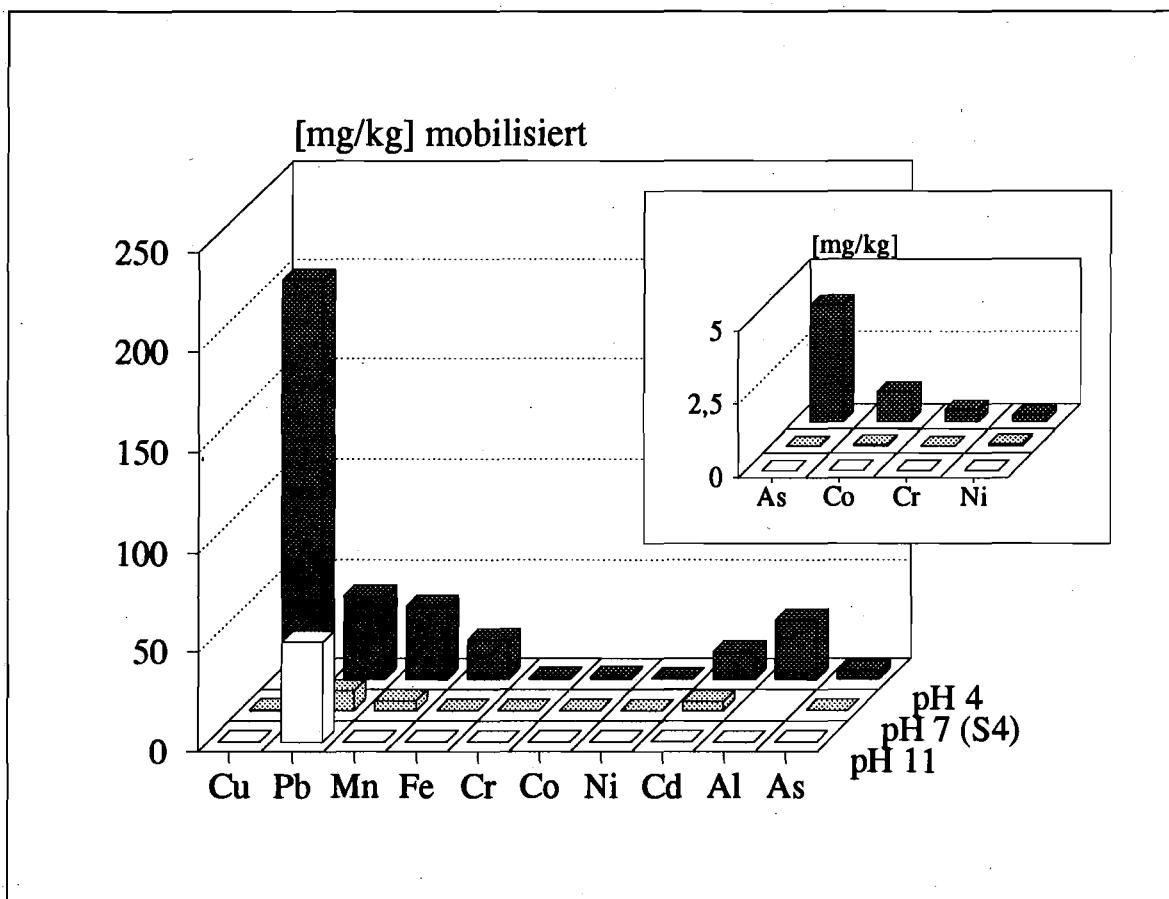


Abb. 61: Ergebnisse von Schüttelversuchen mit einer Schlacke von der Halde einer ehemaligen Zinkhütte: Blei, Mangan und Kupfer sind bereits unter neutralen pH-Werten des S4-Versuchs mobil, da die Schlacke leichtmobilisierbare Verwitterungshäute trägt. Der Worst Case für dieses Material liegt eindeutig im sauren Milieu (Ausnahme: Blei).

Im Schüttelversuch können von den mobilisierbaren Schwermetallen bereits im S4-Versuch bei pH-Werten im Neutralbereich Blei, Mangan und Cadmium in hohen Konzentrationen in die Lösungsphase überführt werden (vergl. Abb. 61). Für Elemente wie Kupfer, Cadmium und Arsen (untergeordnet Cobalt, Chrom und Nickel) läßt sich im sauren Zweig des pH_{stat} -Versuchs eine weitere Steigerung der Freisetzung beobachten. Zink (nicht abgebildet) wird im S4-Versuch zu 50 mg/kg mobilisiert, im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 zu 4 000 mg/kg.

Blei, Mangan und Cadmium, die bereits unter den Bedingungen des S4-Versuchs mobil sind, werden im Schütteltest teilweise aus den Verwitterungsrückständen (Zn-Cu-Sulfat und Pb-Phosphat) freigesetzt. Das hohe Lösungs-/Feststoffverhältnis von 10 im Schüttelversuch erniedrigt beispielsweise die Aktivität des Phosphations gegenüber dem realen Sickerwasser. Blei ist daher im Schüttelversuch aus aus dieser unter Verwitterungsbedingungen stabilen Phase wieder mobilisierbar und bleibt unter alkalischen Bedin-

ungen auch bei hohen PO_4^{3-} -Aktivitäten wahrscheinlich als Hydroxo-Komplex in Lösung. Kupfer und Eisen werden dagegen im neutralen bis alkalischen pH-Milieu von hydroxidischen Sekundärphasen kontrolliert.

Für die Zinkhüttenschlacke wurde eine ANC_{24} von 100 meq/kg ermittelt, die etwa im Bereich des im vorangegangenen Kapitel diskutierten Gießerei-Altsands liegt, die BNC_{24} liegt bei 50 meq/kg. Der Durchlässigkeitsbeiwert des *gebrochenen* Materials beträgt $4,6 \cdot 10^{-6}$ m/s (BENNER, 1989); das Material liegt auf der Halde in großen Blöcken mit karstähnlicher Porenstruktur vor, ist also wesentlich durchlässiger. Die Schlacke muß in Zusammenfassung der Ergebnisse als potentiell grundwassergefährdend eingestuft werden: Sowohl die nur mittleren Werte für die ANC_{24} wie auch die hohe Wasserdurchlässigkeit des Materials sprechen dafür, daß die Mobilisierung von Schwermetallen im sauren Milieu wahrscheinlich wird.

Das "Großlysimeterexperiment" auf der 50 Jahre alten Halde belegt, daß auch aus als stabil geltenden oxidischen und alumosilikatischen Verbindungen Schwermetalle freigesetzt werden können, die teilweise mit dem Sickerwasser transportiert werden, durch den Wechsel von Niederschlags- und Trockenphasen aber auch wieder in anderen Verbindungen im Porenhohlraum ausgefällt werden können. Der im Schüttelversuch ermittelte Worst Case der Deponiegeschichte - die hohe Mobilisierbarkeit zahlreicher Schwermetalle im sauren Milieu - wurde in der Realsituation durch "Titration" mit schwefelsäurehaltigem Regen bereits angenähert. Die im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 verstärkelt freisetzbaren Schwermetalle liegen nach der Verwitterung in zum Teil leichtlöslichen Verbindungen vor, die bereits im S4-Versuch mobilisiert werden können.

6.1.1.7 Probe einer alten Zn/Cu-Silikat-Ablagerung (Cu-Silikatschlacke)

Die glasige Schlacke entstammt offensichtlich der Verhüttung von sulfidischen Kupfererzen, die nach einem erstmaligen Oxidationsprozeß mit silikatischen Zuschlägen aufgeschmolzen wurden, um Eisen als Eisensilikat aus dem System zu entfernen.

Das spröde, plattige Glas befindet sich als verwitterter Lagerungsrückstand in etwa 50 cm Tiefe unter lockerer Bedeckung. Es wurde über Jahrzehnte als Produktionsrückstand in großen Mengen aufgehaldet. Einzelne Bruchstücke des Materials erreichen Längserstreckungen von etwa 20 cm und sind mehrere Zentimeter dick. Durch jüngere Aufhaldungen sind Anteile von Kiesabbränden aus der Schwefelsäureproduktion hinzugekommen. Das Gelände wird inzwischen nur noch untergeordnet zur Ablagerung von Industriereststoffen genutzt, ein Großteil der Fläche ist durch Asphaltierung und Neuansiedlung von Gewerbebetrieben versiegelt. Die Proben wurden mit Hilfe eines Baggers aus etwa ein bis zwei Meter Tiefe entnommen und in Kunststoffbeuteln verpackt.

Das Silikatglas konnte unter dem REM als Ca-/K-/Mn-Alumosilikat weiter spezifiziert werden. Das Material wird von einer blaugrünen Verwitterungshaut bedeckt. In der heterogenen Struktur der Sekundärphase läßt sich eine Abfolge von Calcium-reichen Karbonaten (innen) bis zu Kupfer-/Zink-dominierten Karbonaten an der Oberfläche belegen. Die Neubildungen werden von idiomorphen Gips-Kristallen begleitet.

In den beigemengten Kiesabbränden liegt neben der Eisenphase möglicherweise noch ein Bleisulfat oder -sulfid vor.

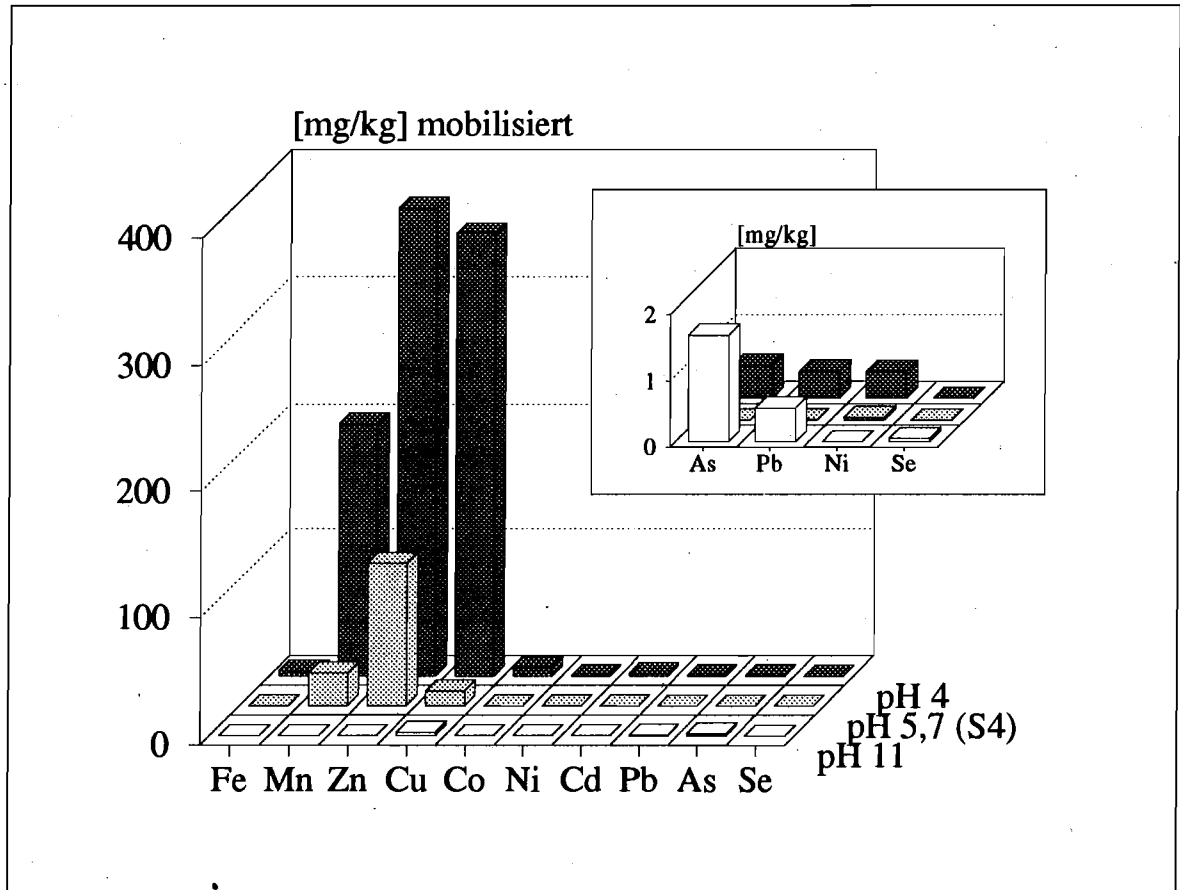


Abb. 62: Vergleich von Ergebnissen eines S4- und zwei pH_{stat} -Versuchen bei pH 11 (vorn) und pH 4 (hinten) für einen glasigen Rückstand aus der Kupferverhüttung: Aus dem bereits verwitterten Material sind vor allen Dingen Mangan, Zink und Kupfer im leicht sauren bis sauren Milieu freisetzbar. Im alkalischen Milieu sind Freisetzungen von Cu, Arsen und Blei zu erwarten, Selen wird ausschließlich unter diesen chemischen Bedingungen mobilisiert.

Ähnlich wie bei der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Zinkhüttenschlacke werden auch bei diesem Feststoff bereits im S4-Versuch hohe Anteile von Schwermetallen aus den Verwitterungshäuten mobilisiert - wiederum bedingt durch die veränderten Lösungs-/Feststoffverhältnisse (vergl. Abb. 62). Es ist bei verwittertem Material außerordentlich schwer zu entscheiden, ob die Schwermetalle in den untersuchten pH-Umgebungen von pH 4 und pH 11 aus neugeschaffenen frischen Oberflächen mobilisiert wurden, oder ob die Verwitterungsbedingungen an der Lagerstelle eine Phasenumwandlung bewirkt haben, die die Verfügbarkeit einzelner Elemente entscheidend vergrößert hat.

Das Zink-Kupfer-Karbonat setzt unter sauren pH-Werten (pH 4) erwartungsgemäß höhere Anteile an den beiden Schwermetallen frei, zusätzlich werden Cobalt, Nickel und Arsen (kleines Bild in Abb. 62) um den Faktor 10 erhöht gegenüber dem S4-Versuch bei pH 6 in Lösung gebracht. Blei zeigt wieder das typische Verhalten einer amphoteren Verbindung mit einer Immobilisierung im nahezu neutralen pH-Bereich, Selen ist ausschließlich im alkalischen Milieu nachweisbar.

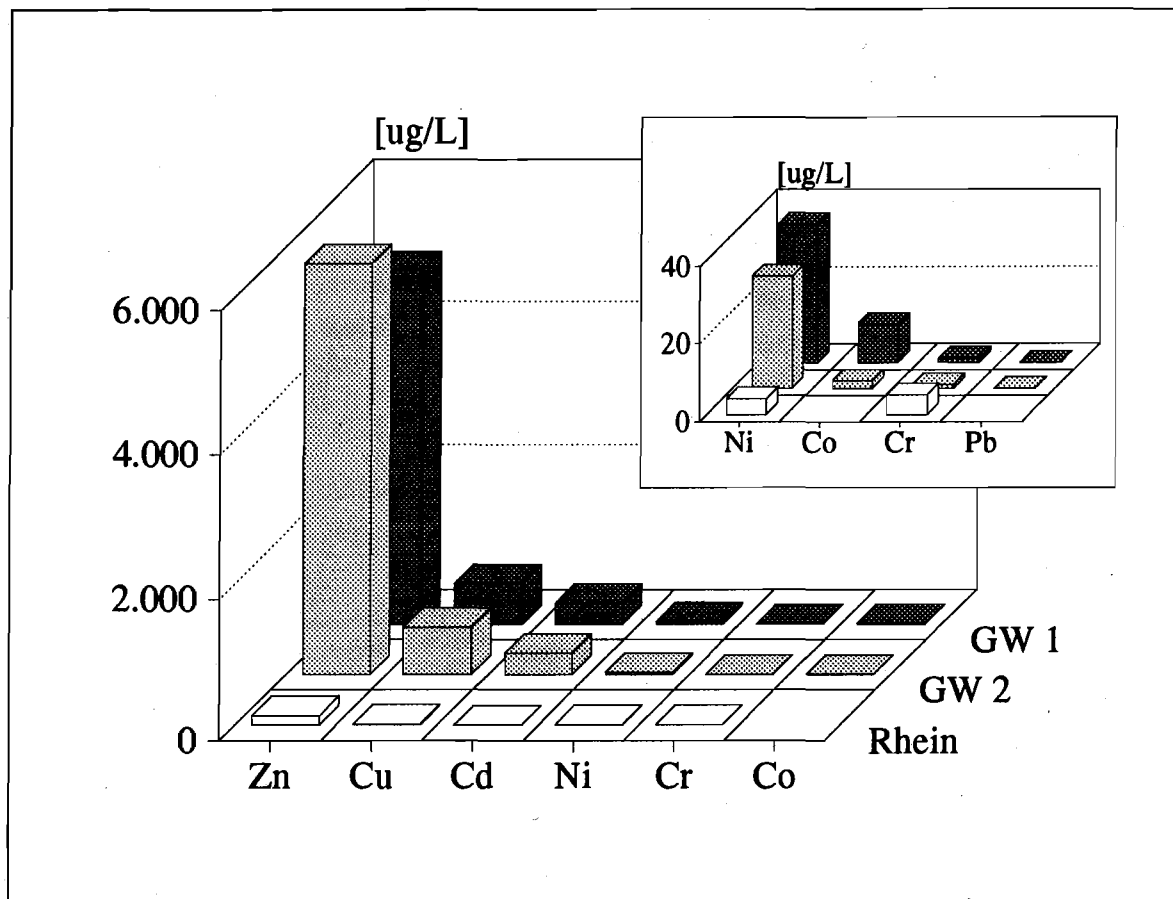


Abb. 63: Analysendaten oberflächennaher Grundwasserproben von zwei Meßstellen, GW 1 und GW 2, aus dem ehemaligen Ablagerungsbereich der Silikatschlacke. Zum Vergleich aufgetragen, Daten für den Rhein bei Düsseldorf (LWA, 1987). Die Belastung des Grundwassers mit Schwermetallen ist extrem hoch.

Die Säureneutralisationskapazität ANC_{24} liegt mit 50 meq/kg sehr niedrig, im Wertebereich zwischen dem bereits beschriebenen Kiesabbrand und dem Gießerei-Altsand; die Basenneutralisationskapazität BNC_{24} beträgt 90 meq/kg . Für das gebrochene Material, das Anteile schluffigen Bodens und eines feinkörnigen Kiesabbrands enthält, wurde der Wasserdurchlässigkeitsbeiwert k_f im leicht verdichteten Zustand zu $1,46 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ bestimmt (BENNER, 1989). Dieser Wert entspricht einem tonigen Schluff. Das für die Versuche aufbereitete Material ist als "gering durchlässig" zu bezeichnen. Auf der ehemaligen Halde lag das Material wahrscheinlich hauptsächlich in den großen Platten vor, die bei der Probenahme als Rest im Boden vorgefunden wurden.

Saure pH-Werte stellen nach den pH_{stat} -Versuchen den Worst Case der Deponiegeschichte dar, im alkalischen Milieu sind nur einzelne Komponenten im Eluat nachweisbar. Einsickernde saure Regenwässer haben auch die glasig-"inerte" Schlacke randlich angegriffen und Anteile des Schwermetallspektrums über die Lösungsphase in eine Karbonatphase umgesetzt.

Zwei durchgehend verfilterte Grundwassermeßstellen innerhalb des ehemaligen Ablagerungsbereichs der Silikatschlacke zeigen bei einer Beprobung im Dezember des Jahres 1990, daß Zink, Kupfer und Cadmium bei pH-Werten von 6,6 in beiden Beobach-

tungspunkten in hohen Konzentrationen mobil sind (vergl. Abb. 63). Auch Nickel, Cobalt und Blei (kleines Bild in Abb. 63) sind in beiden Beobachtungspunkten nachweisbar. Die Meßstelle GW 1 liegt direkt am Feststoffprobennahmepunkt, der Beobachtungsbrunnen GW 2 befindet sich im Oberstrom des Feststoffprobennahmepunkts, allerdings noch innerhalb der Industrie- und ehemaligen Haldenfläche.

Zum Vergleich sind in der vorderen Reihe von Abbildung 63 Analysendaten aus dem Rheingütebericht des LWA aus dem Jahr 1987 aufgetragen: Die Schwermetallgehalte des Rheins - als Vorfluter des Industriegebiets - treten hinter den Konzentrationen im Grundwasser unter der ehemaligen Halde deutlich zurück.

Die extremen Werte von 6 000 µg/L für Zink und 600 µg/L für Kupfer markieren nur einen Zustand bereits zurückgehender Belastung des Grundwassers. Im Jahr 1984 wurden an den beiden Meßstellen Schwermetallkonzentrationen von 100 000 µg/L Zink und 10 000 µg/L Kupfer nachgewiesen.

Zink und Kupfer, untergeordnet Nickel, Cobalt, Chrom und Blei, sind die Schwermetalle, die bei pH 4 im Schütteltest aus dem Abfallstoff mobilisiert werden konnten. Diese Metalle finden sich auch im Grundwasser unterhalb der ehemaligen Aufhaldung wieder. Auch unter der Annahme, daß die kleinräumige Probennahme nicht repräsentativ für das gesamte Material ist, das ursprünglich oder weiterhin in diesem Gebiet gelagert wurde/wird, liegt doch die Vermutung nahe, daß die Verwitterungsprozesse, die die Kupfer/Zink-reiche Karbonathaut auf den Glasschlacken erzeugt haben, einen Teil der gelösten Fracht auch in das Grundwasser ausgetragen haben. Die geringe ANC₂₄ weist darauf hin, daß saure Regenwässer den Feststoff bei geringer pH-Pufferkapazität leicht eluieren konnten.

6.1.1.8 Probe von Produktionsrückständen einer ehemaligen Säurefabrik (Zinksalz)

Auf dem Gelände einer ehemaligen Schwefelsäurefabrik lagern Produktionsrückstände in Form von Glauber- und Zinksalzen. Die Probe wurde unter einer Schuttbedeckung von etwa einem Meter entnommen.

Der Hauptanteil der Probe, der aus einem lockeren feinkörnigen Material besteht, konnte mittels EDAX als Kalium-Alumosilikat mit Beimengungen von Eisen und Titan identifiziert werden. Das Material ist stark mit Rückständen aus der Feuerung - nur teilweise verbranntem Koks - durchsetzt, der eine rote Haut von Eisen-Alumosilikaten trägt. Als sulfatischer Bestandteil konnte nur Gips nachgewiesen werden.

Dieses von allen untersuchten Abfallstoffen am schlechtesten mineralogisch charakterisierbare Material setzt auch unter den Bedingungen des pH_{stat}-Versuchs bei pH 4 nur Zink (nicht abgebildet) in hohen Konzentrationen (2 700 mg/kg) frei, andere Schwermetalle werden nur in Massenanteilen von maximal 0,4 mg/kg freigesetzt (vergl. Abb. 64). Alle Schwermetalle liegen offensichtlich in leicht löslicher Form vor und können deshalb bereits im S4-Versuch in geringeren Konzentrationen freigesetzt werden. Im pH_{stat}-Versuch bei pH 4 wird offensichtlich nur die im S4-versuch beobachtete Begrenzung der Lösungskonzentration durch die Hydrolyse bei pH 7,7 vermindert. Deutlich wieder das amphotere Verhalten von Blei, das auch unter alkalischen Bedingungen mobil ist. Selen ist auch bei diesem Abfallstoff, wie bei der MV-Asche und der Silikatschlacke, ausschließlich im alkalischen pH-Milieu mobil.

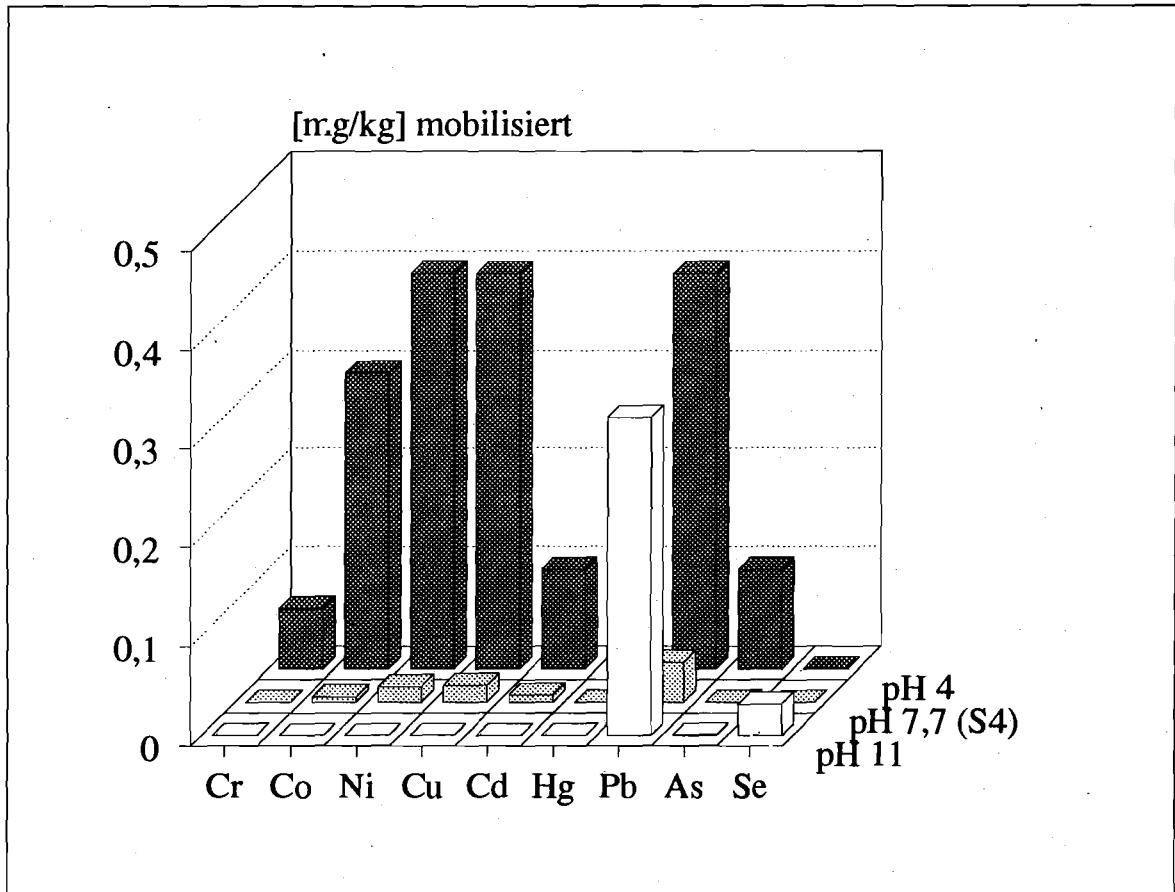


Abb. 64: Ergebnisse des S₄- und pH_{stat}-Versuch bei pH 4 und pH 11 an Produktionsrückständen einer ehemaligen Säurefabrik: Eine breite Schwermetallpalette liegt in Form leichtlöslicher Salze vor, die im S₄-Versuch bei pH 7,7 bereits teilweise, bei pH 4 in höheren Konzentrationen freigesetzt werden können. Auffällig ist die hohe Mobilisationsrate von Selen im alkalischen Milieu.

Das Zinksalz hat einen k_f -Wert von $6 \cdot 10^{-9}$ m/s, ist also sehr gering durchlässig für Wasser (BENNER, 1989). Die ANC₂₄ beträgt 190 meq/kg, die BNC₂₄ 45 meq/kg.

Das Material gibt auch bei Versauerung der Porenwässer Schwermetalle (außer Zink) nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen ab, die Pufferung gegenüber saurem Regen liegt fast im Bereich eines karbonatreichen Auenbodens und die Wasserdurchlässigkeit ist sehr gering. Eine Gefährdung des Grundwassers durch belastetes Sickerwasser ist aufgrund der vorliegenden Daten als gering einzustufen und beschränkt sich auf eine Kontamination durch mobilisierbares Zink.

6.1.2 Material aus der Reststoffverwertung (Verpreßter Flugstaub aus der Müllverbrennung)

Neben der Beurteilung von zu deponierenden Abfallstoffen ist auch die Umweltverträglichkeitsprüfung von wiederverwendbaren Industriereststoffen von großer Bedeutung. Mit dem hier entwickelten Elutionsverfahren können Reststoffe auf ihr Verhalten an zwei Extrempunkten des pH-Milieus untersucht werden, um festzustellen, wo sie ohne Gefährdung des Grundwassers eingesetzt werden können.

Rückstände aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen werden in einem neuentwickelten Verfahren zusammen mit Zement oder Calciumhydroxid zu eierkohle-förmigen Pellets geformt, die aufgrund einer speziellen Nachbehandlung arm an chemisch instabilem CaCO_3 sind. Ziel dieses Verfahrens ist, die Schwermetalle in schwer angreifbaren Silikaten und Aluminaten zu konzentrieren (SARAN, 1991). Das Material soll möglicherweise in Ersatz von Kies als Deponieabdeckung oder Drainagematerial unter Depo-nien eingesetzt werden, muß also unter Witterungsbedingungen im Elutionsverhalten un-bedenklich für das Grundwasser sein.

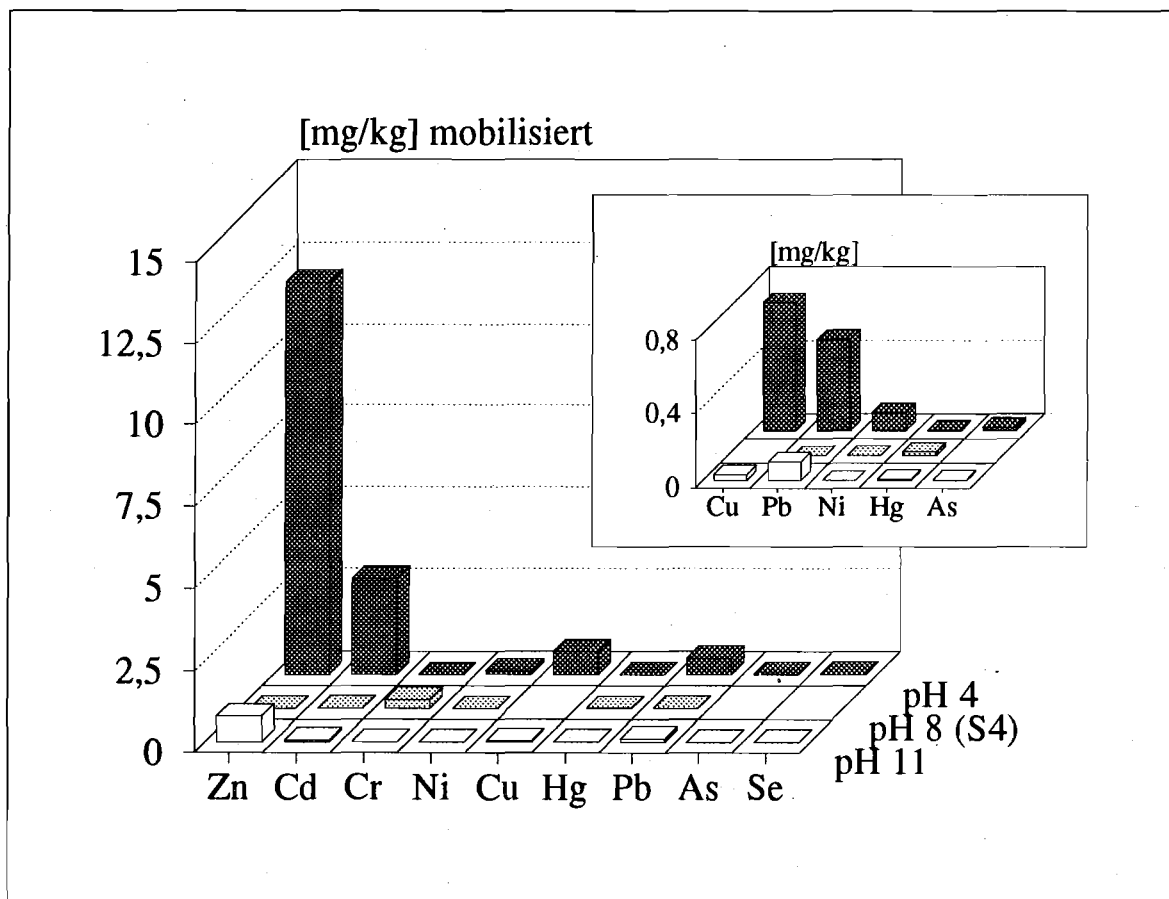


Abb. 65: Ergebnisse von Schüttelversuchen mit verpreßten Flugstäuben aus der Müllverbrennung im S4- und pH_{stat} -Versuch bei pH 4 und pH 11.

Aufgrund der großen Abmessungen des Probenmaterials (Längsachse der Pellets 3,5 cm) wurden die Versuche nicht in einer Suspension sondern in einem **Rührversuch** durchgeführt, bei dem sich das Material unbewegt auf dem Boden des Gefäßes befand, während die Lösung durch einen Flügelrührer durchmischt wurde.

Die zementierten Pellets haben im 24-Stundenversuch einen sehr geringen Säureverbrauch von durchschnittlich 30 meq/kg und einen Basenverbrauch in der gleichen Größenordnung (ca. 30 meq/kg). Die ANC_{24} liegt damit an der unteren Grenze der im Rahmen dieser Studie untersuchten Abfall-/Reststoffe. Die Korngröße im Kiesbereich und die Art des geplanten Einsatzes (Abdeckungs- bzw. Drainagematerial) zeichnen vor, daß das Ma-

terial sich im Kontakt einer frei beweglichen wäßrigen Lösungsphase befinden kann. Entwicklungen, wie sie Abbildung 65 beschreibt, sind also ohne weiteres möglich: Bei Einwirkung einer sauren Lösung, beispielsweise Regenwasser, können hauptsächlich Zink und Cadmium, Kupfer und Blei aus der Festphase mobilisiert werden. Ist das Material beispielsweise als Drainageschicht unter einer Deponie mit alkalischen Sickerwässern eingebaut, sind in der Hauptsache Freisetzungen von Zink, Cadmium und Blei zu erwarten.

Für die quantitative Diskussion der Versuchsergebnisse liegen zur Zeit keine Vergleichsdaten anderer Materialien vor. Interessant wäre eine Gegenüberstellung der Elutionsdaten mit Daten anderer Kieselersatzstoffe bzw. anderen Verfahren zur Einbindung und Immobilisierung von Schwermetallen aus Rauchgasrückständen von Müllverbrennungsanlagen. Der pH_{stat} -Versuch hat bei der Beurteilung von wiederverwendbaren Reststoffen eine zentrale Bedeutung. Er ermöglicht die Charakterisierung des pH-abhängigen Elutionsverhaltens verschiedener Materialien durch Ermittlung vergleichbarer Materialkennwerte.

6.1.3 Belastete Böden

Die isolierte Betrachtung des Mobilisationsverhaltens von Schwermetallen aus Abfallstoffen ging von folgender Grundvoraussetzung aus: Lagerung unter natürlichen Witterungsbedingungen im Einflußbereich von Niederschlag und Sicker- oder sogar Grundwasser. Die Deponierung von Abfallstoffen ist nur einer der Problemkreise, die für den Austrag von Schwermetallen aus der Festphase relevant sind. Natürliche Böden können durch geogene Grundbelastung oder anthropogene Immission genauso zur Quelle eines Schadstoffeintrags in das Grundwasser werden, da sie den gleichen Witterungsbedingungen wie deponierte Abfallstoffe unterliegen.

Auf Empfehlung der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW (LÖLF) wurden vier Standorte in NRW flächendeckend beprobt, die bereits als mit Schwermetallen kontaminiert ausgewiesen waren. An den jeweiligen Standorten wurden außerdem Referenz-Proben von als unbelastet geltenden Flächen gewonnen. Die Proben wurden mit einem Schneckenbohrer entnommen; auf Ackerflächen betrug die maximale Entnahmetiefe 30 cm, bei Grünland wurden etwa 10 cm des oberen Bodenhorizonts ohne die Wurzelzone erfaßt. Für einen Probennahmestandort wurden jeweils etwa 40 kg Bodenmaterial aus 30 bis 40 Einstichen gesammelt und homogenisiert. Zusätzlich wurde pro Fläche eine Bohrung mit einem Schneckenbohrer abgeteuft, aus der über die Tiefe Einzelproben von 1 bis 2 kg entnommen wurden. Anhand dieser Bohrungen wurde im Rahmen einer Diplomarbeit an der Universität Bochum die tiefenspezifische Verteilung und Mobilität der Schwermetalle untersucht (WEFERS, 1991). WEFERS eluierte die Proben ausschließlich unter den für Böden relevanten sauren pH-Bedingungen bei pH 4. In Abweichung zu der bereits beschriebenen Arbeitsanleitung für den pH_{stat} -Versuch verwendete WEFERS Filter mit einer Porenweite von 0,45 µm Porenweite zur Filtration; die Werte sind allerdings ohne weiteres mit Werten aus Versuchen vergleichbar, deren Eluate über ein 0,8 µm Filter filtriert wurden (Kap. 3.3.3.1.2).

6.1.3.1 Klärschlammbelastete Fläche in Hagen

Im Bereich der Stadt Hagen wurden in den Jahren 1963 bis 1979 Klärschlämme aus der Kläranlage Hagen-Vorhalle mit hohem Anteil an Schwermetallen als organischer Dünger auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht (SCHRAMMECK & VIERECK, 1988). Speziell Cadmium ist in den Rückständen der Kläranlagen in hohen Konzentrationen vertreten.

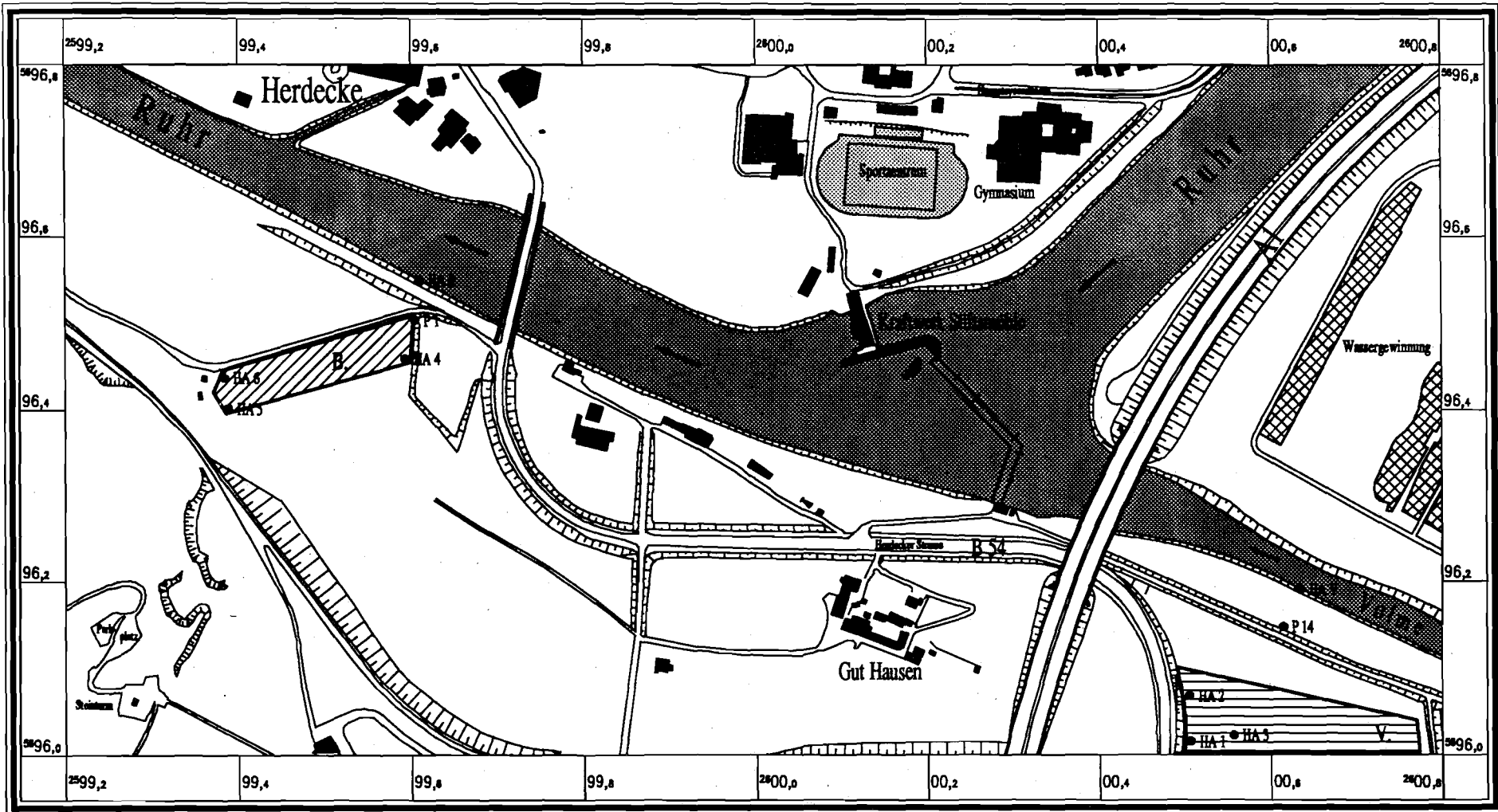
Für vergleichende Untersuchungen wurden Proben von Oberböden einer klärschlamm-belasteten Fläche und aus einer nicht durch Klärschlämme belasteten Region entnommen; beide landwirtschaftlich genutzten Flächen liegen im Einflußbereich des Ruhrhochwassers im Mündungsbereich der Volme in die Ruhr. Auf den Auensedimenten haben sich nach der Eindeichung und Flußregulierung der beiden Gewässer Horizontabfolgen von $A_h(A_p)$ - B_v -G entwickelt, die durch die landwirtschaftliche Nutzung überprägt sind (WEFERS, 1991). Sowohl bei der belasteten wie auch der unbelasteten Fläche sind Schwermetalle bis zu einer Tiefe von etwa 50 cm nachweisbar angereichert. Die Verteilung der Schwermetalle und die Gesamtkonzentration zwischen beiden Flächen sind unterschiedlich, speziell Zink, Nickel, Chrom und Cadmium sind im oberen Horizont der belasteten Fläche stark betont (WEFERS, 1991).

SCHRAMMECK & VIERECK (1988) konnten nachweisen, daß das Cu/Cd-Verhältnis als Indikator zur Unterscheidung von Böden mit und ohne Klärschlammauftrag genutzt werden kann. Hochflutsedimente der Ruhr reichern die Auenböden vorrangig mit Kupfer an, während Klärschlämme durch hohe Cadmium-Gehalte dominiert werden. WEFERS (1991) belegt anhand der Gesamtschwermetallgehalte, daß die Ackerfläche ohne Klärschlammauftrag ein Cu/Cd-Verhältnis von 26 aufweist, also eindeutig durch Hochflutsedimente geprägt ist. Die klärschlammbelastete Fläche wird durch ein Cu/Cd-Verhältnis von 1,7 markiert und weist gegenüber der nicht mit Klärschlamm gedüngten Fläche außerdem erhöhte Gesamtgehalte an Zink, Chrom, Nickel und Cadmium auf.









Die Schwermetallbelastung der klärschlammgedüngten Fläche liegt in zum Teil hochmobiler Bindung vor (vergl. Abb. 67). Bei pH-Werten von 7 im S4-Eluat werden Zink und Nickel bereits zu durchschnittlich 7 mg/kg (Zn) und 2 mg/kg (Ni) freigesetzt. Nachweisbar sind ebenfalls Cadmium, Chrom, Kupfer und Blei und Arsen. Im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 wird die Mobilität von Zink, Nickel und Cadmium wesentlich erhöht.

Keines der drei Elemente ist offensichtlich in nennenswertem Umfang an *alkalilösliche* Huminstoffe des Oberbodens gebunden: Die Elution bei pH 11 erhöht die Mobilität gegenüber dem S4-Versuch nur untergeordnet. Im Gegensatz dazu werden Kupfer, Chrom, Blei und Arsen bevorzugt unter alkalischen Elutionsbedingungen freigesetzt (kleines Bild in Abb. 67). Bei Chrom handelt es sich dabei möglicherweise nicht um Anteile aus dem Klärschlamm, sondern um primär im Boden an Huminstoffe gebundene Anteile, die zusammen mit den nur schwach polaren organischen Substanzen bevorzugt im neutralen bis alkalischen pH-Bereich mobilisiert werden. WEFERS (1991) konnte bei der *unbelasteten Referenz-Fläche* in der Verwitterungszone des untersuchten Bodenprofils eindeutig nachweisen, daß Chrom bei neutralen pH-Werten im S4-Eluat besser mobilisierbar ist als bei pH 4.

Abb. 66 (folgende Seite): Übersichtskarte der Probennahmestellen in Hagen.



Zeichenerklärung

- | | | | | | |
|---|--------------------|---|------------------------|---|-----------------------|
|  | Bebauter Bereich |  | Wassergewinnungsanlage |  | Fließrichtung |
|  | Belastete Fläche B |  | Sportzentrum |  | Schlitzkernsondierung |
|  | Vergleichsfläche V |  | Flüsse | | |

0 50 100 150 200m
 Masstab 1:7000



Untersuchungen zu den
 Auswirkungen von Schwermetallen
 auf kontaminierten Böden in NRW

Landesamt WA/NRW - FG 123
 Ruhr-Universität Bochum - AB Hydrogeologie

Standort
 Hagen - Vorhalle
 Schlitzkernsondierungen

Entwurf: H.-P. Wefers	Datum: FEB. 1991
Digitalisiert: I. Langner	Anlage:
Genehmigt: P. Obermann	

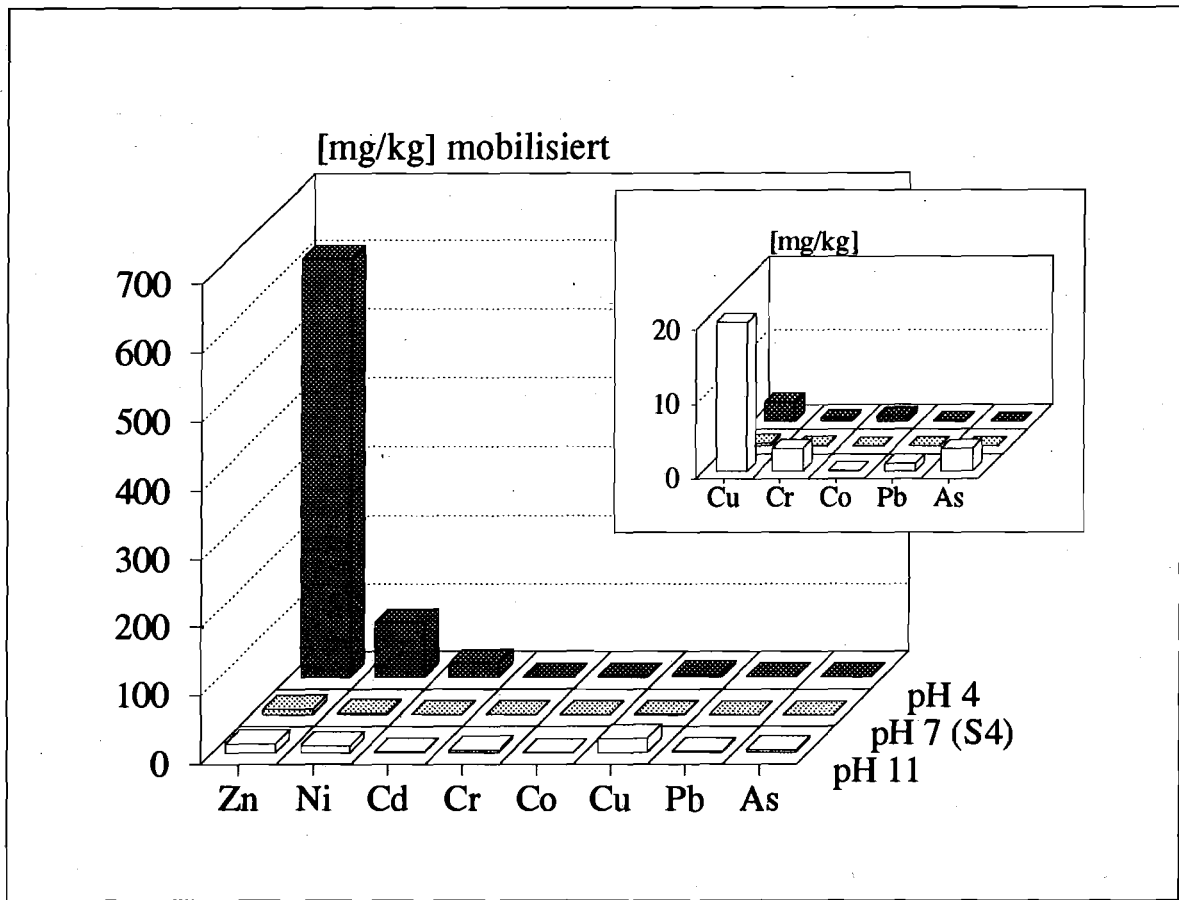


Abb. 67: Ergebnisse von S₄- und pH_{stat}-Versuchen an einem klärschlammbelasteten Boden: Zink, Nickel und Cadmium, die neben Chrom durch Düngung mit Klärschlamm eingebracht wurden, sind unter sauren pH-Bedingungen hochmobil. Von Chrom ist dagegen nur ein geringer Anteil (wahrscheinlich aus dem natürlichen Background) im alkalischen Milieu freisetzbar.

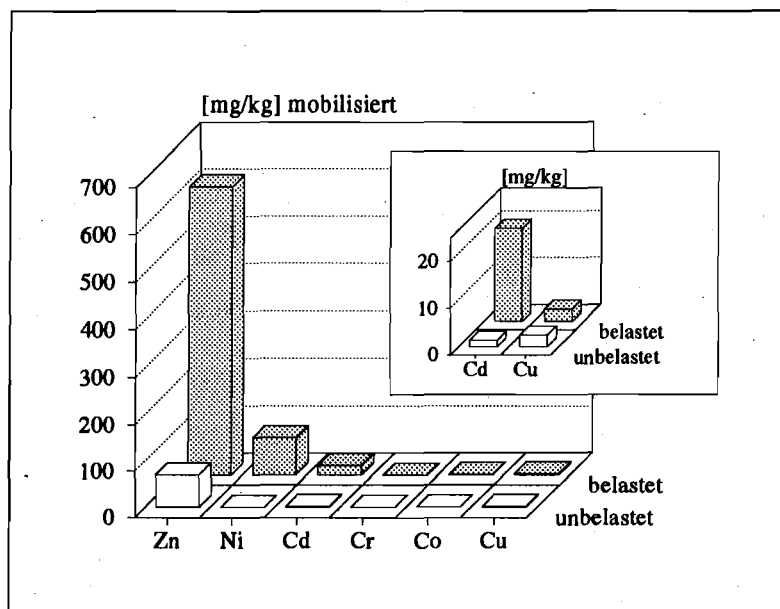
SCHRAMMECK & VIERECK (1988) diskutieren die Mobilität des hauptsächlich interessierenden Schadstoffs Cadmium anhand von Ergebnissen eines sequentiellen Elutionsverfahrens (TENHAKEN, 1988; VIERECK ET AL., 1989) auf der Basis der Methode von FÖRSTNER (KERSTEN ET AL., 1985), das mit Hilfe von pH-Puffern eine Differenzierung der Schwermetallbindungsformen versucht. Bei einem pH-Wert von 5 (gepuffert mit Na-Acetat) und einem Lösungs-/Feststoff-Verhältnis von 50 sind 30-40% des Gesamtgehalts an Cadmium freisetzbar, bei pH 7 in einem karbonatgesättigten NH₄-Acetatpuffer 10-30% (als "austauschbar" definiert). Eine Elution im alkalischen Milieu bei pH 13 (gepuffert mit Na-Citrat unter Inertbegasung) setzt maximal 2-8% des Cadmiums mit den organischen Inhaltsstoffen frei.

Der pH_{stat}-Versuch kommt im Vergleich zwischen den Elutionsdaten bei pH 4 und pH 11 zu dem gleichen Ergebnis wie SCHRAMMECK & VIERECK (1988): Cadmium wird vorrangig durch Erniedrigung des pH-Werts im Sickerwasser mobilisiert, während der Transport durch Adsorption oder Komplexbildung an organischen (und vorwiegend alkalilöslichen) Bestandteilen des Klärschlammes und des Bodens zurücktritt. Bei pH 4 sind im pH_{stat}-Ver-

sich zwischen 10 und 20% (WEFERS, 1991) des Gesamtgehalts an Cadmium mobilisierbar, bei pH 11 weniger als ein Prozent.

Im direkten Vergleich zwischen Elutionsergebnissen der Böden mit und ohne Klärschlammauftrag wird die Belastung in Form von Schwermetallmobilitäten deutlich (vergl. Abb. 68). Zink, das nach Ergebnissen des Königswasserauszugs in der belasteten Fläche etwa um den Faktor drei erhöht ist, wird um rund den Faktor sieben stärker im pH_{stat} -Versuch freigesetzt als aus der Probe der Referenzfläche. Im Gegensatz dazu erreicht Kupfer, das in beiden Bodenproben zu gleichen Anteilen vertreten ist und wahrscheinlich eine Hintergrundbelastung durch Hochflutsedimente der Ruhr darstellt, auch im pH_{stat} -Versuch für beide Standorte gleiche Mobilität.

Abb. 68: Vergleich der Schwermetallmobilisierbarkeit bei pH 4 zwischen der klärschlammbelasteten Fläche und der Vergleichsfläche. Zink, Nickel und Cadmium, die durch den Klärschlamm verstärkt in das System eingebracht wurden, heben sich deutlich von dem bereits vorhandenen Hintergrund ab. Kupfer dagegen, das in beiden Böden durch die Hochflutsedimente eingetragen wurde, erreicht auch beim pH_{stat} -Versuch bei pH 4 an beiden Proben die gleiche Mobilität.



Grundsätzlich spiegeln sich die Unterschiede, die bereits der Königswasserauszug nachweisen konnte, auch in den Ergebnissen des pH_{stat} -Versuchs wider. Mit dem pH_{stat} -Versuch ist aber nachweisbar, daß Teile des Schwermetallgehalts des Bodens, die durch den Klärschlammauftrag hinzugekommen sind, leichter mobilisierbar sind als primär vorhandene. Zink liegt in der belasteten Fläche wesentlich mobiler vor als in der unbelasteten - Cadmium dagegen ist in beiden Böden trotz unterschiedlicher Gesamtgehalte in gleichen Anteilen freisetzbar.

Die Kornverteilung der Böden im Bereich Hagen-Vorhalle liegt hauptsächlich in der sandig-schluffigen Bereich (SCHRAMMECK & VIERECK, 1988; WEFERS, 1991). Für die im Rahmen dieser Studie entnommenen Proben konnte WEFERS (1991) den k_f -Wert nach dem Verfahren von HAZEN aus der Kornverteilung des Materials zu 10^{-7} m/s berechnen. Die unbelastete Fläche weist eine niedrige Säureneutralisationskapazität von 40 meq/kg auf, durch den Klärschlammauftrag wurde die ANC_{24} der belasteten Fläche im Oberbodenbereich auf rund 290 meq/kg erhöht (Mischprobe). Im Bodenprofil nimmt die ANC_{24} bei beiden Flächen nach unten bis auf Werte um 10 meq/kg ab (WEFERS, 1991).

Obwohl die Böden bei höherem Sandanteil wasserwegsam sind, verhindert die Pufferwirkung des in bis zu 10 cm Mächtigkeit aufgetragenen Klärschlamm zur Zeit

weitgehend den massiven Austrag von Schwermetallen, wie ihn der pH_{stat} -Versuch bei pH 4 als Worst Case beschreibt. SCHRAMMECK & VIERECK (1988) konnten nur an wenigen Grundwassermeßstellen im Abstrom belasteter Flächen erhöhte Gehalte an Nickel, in einigen durch Oberflächenabfluß aus Klärschlammdeponien gespeisten Bächen erhöhte Cadmiumkonzentrationen nachweisen.

6.1.3.2 Ackerfläche in Mechernich, beeinflusst durch Blei/Zink-Bergbau

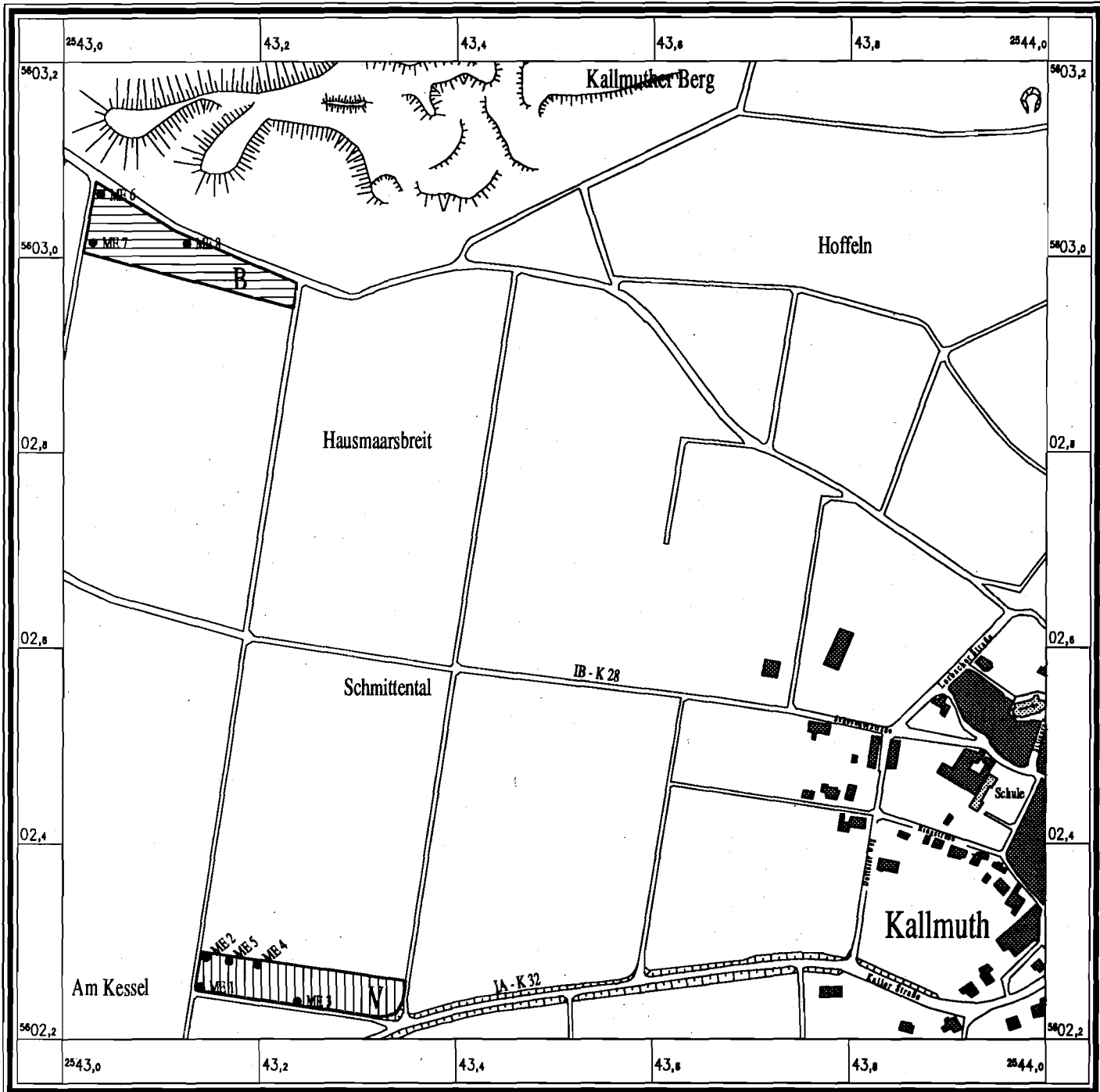
Im Raum Mechernich (Eifel) streicht eine sekundäre Vererzung des Buntsandsteins aus, die seit der Römerzeit bis in die Mitte dieses Jahrhunderts abgebaut wurde. Die Vererzung tritt als Zement in Sandsteinbänken auf; durch die Verkittung von Bleiglanz (PbS) und Zinkblende (ZnS) mit den Sandkörnern in Form von Knollen werden diese Erze auch als "Knotten" bezeichnet (SCHALICH ET AL., 1986).

Abbau, Aufbereitung der Erze und Verhüttung haben zu einer langfristigen und vielseitigen Belastung der Region geführt. Speziell durch Wind- und Wassererosion der weitgehend ungeschützten Halden wurde an Schwermetallen angereichertes Sediment auf die umliegenden landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgetragen (SCHALICH ET AL., 1986). Auf der Basis der von SCHALICH ET AL. (1986) erarbeiteten Bodenbelastungskarte wurde für die vorliegenden Untersuchungen eine Ackerfläche am Südrand des Kallmuther Bergs als Fortsetzung einer alten Halde und eine Fläche ausgewählt, die aufgrund ihrer Distanz (1 km weiter südlich) weniger unter dem Einfluß von Erosion und Deflation des Haldenkörpers steht (WEFERS, 1991).





Der Buntsandstein ist in diesem Bereich bis auf die erzführenden Horizonte, die sich auf Sandsteinbänke konzentrieren, tonig-schluffig ausgebildet und entwickelt durch Verwitterung wasserstauende lehmige Braunerden, die in unteren Horizonten vergleitet sein können; die Böden gliedern sich in die Abfolge A_p - B_v /S-C. Die haldennahe belastete Fläche hat nach Sieb- und Schlämmanalysen einen wesentlich höheren Sandanteil (WEFERS, 1991).

Der Hauptkontaminant Blei wie auch das Element Zink, das nur ein Drittel des Gesamtgehalts von Blei im Boden erreicht, ist hauptsächlich im alkalischen Milieu des pH_{stat} -Versuchs bei pH 11 mobilisierbar. Die deutlich hervortretende Freisetzung der Schadstoffe in alkalischer Lösung ist mit großer Wahrscheinlichkeit an die Mobilisierung von hochmolekularen Huminstoffen gekoppelt. Diese Verbindungen erhalten durch Dissoziation von reaktiven Gruppen mit Säure/Basen-Charakter eine pH-abhängige Löslichkeit. Die im sauren Milieu relativ unpolaren Substanzen können durch Abspaltung von Protonen unter alkalischen pH-Werten verstärkt in Lösung gehen. Adsorptiv oder komplex an Huminstoffe gebundene Schwermetallionen werden zusammen mit den organischen Träger-substanzen aus der Fest- in die Lösungsphase überführt (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1982; MÜCKENHAUSEN, 1982). Die Proben dieses Standorts haben etwas geringere Gehalte an organischem Kohlenstoff (2%) gegenüber den anderen untersuchten Oberbodenproben (6-7%).

Abb. 69 (folgende Seite): Übersichtskarte der Probennahmestellen in Mechernich.



Zeichenerklärung

-  **Bebauter Bereich**
-  **Öffentliche Gebäude**
-  **Vergleichsfläche V**
-  **Belastete Fläche B**

• Schlitzkernsondierung

0 50 100 150 200m
Masstab 1:6000



Untersuchungen zu den
 Auswirkungen von Schwermetallen
 auf kontaminierten Böden in NRW

Landesamt WA/NRW - FG 123
 Ruhr-Universität Bochum - AB Hydrogeologie

Standort
Mechernich - Kallmuth
Schlitzkernsondierungen

Entwurf: H.-P. Wefers	Datum: FEB. 1991
Digitalisiert: I. Langner	Anlage:
Genehmigt: P. Obermann	

Allerdings sind für die Mobilisierung von Schwermetallen durch Bindung an alkalilösliche Huminstoffe möglicherweise nicht nur quantitative, sondern in auch qualitative Unterschiede der beteiligten organischen Verbindungen maßgebend. Diese Frage läßt sich mit den wenigen untersuchten Proben nicht beantworten.

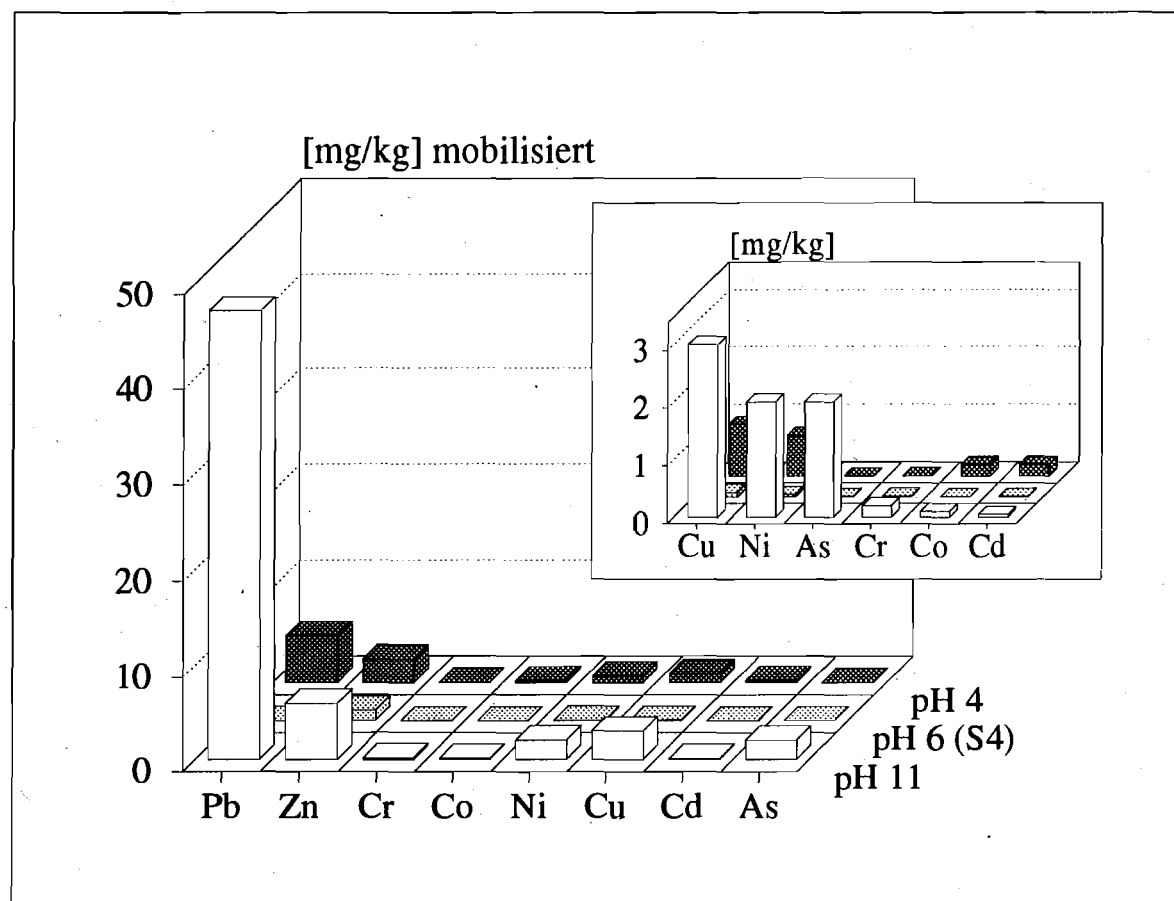


Abb. 70: Die Grundwassergefährdung durch Rückstände aus einem ehemaligen Blei/Zink-Bergbau in Mechernich läßt sich durch den Vergleich des S4- mit dem pH_{stat} -Versuch bei pH 4 und pH 11 abschätzen: Die im S4-Versuch ermittelte Freisetzungsrates läßt sich durch weitere Erniedrigung des pH-Werts von pH 6 auf pH 4 nicht mehr wesentlich erhöhen.

Offensichtlich liegt der Hauptteil der Schwermetalle nicht in einer Bindungsform vor, die durch Erniedrigung des pH-Werts, zum Beispiel durch Einfluß des sauren Regens mobilisierbar ist (vergl. Abb. 70). Der pH_{stat} -Versuch kann also den S4-Versuch um die Information ergänzen, daß Schwermetalle bei diesem Standort auch langfristig nicht in erheblich höherem Umfang als unter den Bedingungen des S4-Versuchs freigesetzt werden können, wenn die pH-Werte in der Porenlösung weiter absinken.

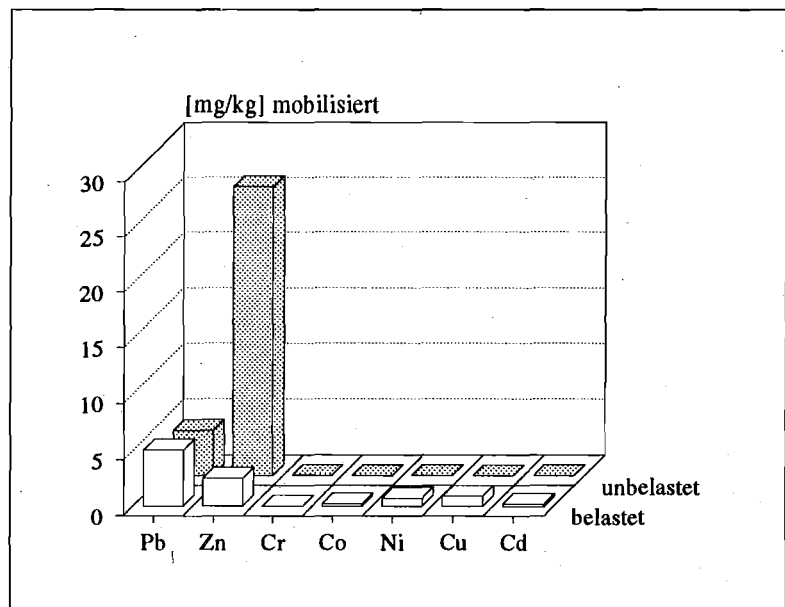
Beim Vergleich der Elutionsergebnisse des pH_{stat} -Versuchs bei pH 4 (Abb. 71) zwischen der belasteten und der Referenzfläche springen zwei Zusammenhänge sofort ins Auge:

Blei wird bei beiden Proben in gleichen Konzentrationen freigesetzt; in der belasteten Fläche liegt dieses Element aber in einer dreimal höheren Gesamtkonzentration vor. Zink ist dagegen in beiden Böden in der gleichen Gesamtmenge vertreten, kann aber bei pH 4 aus dem "unbelasteten" Boden wesentlich stärker freigesetzt werden.

Hohe Gesamtkonzentration bedeutet nicht hohe Mobilität - darauf weisen diese Ergebnisse noch einmal deutlich hin. Mit dem Königswasserauszug nach DIN 38 414-S7 ist eine erhöhte Belastung des Bodens nachweisbar, Hinweise auf das Mobilisierungsverhalten der Schwermetallverbindungen geben jedoch erst Elutionsversuche wie S4 und pH_{stat} .

Die ANC_{24} des belasteten Ackerbodens ist mit 10 meq/kg außerordentlich niedrig. WEFERS (1991) konnte nachweisen, daß der Boden in diesem Bereich mit pH-Werten um pH 5 bereits eine Versauerungstendenz zeigt. Die Gefährdung des Grundwassers durch bereits schwermetallbelastete Sickerwässer ist allerdings durch die niedrigen k_f -Werte des tonig-schluffigen Horizonts und zusätzlich durch karbonatreiche Schichten ab einer Tiefe von 3 m unter Gelände stark gemindert (WEFERS, 1991).

Abb. 71: Vergleich der halddennahen Ackerfläche und der "unbelasteten" Referenzfläche im pH_{stat} -Versuch bei pH 4: Blei erreicht unabhängig vom Gesamtgehalt bei beiden Flächen die gleiche Mobilität. Zink dagegen, das in fast gleichen Anteilen in beiden Böden vorliegt, kann aus dem Referenzboden wesentlich stärker eluiert werden.



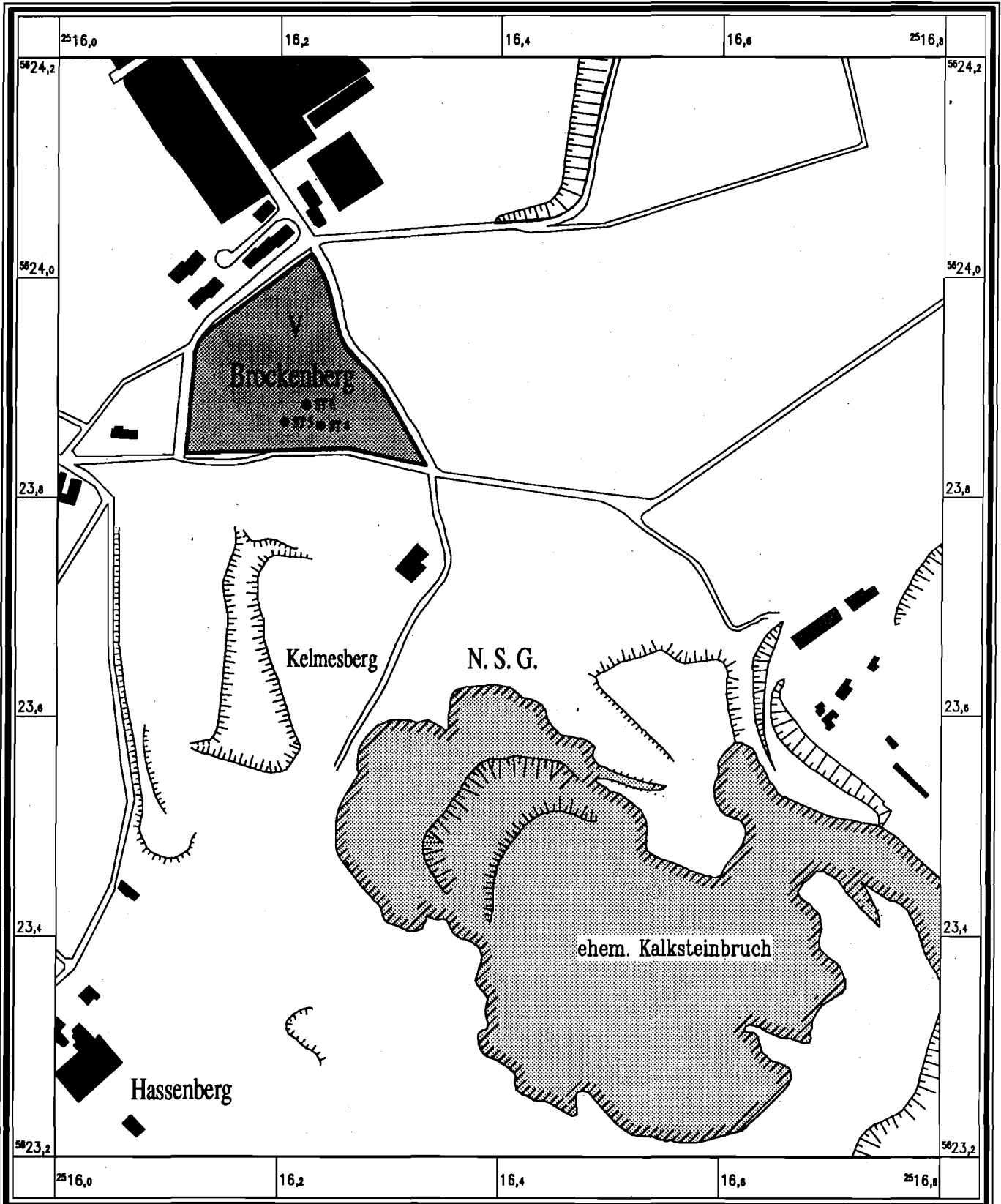
Sowohl für den belasteten Boden wie auch für den Boden der Referenzfläche konnte WEFERS (1991) den Durchlässigkeitsbeiwert aus der Korngrößenverteilung

als kleiner 10^{-7} m/s berechnen. Der Standort kann im Hinblick auf Grundwassergefährdung aufgrund der bodenmechanischen und hydrogeologischen Rahmenbedingungen als nicht gefährdet eingestuft werden.





6.1.3.3 Bodenreuebildungen im Pb/Zn-Bergbauebiet Stolberg

Im Raum Stolberg sind karbonatische Gesteine des Mitteldevons und Unterkarbons auf Störungszonen mit sulfidischen Vererzungen belegt. Das Mineralspektrum umfaßt hauptsächlich Zinkblende (ZnS), Bleiglanz (PbS), Pyrit (FeS_2) und Bravoit (Ni,Fe,Co) S_2 (KRAHN ET AL., 1986). Abbau und Weiterverarbeitung der Erze seit der Römerzeit haben dazu geführt, daß die Böden im Raum Stolberg großflächig nicht nur durch den geogenen Hintergrund sondern auch durch anthropogene Verteilung der Schwermetalle hochbelastet sind (MAGS, 1975; SCHNEIDER, 1982; KÖNIG, 1986).

Abb. 72 (folgende Seite): Übersichtskarte der Probennahmestellen in Stolberg.



Zeichenerklärung

-  **Bebauter Bereich**
-  **Vergleichsfläche V**
-  **ehem. Kalksteinbruch**
-  **Schlitzkernsondierung**

0 50 100m
Masstab 1:5000



Untersuchungen zu den
 Auswirkungen von Schwermetallen
 auf kontaminierten Böden in NRW

Landesamt WA/NRW - FG 123
 Ruhr-Universität Bochum - AB Hydrogeologie

Standort
Stolberg-Brockenberg (Halde)
Schlitzkernsondierung

Entwurf: H.-P. Wefers	Datum: FEB. 1991
Digitalisiert: I. Langner	Anlage:
Genehmigt: P. Obermann	

Die breite Verschleppung der ursprünglich ausschließlich geogenen Schwermetallgehalte ließ es nicht zu, eine unbelastete Vergleichsfläche zu finden. Ausgewählt wurde eine Bodenreuebildung auf einer alten Abraumhalde am Brockenberg und eine Gartenfläche im Stadtkern von Stolberg, die mit Nutzpflanzen bestellt ist. Die Bodenreuebildung auf der alten Abraumhalde ist nur schwach ausgeprägt: Die Durchwurzelungszone des Magerrasens mit humosen Anteilen reicht etwa 10 cm unter die Oberfläche. Die Belastung durch vorrangig Zink und Blei betrifft das gesamte Profil bis zu der Endteufe der Bohrung bei 4 m (WEFERS, 1991). Der Boden der Gartenfläche hat eine Horizontabfolge des Typs $A_p-G_o-G_r-C$. Die lehmigen, feinkiesigen Sedimente sind ab einer Tiefe von einem Meter vergleyt. In Königswasserausügen von Bodenproben eines 3,40 m hinabreichenden Profils läßt sich klar belegen, daß die Kontamination des Gartens bis etwa einen Meter unter Gelände reicht (WEFERS, 1991). Hauptkontaminanten sind auch hier Zink und Blei, zusätzlich sind die Kupfergehalte gegenüber den Hintergrundwerten angehoben.

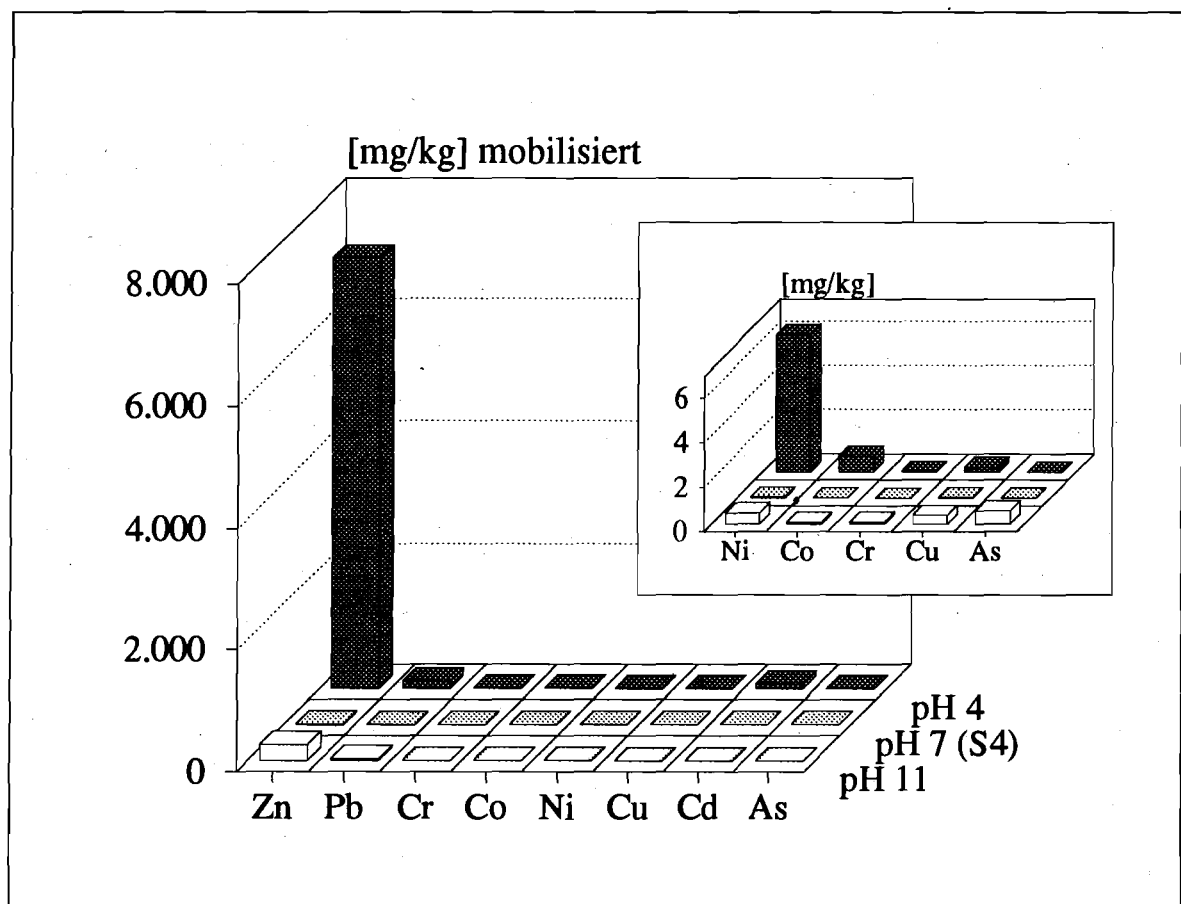


Abb. 73: pH_{stat} -Versuche bei pH 4 und pH 11 im Vergleich mit einem S4-Versuch bei einer jungen Bodenbildung auf einer Abraumhalde. Der pH_{stat} -Versuch bei pH 4 belegt die hohe Mobilisierbarkeit der Hauptkontaminanten Zink und Blei bei Absenkung der pH-Werte.

Von den im Königswasserauszug nachgewiesenen 50 000 mg/kg Zink kann bei pH 4 nahezu ein Fünftel freigesetzt werden (vergl. Abb. 73). Blei wird bei pH 4 zu rund 100 mg/kg freigesetzt. Die Mobilität der beiden Elemente unter den Bedingungen des S4-Versuchs erscheint im Rahmen dieser Ergebnisse vergleichsweise gering, weist aber entschieden auf

die hohe Freisetzbarkeit der Schadstoffe hin. Ähnlich wie bei den Klärschlamm-belasteten Oberböden aus Hagen-Vorhalle (vergl. Kap. 6.1.3.1) sind Zink und Blei mit 7 mg/kg bzw. 0,1 mg/kg auch bei pH 7 mobil.

Blei und Zink sind ebenfalls unter alkalischen pH-Werten verhältnismäßig hoch mobilisierbar. Im Gegensatz dazu tritt die Mobilität anderer Elemente bei pH 11 deutlich zurück (vergl. auch Abb. 73). Hier ist möglicherweise ein Großteil der Adsorptionsplätze der Huminstoffe durch Zink und Blei belegt.

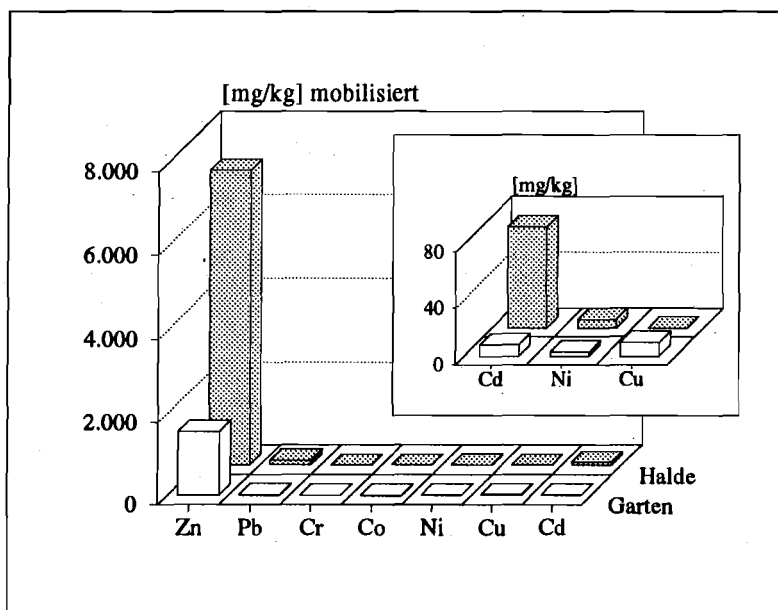


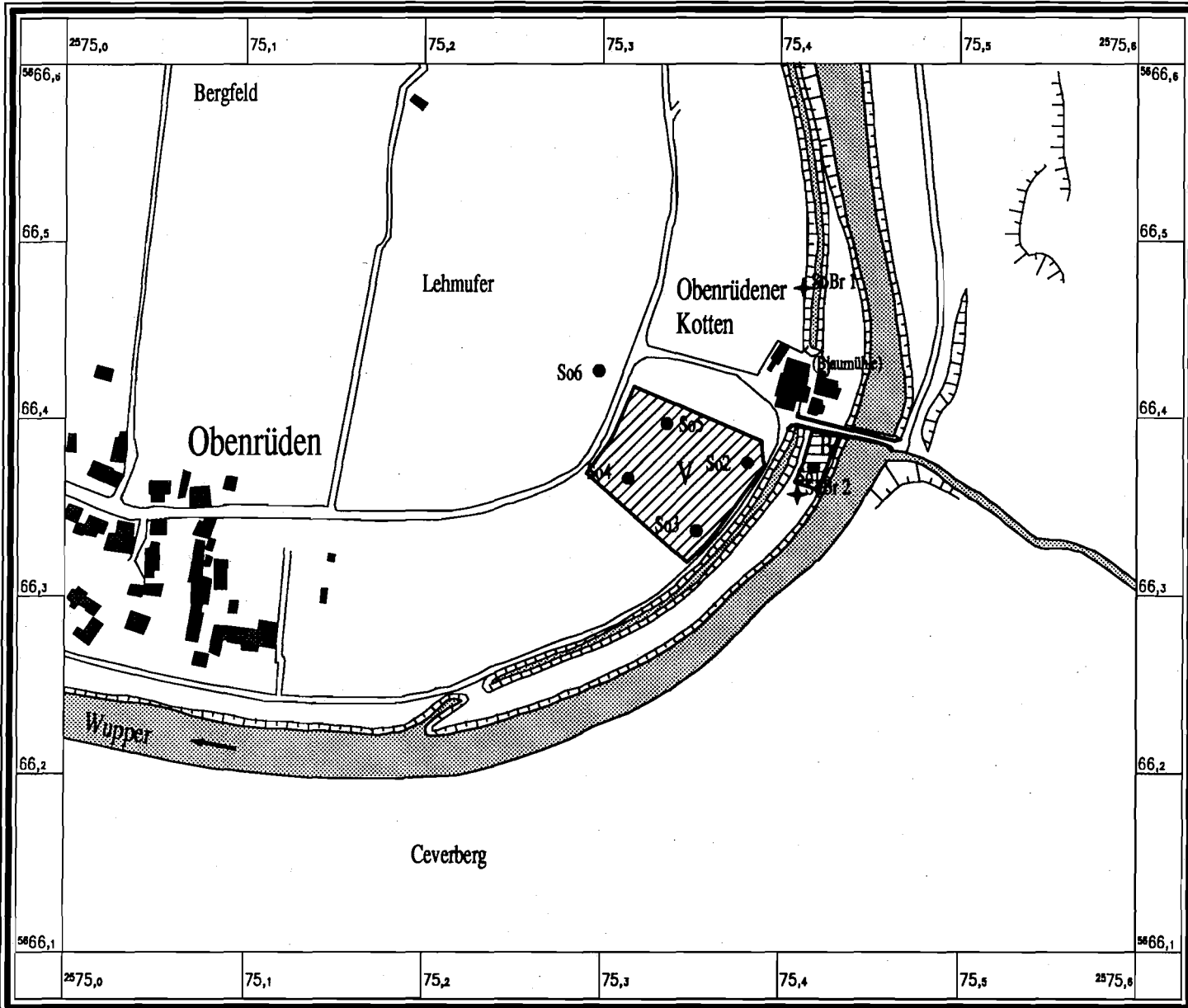
Abb. 74: Die Oberböden der Stolberger Halde und dem Garten in der Innenstadt zeigen bei der Elution bei pH 4 unterschiedliche Mobilisationsmuster. Die Gesamt- und freisetzbaren Gehalte an Schwermetallen sind bei beiden Böden sehr hoch, so daß man nicht von einer belasteten und einer unbelasteten Fläche sondern nur von unterschiedlicher Belastung sprechen kann.

Der Vergleich der Elutionsdaten ($\text{pH}_{\text{stat}} 4$) für den Haldenoberboden mit dem Daten der Referenzfläche








(Garten im Stadtkern) zeigt (vergl. Abb. 74), daß beide Böden ein unterschiedliches Verteilungsmuster aufweisen, der Garten aber nicht als unbelastet anzusprechen ist. Die mobilisierbaren Anteile von Zink bei der Gartenfläche liegen noch weit oberhalb der Werte für den Klärschlamm-belasteten Boden in Hagen-Vorhalle (vergl. Kap. 6.1.3.1).

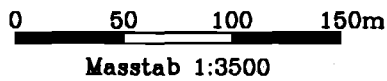
Niederschlagswässer, die das Grundwasser nach Durchsickerung des Haldenkörpers erreichen, werden aufgrund der hohen ANC_{24} von 1000 meq/kg wahrscheinlich über lange Zeiträume pH-Werte im Bereich des Neutralpunkts oder darüber haben. Hier haben dann nur die Ergebnisse des S4-Versuchs eine praktische Bedeutung - die Bedingungen des pH_{stat} -Versuchs (pH 4) können nicht erreicht werden. Die Halden des Blei-Zink-Bergbaus stellen bei guter Wasserdurchlässigkeit des Verwitterungshorizonts über dem klüftigen Ausgangsgestein eine Gefährdung des Grundwassers im Rahmen der durch den S4-Versuch belegten Mobilisierbarkeit von Zink und Blei dar. Die Gartenfläche steht durch die niedrige Durchlässigkeit der wasserstauenden Horizonte in geringem hydraulischen Kontakt zum Grundwasser; die Gefährdung, die durch diesen belasteten Boden für das Grundwasser ausgeht, ist aufgrund der hydrogeologischen Situation gering.


Abb. 75 (folgende Seite): Übersichtskarte der Probennahme- und Grundwassermessstellen in Solingen.



Zeichenerklärung:

- | | | | |
|---|--------------------|---|-----------------------|
|  | Bebauter Bereich |  | Fließrichtung |
|  | Vergleichsfläche V |  | Schlitzkernsondierung |
|  | Belastete Fläche B |  | Multilevelbrunnen |
|  | Fluß | | |



 Untersuchungen zu den Auswirkungen von Schwermetallen auf kontaminierten Böden in NRW

Landesamt WA/NRW - FG 123
Ruhr-Universität Bochum - AB Hydrogeologie

Standort
Solingen - Oberrüden
Schlitzkernsondierungen

Entwurf: H.-P. Wefers	Datum: APR. 1991
Digitalisiert: I. Langner	Anlage:
Genehmigt: P. Obermann	

6.1.3.4 Grünland in Solingen, belastet durch Schlämme einer Metallschleiferei

Die industrielle Geschichte der Stadt Solingen ist durch die Ansiedlung zahlreicher kleiner wassergetriebener Schleifmühlen geprägt. Zu den heute zu sanierenden Altstandorten gehört auch der sogenannte "Obenrüdener Kotten" im Tal der Wupper, der bis zum Jahr 1978 in Betrieb war. Infolge der Stilllegung wurden Rückstände des Schleifprozesses (Abrieb von Edelstählen und verchromten Schneidwerkzeugen) als schlammige Suspension in einen trockengelegten Graben und auf den umliegenden Auenflächen verkippt (SCHRAMEK ET AL., 1989).

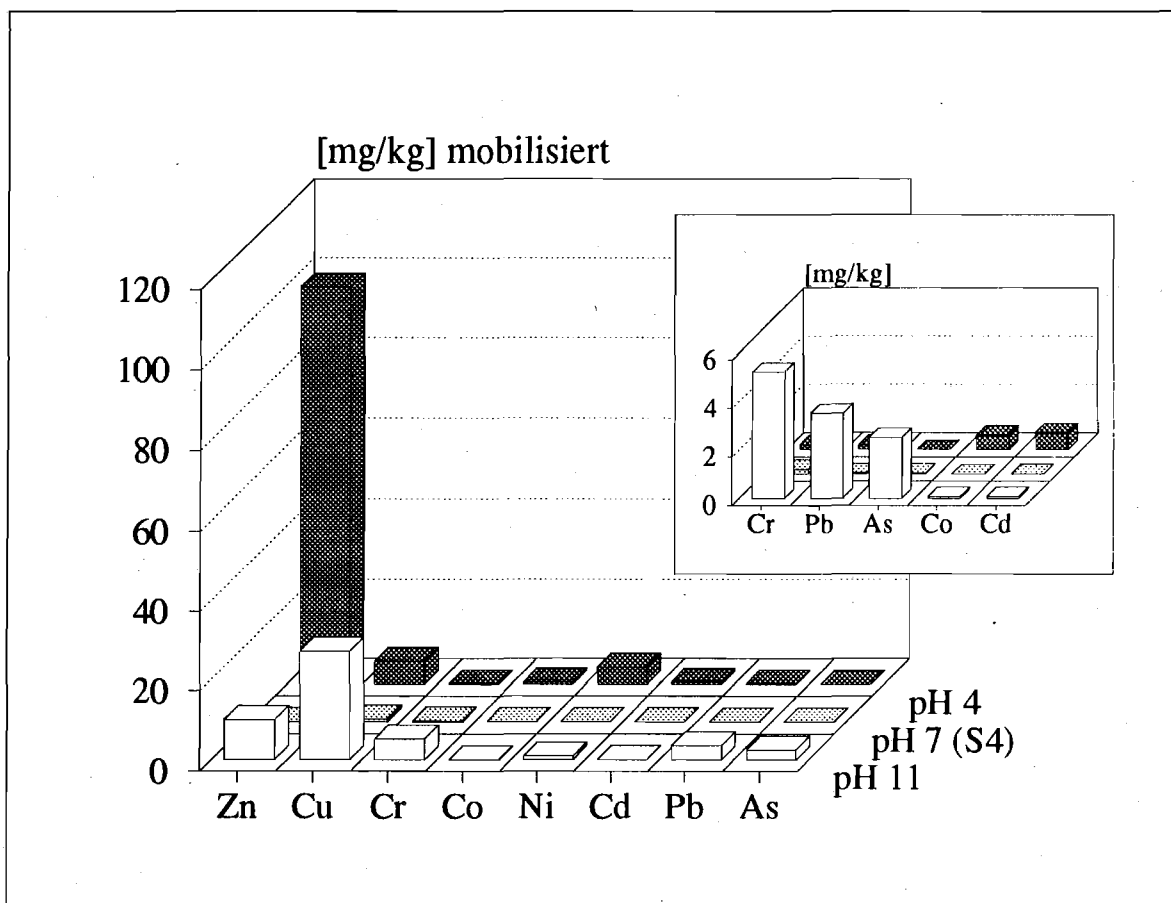


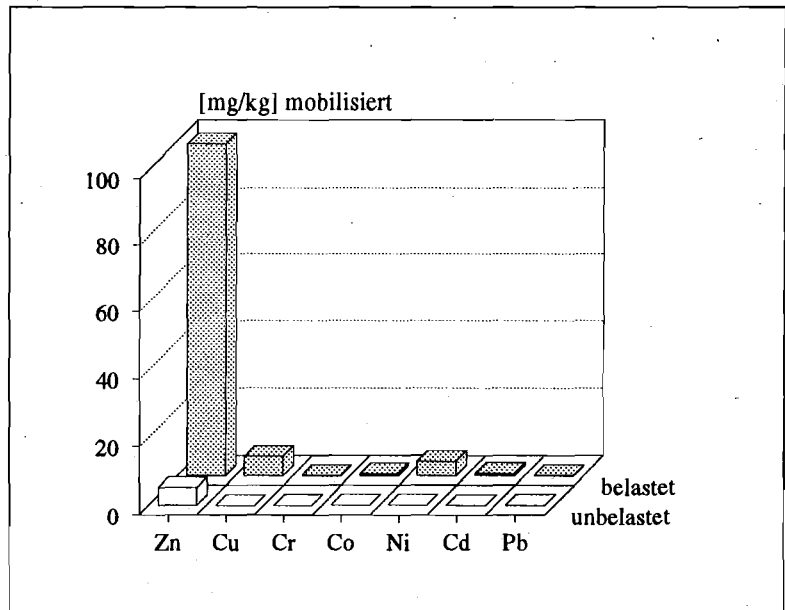
Abb. 76: Ergebnisse von S₄- und pH_{stat}-Versuchen: Aus einer durch Schleifschlämme belasteten Oberbodenprobe werden unter niedrigen pH-Werten von den Hauptkontaminanten Zink und Kupfer verstärkt in Lösung gesetzt; ebenso das in wesentlich geringeren Konzentrationen vorhandene Nickel. Andere Schwermetalle werden bevorzugt im alkalischen Milieu in hohen Konzentrationen mobilisiert.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Studie wurde eine Gartenfläche beprobt, die zwischen der Wupper und dem verfüllten Graben in unmittelbarer Nachbarschaft der ehemaligen Betriebsgebäude liegt. Königswasserauszüge von Proben eines bis 2 m unter Gelände beprobten Profils belegen, daß die Kontamination hauptsächlich auf eine Tiefe von 40-66 cm konzentriert ist und wahrscheinlich von weniger belastetem Bodenmaterial ab-

gedeckt wurde (WEFERS, 1991). Als Vergleichsfläche wurde eine Weidefläche ausgewählt, die sich auf der anderen Grabenseite anschließt und die nach Untersuchungen von SCHRAMMEK ET AL. (1989) und Aussagen von langjährigen Anwohnern nie durch Kontaminationen durch die Schleiferei betroffen war. WEFERS (1991) konnte eine gleichmäßige Hintergrundbelastung des Profils bis zur Endteufe der Bohrung bei 3 m unter Gelände belegen.

Auf den Hochflutsedimenten der Wupper haben sich braune Auenböden mit der Abfolge $A_h(A_p)$ - B_v -C entwickelt; der obere Horizont der belasteten Fläche ist als schluffiger Sand, der A_p -Horizont der Referenzfläche als lehmiger Schluff ausgebildet (WEFERS, 1991).

Abb. 77: Bei der durch Schleifschlämme belasteten Bodenproben werden von den im S7-Versuch als erhöht ausgewiesenen Schwermetallgehalten gegenüber der unbelasteten Fläche bevorzugt Zink, Kupfer und Nickel bei pH 4 freigesetzt.



WEFERS (1991) untersuchte eine Probe des Schleifschlammes, der dezimetermächtig neben den ehemaligen Betriebsgebäuden ausgebracht wurde, im Königswasserauszug, S4-Versuch und im pH_{stat} -Versuch

bei pH 4. Der Königswasserauszug zeigt, daß das Material hauptsächlich Chrom (50 000 ppm) und Nickel (3 000 ppm) enthält, andere Schwermetalle bilden eine breite Basis geringerer Konzentration; Cadmium, Blei und Zink sind nur untergeordnet vertreten. Im pH_{stat} -Versuch sind ausschließlich Nickel und Zink aus dem Feststoff freisetzbare, Zink in Vergleich zu den geringen Gesamtgehalten in hohen Anteilen. Der Hauptbestandteil Chrom ist sowohl unter den Bedingungen des S4-Versuchs (pH 9,9) wie auch unter sauren pH-Bedingungen nicht aus dem Schleifschlamm mobilisierbar (WEFERS, 1991).

In der Oberboden-Mischprobe der belasteten Fläche sind Zink und Chrom als Hauptkontaminanten zu gleichen Anteilen enthalten (rund 800 ppm), Kupfer erreicht 400 ppm, Nickel nur 100 ppm; die Verteilung entspricht in diesem Fall nicht dem von WEFERS (1991) untersuchten Schleifschlamm.

Die Werte für Zink, Kupfer und Nickel treten aus den Elutionsdaten des pH_{stat} -Versuchs (pH 4) deutlich hervor (vergl. Abb. 76). Auch im Vergleich mit der Probe aus dem unbelasteten Boden zeigt sich eindeutig, daß Zink, Kupfer und Nickel eine zusätzliche und mobilisierbare Belastung des Oberbodens darstellen (vergl. Abb. 77).

Blei und Arsen werden neben den bereits angesprochenen Hauptkontaminanten auch unter alkalischen pH-Bedingungen freigesetzt; dieses für die untersuchten Böden typische

Verhalten weist wiederum auf die mögliche Beteiligung organischer Komplexbildner und Adsorbenten an der Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von Böden hin.

Der Auenboden in unmittelbarer Ufernähe der Wupper besitzt noch erhöhte Anteile an Karbonat (2%), im pH_{stat} -Versuch wurde die Säureneutralisationskapazität zu 200 meq/kg bestimmt. Zu der ANC_{24} trägt wahrscheinlich auch das hohe Puffervermögen des Schleifschlammes bei; WEFERS (1991) konnte die ANC_{24} des Schleifschlammes zu 1 800 meq/kg bestimmen. Der uferferne Oberboden, der auch im Hochflutbereich der Wupper liegt, ist dagegen schon weitgehend entkalkt (0,18% CaCO_3). Die ANC_{24} liegt bei etwa 40 meq/kg, ist also bereits um den Faktor 5 erniedrigt. Die Entkalkung hat zur Verdichtung des Bodens beigetragen, der k_f -Wert des Materials wurde von WEFERS (1991) rechnerisch zu 10^{-7} m/s bestimmt.

Die Schleifschlammauflage kann in bezug auf Schwermetallkontamination des Grundwassers als weitgehend unbedenklich eingestuft werden. Ihre hohe Säureneutralisationskapazität in Verbindung mit der geringen Wasserdurchlässigkeit des schluffigen Materials (WEFERS, 1991) reicht bei entsprechender Schichtmächtigkeit (Grabenfüllung) bei weitem zur Pufferung saurer Niederschläge aus. In Verdünnung (Aufbringung auf oder Untermischung in einen Boden) ist nur bei geringer Pufferkapazität des Gesamtsystems eine Gefährdung des Grundwassers möglich. Der stark puffernde Auenboden im unmittelbaren Nahbereich der Wupper schließt diese Entwicklung von Porenwasser-pH-Werten trotz guter Durchlässigkeit mit k_f -Werten um 10^{-7} m/s (WEFERS, 1991) in überschaubaren Zeiträumen aus.

Zwei im Sommer 1991 eingebaute Grundwassermessstellen im Oberstrom (SoBr1) und im Unterstrom (SoBr2) der belasteten Fläche wurden Mitte Juli tiefenspezifisch beprobt. Die Brunnen sind als Multilevel-Brunnen ausgebaut und reichen bis 7 m unter Gelände. Die Meßstelle im Oberstrom ist im oberflächennahen Bereich im Abstand von 50 cm mit fünf Filtern besetzt, darunter folgen noch 2 Filter im Abstand von 1 m und das 1 m lange verfilterte Endrohr, das mit der Grundwasserunterfläche abschließt. Der Brunnen im Unterstrom ist entsprechend ausgebaut; sechs Multilevel-Filtern im Abstand von 50 cm folgen in größeren Tiefen zwei weitere Filter im Abstand von 1 m. Den Abschluß zur GW-Unterfläche bildet wiederum ein entsprechendes Endrohr (genaue Dokumentation bei WEFERS, 1991).

Vollanalysen von Wasserproben aus den Tiefen 3,8 m bis 6,9 m im Oberstrom und 3,3 m bis 7,3 m im Unterstrom belegen, daß die Grundwässer nicht durch die Belastung durch aufgebrachte Schleifschlämme betroffen sind. Die Schwermetallkonzentrationen liegen durchweg unter den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (TVO); zwischen dem Grundwasser im Oberstrom der Belastung und dem Unterstrom ist kein quantitativer Unterschied in der Beladung durch Schwermetalle nachzuweisen. Die Wässer sind gering mineralisiert mit elektrischen Leitfähigkeiten von 440 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an der GW-Oberfläche (bei pH 6,4) und minimal 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an der Grundwasser-Unterfläche (pH 6,3) der Bohrung SoBr1. In der unterstromigen Bohrung SoBr2 sinken die Leitfähigkeiten von 475 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an der Oberfläche (bei pH 6,5) bis auf 330 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an der Sohle (pH 6,8) ab. Die Analysen bestätigen die Ergebnisse von SCHRAMEK ET AL. (1989), die in über das gesamte Gelände verteilten oberflächennahen Sondierungsbohrungen keine signifikanten Erhöhungen des Schwermetallgehalts nachweisen konnten.

6.1.3.5 Ergebnisse der tiefenspezifischen Untersuchung von Bodenproben

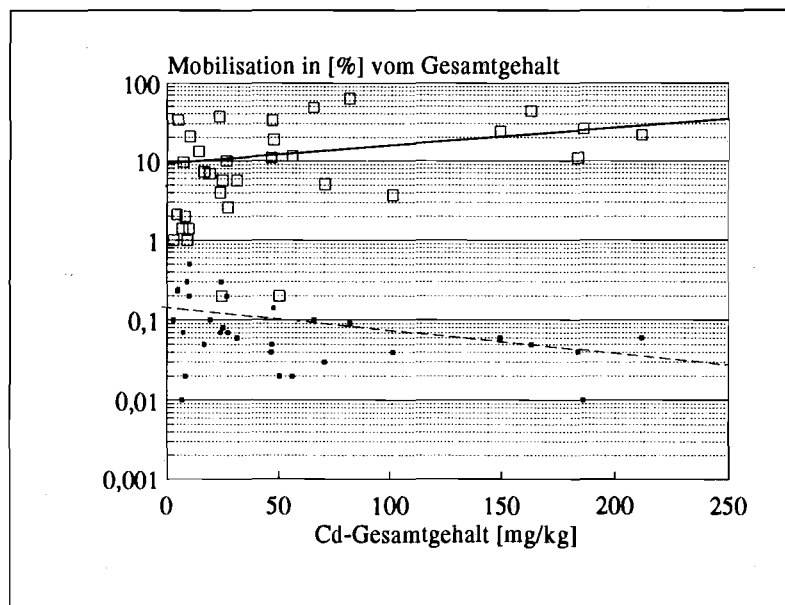
FILIPINSKI (1989) trennt die anthropogene Schwermetallbelastung von Böden anhand von unterschiedlichen vertikalen Verteilungsmustern vom geogenen Hintergrund, der durch das Ausgangsgestein bestimmt wird, auf dem sich der Boden entwickelt hat. Die ausschließliche Beschränkung von erhöhten Schwermetallkonzentrationen auf den oberflächennahen Bereich weist nach FILIPINSKI (1989) verstärkt auf anthropogenen Eintrag hin, während gleichmäßige Verteilung der Gesamtgehalte über das gesamte Bodenprofil oder abgesetzte Konzentrationserhöhungen in tieferen Horizonten den geogenen Hintergrund markieren (FILIPINSKI, 1989).

Bei den belasteten Oberböden, die in dieser Studie untersucht wurden, konzentriert sich die Belastung, wie im Königswasserauszug nachweisbar, hauptsächlich auf oberflächennahe Bereiche (Ausnahme: Halde Stolberg). WEFERS (1991), der Bodenproben bei pH 4 eluierte, konnte zeigen, daß die Ergebnisse von S4- wie auch von pH_{stat} -Versuchen bei pH 4 in hohem Maße *tendentiell* von den Gesamtgehalten im Boden abhängig sind. Daher schlagen sich hohe Gesamtgehalte im Oberboden auch in hoher Mobilisation im S4- und im pH_{stat} -Versuch nieder. Die charakteristischen Verteilungsmuster von Schwermetallen im Bodenprofil sind sowohl mit dem Königswasserauszug als auch mit dem pH_{stat} -Versuch nachweisbar; der Nachweis mit dem Königswasserauszug erfordert allerdings einen wesentlich geringeren Aufwand.

Abb. 78: Prozentuale Freisetzung von Cadmium aus Proben anthropogen und geogen belasteter Böden. Gegenüber dem S4-Eluat (Punkte) werden beim pH_{stat} -Versuch bei pH 4 (Quadrate) stark erhöhte Schwermetallmobilitäten beobachtet (verändert nach: WEFERS, 1991).

Für das Bodenprofil der Vergleichsfläche Solingen (vergl. auch Kap. 6.1.3.4) ließ sich dagegen aufgrund der gleichmäßigen Schadstoffverteilung über die gesamte Tiefe nachweisen,

daß die im S4- und pH_{stat} -Versuch bei pH 4 beobachtete starke Mobilität von Schwermetallen im oberen Horizont eng mit dem hier erhöhten Huminstoffgehalts korreliert (WEFERS, 1991). Die Schwermetalle liegen im oberflächennahen Verwitterungshorizont (bis 50 cm Tiefe) in wesentlich *leichter verfügbarer Bindung* vor als in tieferen Horizonten. Diese Unterscheidung ist nur mit einem Elutionsverfahren mit wässrigem Elutionsmittel zu treffen, im Königswasserauszug ist ausschließlich eine weitgehend homogene Verteilung der geogenen Hintergrundbelastung über die Tiefe erkennbar.



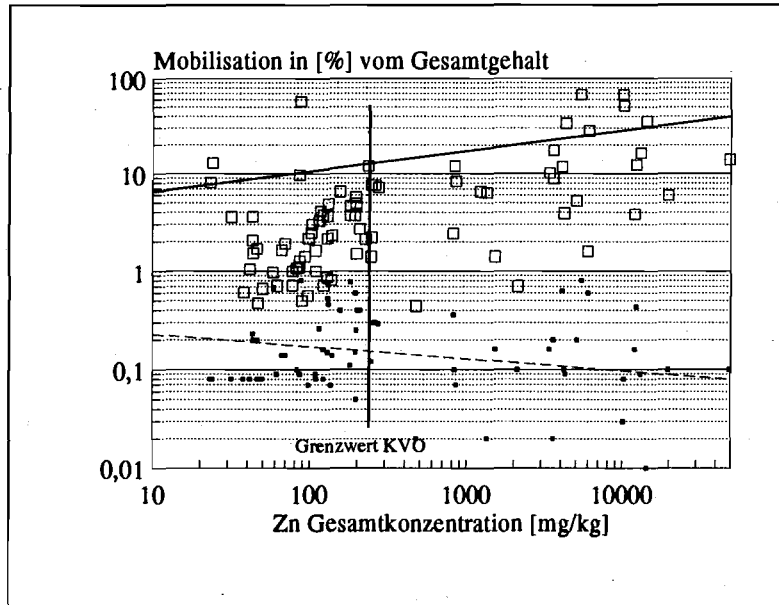


Abb. 79: Prozentuale Freisetzung von Zink aus Proben anthropogen und geogen belasteter Böden. Beim pH_{stat} -Versuch bei pH 4 (Quadrate) werden bis zu 70% des Schwermetalls aus der Probe eluiert (verändert nach: WEFERS, 1991). (Punkte: S4-Versuch.)

WEFERS (1991) konnte aufgrund einer breiten Datenbasis von vier in engem Tiefenraster beprobten Bohrungen bestimmte Mobilisationscharakteristika für Gruppen von Elementen herausarbeiten. Im Ver-

gleich der Freisetzungsmuster von S4- und pH_{stat} -Versuch (pH 4) lassen sich **drei Kategorien** ausgliedern:

- Schwermetalle, die bei Absenkung des pH-Werts im Elutionsversuch *überaus stark* mobilisiert werden: Zink und Cadmium.
- Elemente, die *deutlich* auf die Erniedrigung des pH-Werts reagieren: Nickel, Cobalt, Kupfer und Blei.
- Schwermetalle und -metalloide, die *keinen signifikanten Unterschied* zwischen der Mobilisierbarkeit im S4- und im pH_{stat} -Versuch erkennen lassen: Arsen, Chrom und Quecksilber.

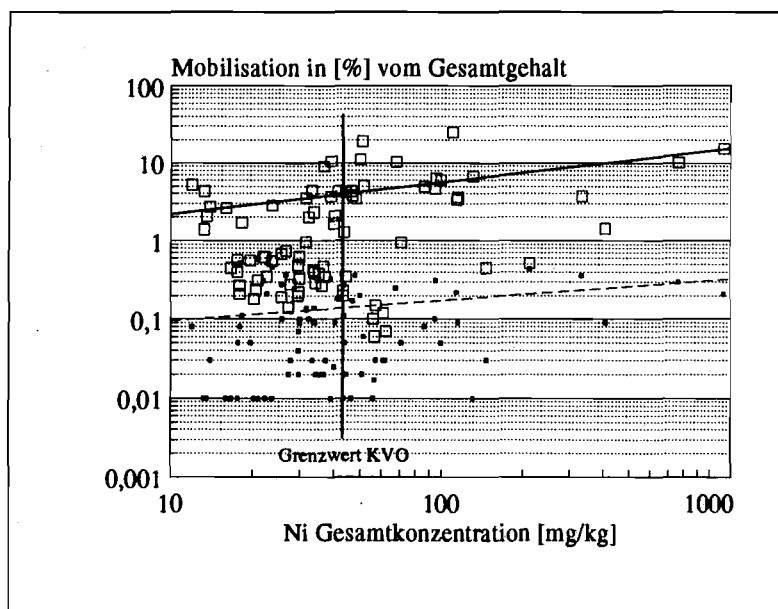


Abb. 80: Mobilisationsanteile von Nickel im S4-Versuch (Punkte) und im pH_{stat} -Versuch (Quadrate): Die Absenkung des pH-Werts auf pH 4 kann Nickel bis zu 10% aus den Böden mobilisieren (verändert nach: WEFERS, 1991).

Cadmium und **Zink** sind die beiden Elemente, die im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 gegenüber dem S4-Versuch überaus stark freigesetzt werden können (vergl. Abb. 78 und Abb. 79). Im S4-Versuch wurden sowohl von den Zink- als auch von

den Cadmiumanteilen der untersuchten Bodenproben zwischen 0,01% bis 0,5% mobilisiert. Die Erniedrigung des pH-Werts in der Elutionslösung auf pH 4 setzt beide Schwermetalle in weitaus höheren Anteilen (bis zu 70%) vom Gesamtgehalt frei. Besonders bei Zink (vergl. Abb. 79) läßt sich eine Erhöhung des freigesetzten Anteils bei zunehmendem Gesamtgehalt feststellen. Die Mobilisierbarkeit von Zink im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 bleibt bei bei Gesamtgehalten um 100 mg/kg im Rahmen von 1-10%. Bei Gesamtgehalten von 1 000 mg/kg und mehr wird die Freisetzung deutlich größer (WEFERS, 1991).

Abb. 81: Freisetzung von Cobalt aus unterschiedlichen belasteten Bodenproben im S4- (Punkte) und pH_{stat} -Versuch (Quadrate) bei pH 4: Cobalt ist nur in geogenen Hintergrundkonzentrationen im Boden vertreten und wird im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 bis zu 10% mobilisiert (verändert nach: WEFERS, 1991).

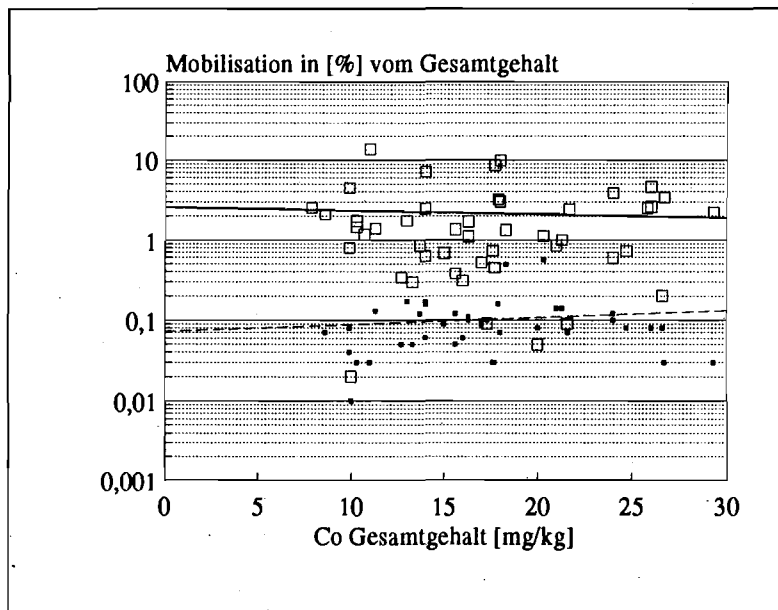
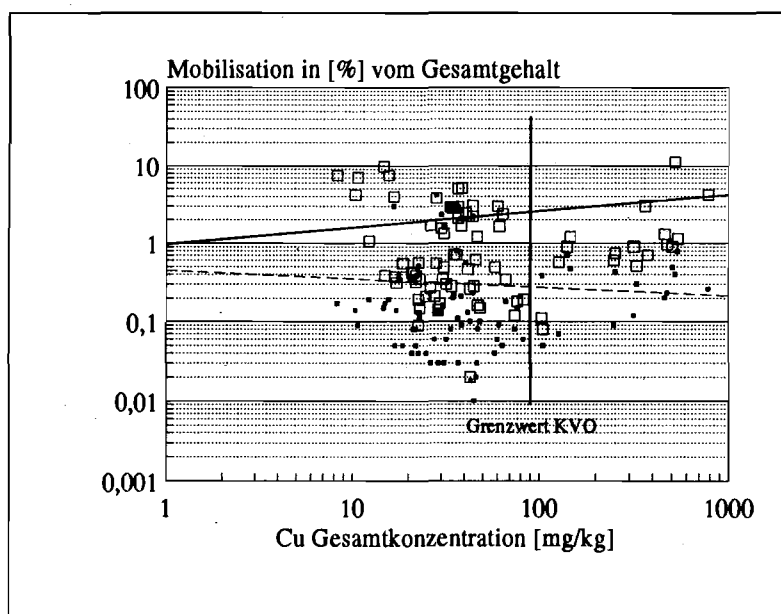


Abb. 82: Kupfer wird bei Erniedrigung des pH-Werts im Elutionsversuch auf pH 4 bis zu 20% vom Gesamtgehalt mobilisiert (Quadrate); im S4-Versuch (Punkte) sind bereits 0,01-3% mobilisierbar. Kupfer ist aus vielen Bodenproben leicht freisetzbar (verändert nach: WEFERS, 1991).



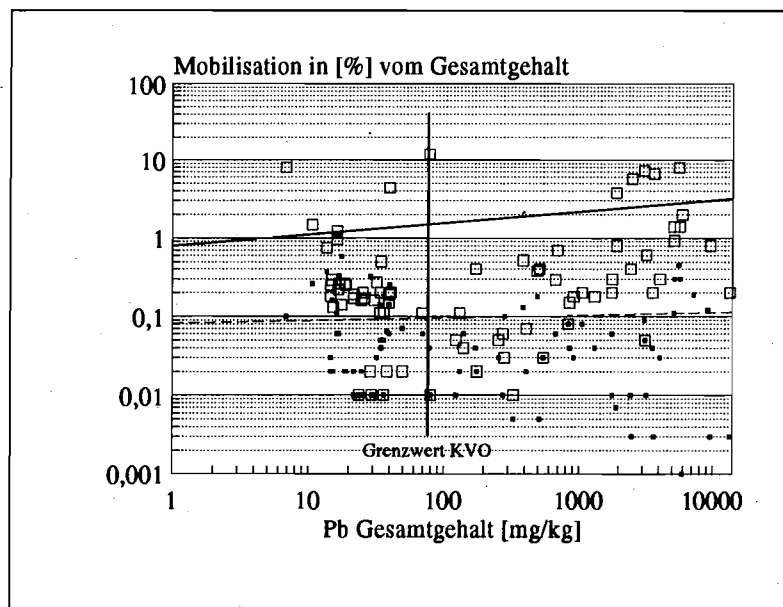


Abb. 83: Blei wird im S4-Versuch (Punkte) und bei pH 4 (Quadrate) mit erheblicher Streubreite in bezug auf die Gesamtgehalte mobilisiert. Die maximale Freisetzung im sauren Milieu beträgt 10% (verändert nach: WEFERS, 1991).

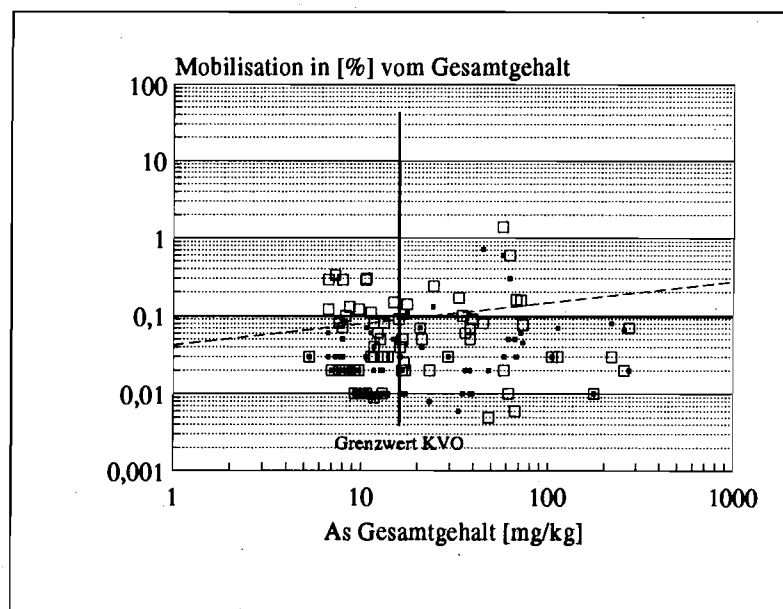


Abb. 84: Das Mobilisationsverhalten von Arsen ist weitgehend pH-unabhängig. Sowohl im S4- (Punkte) als auch im pH_{stat}-Versuch (Quadrate) werden die gleichen Anteile von der Gesamtfraction mobilisiert (verändert nach: WEFERS, 1991).

Bei den Elementen **Nickel, Cobalt, Kupfer** und **Blei** konnten von WEFERS (1991) deutliche Unterschiede im Mobilisationsverhalten zwischen dem S4-Versuch und dem pH_{stat}-Versuch bei pH 4 herausgestellt werden (vergl. Abb. 80-83).

Nickel wird unter den Bedingungen des S4-Versuchs zu 0,01% bis 0,6% vom Gesamtgehalt aus der Festphase freigesetzt, die Mobilisierung von Cobalt schwankt in engen Grenzen um 0,1%. Kupfer wird im wässrigen Eluat zu 0,02-3% freigesetzt. Die Mobilisation von Blei im S4-Versuch variiert stark um Werte von 0,003-0,6%.

Im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 erfahren die vier Schwermetalle eine Erhöhung der Freisetzungsrates aus dem Festmaterial von bis zu 20% (Nickel); Cobalt, Kupfer und Blei werden bis zu 10% vom Gesamtgehalt stärker als unter den Bedingungen des S4-Versuchs mobilisiert. Die Streubreite der beobachteten Mobilisation von Cobalt im pH_{stat} -Versuch ist niedrig: WEFERS (1991) weist auf die gleichzeitig wenig variable Gesamtbelastung der Bodenprofile hin. Cobalt scheint in allen Profilen ausschließlich die geogene Hintergrundbelastung abzubilden.

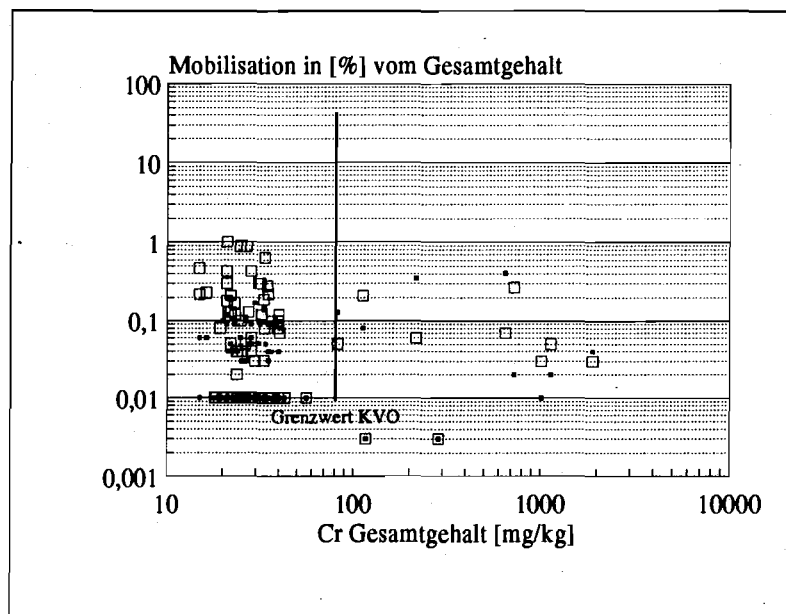
Arsen wie auch Chrom gehören zu den Elementen, die im Boden relativ immobil vorliegen (WEFERS, 1991): Hier werden sowohl im S4-Versuch wie auch unter niedrigen pH-Werten, die die Entwicklung des Milieus im Bodenwasser durch Zutritt von saurem Regen simulieren, die gleichen Anteile von dem im Königswasserauszug bestimmten Gesamtgehalt mobilisiert (vergl. Abb. 84 und 85). Maximale Mobilisationsanteile liegen für beide Versuchstypen und beide Elemente bei 0,5%-1% vom Gesamtgehalt. Zunehmende Versauerung des Bodens hat für Arsen und Chrom keine Konsequenzen. Nach den Ergebnissen der Elutionsversuche ist die Gefährdung, die von den beiden Elementen für das Grundwasser ausgeht, pH-unabhängig (WEFERS, 1991).

Abb. 85: Ähnlich wie Arsen verhält sich auch Chrom bei Absenkung des pH-Werts im Schüttelversuch (Quadrate) auf pH 4 weitgehend refraktär (verändert nach: WEFERS, 1991). (Punkte: S4-Versuch.)

Quecksilber (ohne Abbildung) ist sowohl im S4- als auch im pH_{stat} -Versuch nicht mobilisierbar. WEFERS (1991) diskutiert neben der möglichen Bindung des Metalls in inerten Positionen auch Verluste während der Lagerung infolge des hohen Dampfdrucks von Quecksilber.

WEFERS (1991) konnte anhand von vier belasteten Bodenprofilen zeigen, daß der S4-Versuch kaum eine Differenzierung der Schwermetallmobilität in Böden zuläßt. Erst unter den Bedingungen des pH_{stat} -Versuchs bei pH 4 sind drei bereits beschriebene Gruppen unterschiedlich auf Versauerung des Bodenprofils reagierender Schwermetalle zu erkennen. WEFERS (1991) stellt die Schwermetallmobilität bei pH 4 im Schüttelversuch vergleichend in folgender Reihe dar:

$$\text{Cd} \geq \text{Zn} \gg \text{Ni} \geq \text{Co} \geq \text{Cu} \geq \text{Pb} \gg \text{As} \geq \text{Cr}.$$



Cadmium und Zink sind die beiden Elemente, von denen bei Absinken des pH-Werts die größte Gefährdung für das Grundwasser ausgeht, Arsen und Chrom verhalten sich weitgehend refraktär. Diese Aussage konnte von WEFERS (1991) unabhängig an allen vier Standorten bestätigt werden. HERMS & BRÜMMER (1980) kommen in ihrer Untersuchung von Böden und kompostierten Siedlungsabfällen zu der gleichen Abfolge der Schwermetallverlagerbarkeit. Die Autoren können nachweisen, daß die pH-abhängige Mobilisierbarkeit der Schwermetalle gleichzeitig die Verfügbarkeit für Pflanzen beschreibt. Pflanzen erzeugen im unmittelbaren Bereich ihrer Wurzelhaare zum Teil sehr niedrige pH-Werte in der Bodenlösung (FISCHER ET AL., 1989), die Schwermetalle ähnlich den im Laborversuch beobachteten Abhängigkeiten freisetzen können.

6.2 Beispiel zur Freisetzung von Schwermetallen aus Sedimenten eines Porengrundwasserleiters (Wassergewinnung Amern)

Im Auftrag der Stadtwerke Viersen GmbH wurden im Jahr 1988 im Rahmen einer Diplomarbeit von SCHULENBERG (1989) Untersuchungen zur hydrochemischen und hydromechanischen Verbindung mehrerer Grundwasserhorizonte im Einzugsbereich der Wassergewinnung Amern durchgeführt. Die grundwasserführenden Schichten gliedern sich im Raum der Venloer Scholle in zwei Hauptstockwerke, die durch das Braunkohleflöz Morcken getrennt werden. Beprobte wurden ausschließlich Wässer und Sedimente aus dem höheren Teil des oberen Stockwerks.

Das obere Stockwerk wird durch mehrere grundwasserhemmende Tonschichten in einzelne, teilweise miteinander verbundene Horizonte gegliedert. Im Bereich der hier diskutierten Bohrung ML1 wurde folgende stratigraphische Abfolge angetroffen (SCHULENBERG, 1989; numerische Klassifikation nach SCHNEIDER & THIELE, 1965):

Jüngere Hauptterrasse	16	
<i>Tegelen-Ton</i>	15	Quartär (Pleistozän)
Ältere Hauptterrasse	14	
<i>Reuver-Ton</i>	13B	
Reuver-Kies	13	
<i>Reuver-Ton</i>	13B	Tertiär
Reuver-Kies	13	
<i>Rot-Ton</i>	9	
Kieseloolithe	8	

Tab. 4: Stratigraphische Abfolge im Bereich der Bohrung ML1. Die Grundwasserhorizonte sind nach der Einteilung von SCHNEIDER & THIELE (1965) beziffert. Kursiv gedruckt: Grundwasserhemmende Horizonte.

Grundwasserführende Schichten sind die beiden Hauptterrassenkörper mit der Nummer 16 und 14 und die beiden tertiären Schichtpakete des Reuver-Kieses (13) und des Kieselooliths (8). Die kursiv gedruckten Einheiten bezeichnen gering grundwasserleitende, hauptsächlich tonige Schichten; der Reuverton (13B) und der Reuverkies spalten sich in

der in der Bohrung ML1 angetroffenen Abfolge in je zwei Schichtpakete (SCHULENBERG, 1989).

Die vier beprobten Grundwasserhorizonte, 16, 14, 13 und 8, weisen im Einzugsgebiet der Wassergewinnung Amern unter anderem erhöhte Nickel- und Cobaltgehalte auf (ohne Abbildung). In Abb. 86 (kleines Bild) wird deutlich, daß die pH-Werte im obersten Stockwerk (16) oberflächennah bis auf pH 4,8 zurückgehen. In diesem Bereich steigen die Nickelgehalte im Grundwasser erheblich an. Noch deutlicher ist die über die gesamte Tiefe zu beobachtende Korrelation der beiden Elemente Nickel und Calcium: Bis auf die oberflächennahe Probe bedeuten hohe Calciumgehalte im Grundwasser auch hohe Schwermetallgehalte.

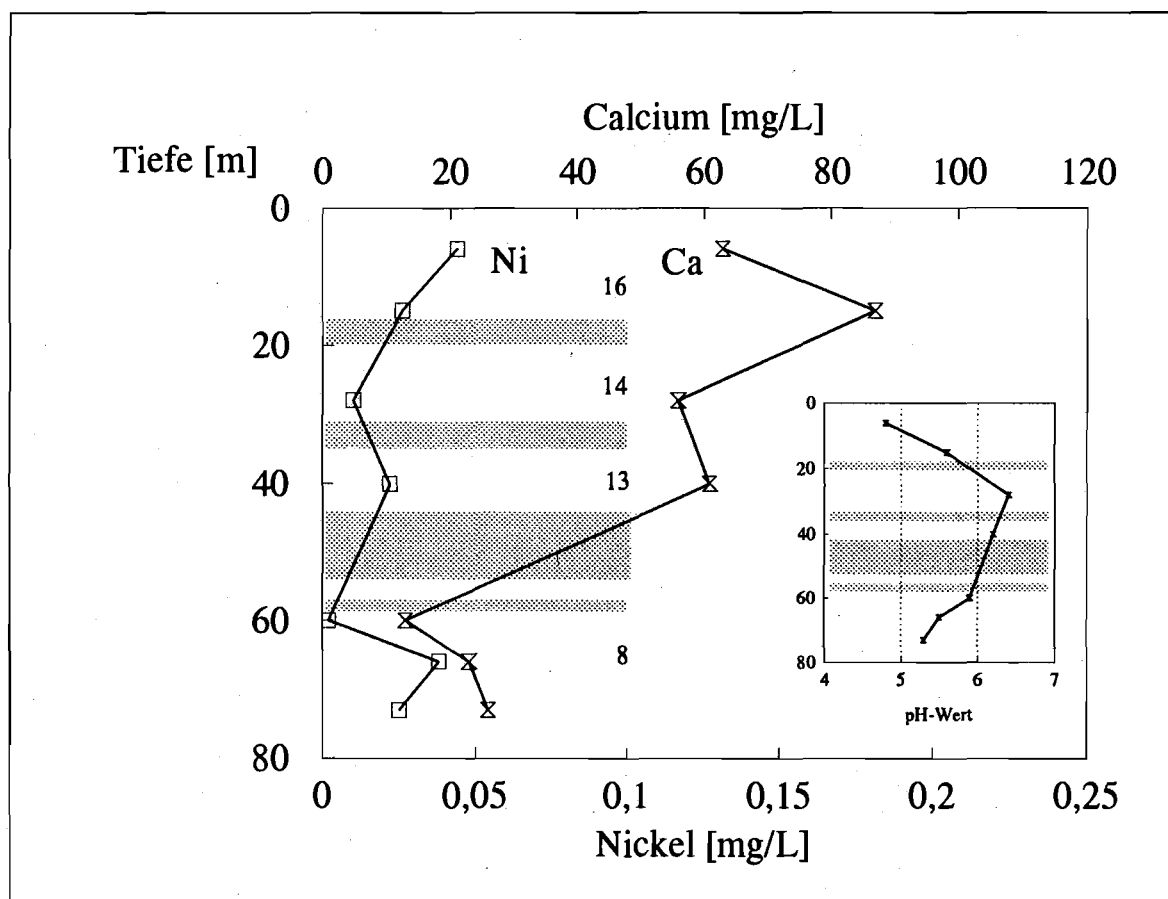


Abb. 86: Analysendaten von Grundwasserproben der Bohrung ML1 in Amern. Die Nickelgehalte korrelieren mit den Calciumgehalten der Wässer. In der Nähe der Grundwasseroberfläche sind die pH-Werte bis auf pH 4,8 abgesunken (kleines Bild). Die Nickelgehalte steigen in diesem Bereich wie auch an der Grundwasserunterfläche bei ähnlich niedrigen pH-Werten erheblich an. Die Ziffern bezeichnen die Grundwasserhorizonte nach SCHNEIDER & THIELE, 1965.

Aus einer Kernbohrung der gleichen Lokalität wurden Sedimentproben im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 eluiert. Aus den Sedimenten des obersten Stockwerks (16) sind nur geringe Anteile an Calcium freisetzbar (vergl. Abb. 87). Die Kiese sind nahezu entkalkt - die Pufferkapazität des Grundwasserleiters ist bereits erschöpft. Der in Abb. 86 erkennbare Trend

der pH-Werte ist eine Versauerungsfront, die sich im obersten Grundwasserhorizont von jüngsten Wasserschichten in die Tiefe bis zum trennenden Tegelen-Ton fortsetzt. Auf der Basis der ANC_{24} (hier abweichend von der Konvention bei L/S 5 bestimmt) und der niedrigen Freisetzungsteile von Calcium ist die Prognose möglich, daß sich die Versauerung ungehindert durch pH-pufferndes Ca-Karbonat im Sediment bis auf den Top des Tegelen-tons fortsetzen wird, wobei Nickel und Calcium zunehmend freigesetzt werden.

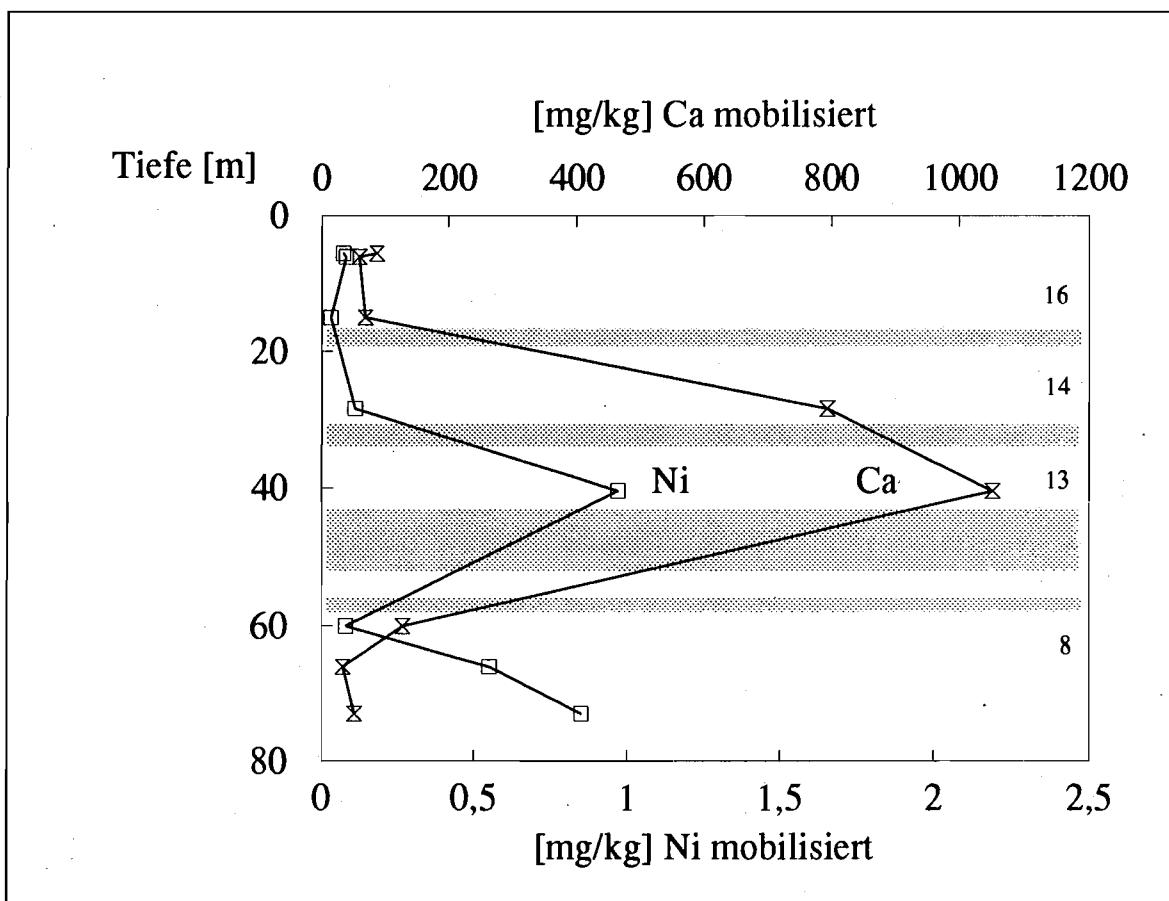


Abb. 87: Ergebnisse von Elutionsversuchen bei pH 4 (L/S 5) an Sedimentproben der Kernbohrung ML1. Die aus dem Feststoff freisetzbaren Nickelanteile korrelieren stark mit den mobilisierbaren Calciumgehalten. Horizont 16 ist weitgehend entkalkt.

In den kalkreicheren Sedimenten der Horizonte 14 und 13 sind noch höhere Kalkanteile bei der sauren Elution zu mobilisieren (vergl. Abb. 87). Die pH-Werte der zugehörigen Grundwasserhorizonte liegen - karbonatgepuffert - um pH 6.

Parallel zu der Freisetzung von Calcium steigt auch die Konzentration von Nickel in der Elutionslösung. Ein vergleichbarer Trend ist auch für Cadmium und Cobalt zu beobachten (ohne Abbildung). Diese Korrelation, die bereits bei den Lösungsgehalten der Grundwässer (siehe oben) deutlich wurde, weist darauf hin, daß Nickel zusammen mit Cobalt und Cadmium Bestandteil einer karbonatischen Mischphase ist. Zwischen Eisen und den genannten Schwermetallen ist dagegen kein Zusammenhang bei der Freisetzung im pH_{stat} -Versuch nachweisbar. Die Auflösung der calciumreichen Mischphase bei Zutritt saurer

Wässer würde also in erster Konsequenz die beteiligten Schwermetalle in die Lösungsphase freigeben.

SCHULENBERG (1989) diskutiert zwei Ansätze zur Erklärung der unterschiedlichen Nickel-Gehalte der Aquifere: Primär niedrigere Nickelgehalte in den Sedimenten der Jüngeren Hauptterrasse (16) oder gleiche Gehalte in beiden Horizonten der beiden Hauptterrassen (16 und 14), verbunden mit sekundärer Abreicherung in der Jüngeren Hauptterrasse.

Die gute Korrelation von Calcium und Nickel in den Wässern stützen die Annahme, daß die im Grundwasser beobachteten Nickelkonzentrationen eine Folge der Auflösung von Karbonaten des Grundwasserleiters ist. Der lokale Anstieg der Nickelwerte im Bereich der Grundwasseroberfläche, der auf einen Eintrag über die Sickerwasserstrecke hinweist, spricht nicht gegen diese Auslegung.

Wenn die Nickelgehalte des Grundwassers tatsächlich aus den Sedimenten des Aquifers mobilisiert wurden, kann für die Zukunft prognostiziert werden, daß die Gehalte im Bereich der Jüngeren Hauptterrasse (Nr. 16 in Abb. 86) nicht mehr merklich ansteigen können: *Mobilisierbare* Anteile des Schadstoff-Trägers sind im Sediment bereits stark abgereichert, wie der pH_{stat} -Versuch bei pH 4 belegt. Bei weiterem Absinken der pH-Werte in diesem Horizont von bisher minimal pH 4,8 auf pH 4 können nur noch geringe Anteile aus dem Sediment freigesetzt werden.

Höhere Anteile von Nickel bei Auflösung der Karbonatphase sind vor allen Dingen aus den Reuverkiesen (13) zu erwarten. SCHULENBERG (1989) konnte nachweisen, daß die trennenden Tonhorizonte zwischen den Grundwasserhorizonten gebietsweise unterbrochen sein können und somit der Zutritt saurer Grundwässer möglich ist.

7. Zusammenfassung

Schwermetalle, die im wäßrigen Eluat eines S4-Versuchs nur geringe Mobilität erreichen, können in der realen Deponiesituation wider Erwarten in hohen Konzentrationen freigesetzt werden. Der S4-Versuch ist offensichtlich nicht dazu geeignet, die *langfristig* zu erwartende Grundwasser-Gefährdung durch Ablagerung von Feststoffen zu beschreiben. Für die Planung von Deponien wie auch der Abschätzung der Gefährdung, die von schwermetallbelasteten Böden für das Grundwasser ausgeht, muß jedoch ein Versuch zur Verfügung stehen, der es erlaubt, Aussagen über die Worst-Case-Entwicklung von Sickerwässern zu treffen. Aufgabe der vorliegenden Studie war die Entwicklung eines solchen erweiterten Elutionsversuchs.

Aus der Analyse der Wirkungsfaktoren wurden der pH-Wert und das Redox-Potential als zentrale Einflußgrößen herausgestellt. Redox-Potential und pH-Wert steuern entscheidend das Mobilisationsverhalten von Schwermetallen als ionare oder komplexe Spezies im Porenwasser von Deponien und (belasteten) Böden. In Übertragung dieser "Mastervariablen" des chemischen Milieus auf einen Laborversuch wurde ein " pH_{stat} -Versuch" entwickelt, in dem der Feststoff unter konstantem pH-Wert eluiert wird. Versuchsreihen zeigten, daß der pH-Wert bei der Freisetzung von Schwermetallen aus Böden und Abfallstoffen gegenüber dem Redoxpotential im Schüttelversuch eine Vorrangstellung hat. Aufgrund dieser Abhängigkeit und der Tatsache, daß die Einstellung definierter Redoxpo-

tentiale unter Laborbedingungen methodisch schwierig ist, wurde auf die Untersuchung redox-induzierter Mobilisationen von Schwermetallen durch den Elutionstest verzichtet.

Der Versuch wurde als **Schütteltest** konzipiert, um das chemische Milieu in der Elutionslösung sowohl zeitlich als auch räumlich definiert kontrollieren zu können. Der Einsatz von pH-Pufferlösungen wurde abgelehnt, weil auf der einen Seite nicht gewährleistet werden kann, daß die pH-Pufferkapazität für alle zu untersuchenden Feststoffe ausreichend ist und auf der anderen Seite Komplexierungsreaktionen zwischen pH-Puffer und Schwermetallen das als pH-abhängig definierte Mobilisationsmuster verfälschen können. Der pH_{stat}-Versuch wird stattdessen unter Kontrolle einer neuentwickelten automatischen Titrierstation durchgeführt, die für verzögerte Lösungsreaktionen in einer Suspension optimiert wurde. Als Titratoren kommen Salpetersäure bzw. Natronlauge zum Einsatz.

Das pH-Pufferverhalten der untersuchten **Abfallstoffe** ließ erkennen, daß pH-Werte jenseits von pH 4 und pH 11 unter realen Ablagerungsbedingungen nicht in überschaubaren Zeiträumen erreicht werden können. Als Extrempunkte des pH-Milieus wurden daher zur Untersuchung von Abfallstoffen auf ihr Worst-Case-Verhalten diese beiden pH-Werte ausgewählt. Literaturdaten belegen, daß sich in Porenwässern von **Böden** unter dem Einfluß des sauren Regens ebenfalls pH-Werte von pH 4 oder in seltenen Fällen auch darunter einstellen können. Ein Elutionsversuch im sauren Milieu beschreibt daher mit ausreichender Sicherheit auch den Worst Case für einen Boden. Eine alkalische Elution hat dagegen eine wesentlich abstraktere Aussage: Hier werden die Anteile an Schwermetallen mobilisiert, die adsorptiv oder komplexiert mit alkalilöslichen Huminstoffen assoziiert sind.

Versuche konnten zeigen, daß **Probennahme** und **-vorbereitung** eine zentrale Rolle für das Ergebnis eines Elutionsversuchs spielen. Die Korngröße wurde für den Routineschüttelversuch auf maximal 6 mm festgelegt, gleichzeitig aber eine Variante des Versuchs definiert, in der im Bedarfsfall Material eluiert werden kann, das zerstörungsfrei geprüft werden soll. Es handelt sich um einen Versuch für grobstückiges Material, in dem nur die Lösung durch Flügelrührer bewegt wird.

An Abfallstoffen konnte nachgewiesen werden, daß das **Lösungs-/Feststoffverhältnis L/S** bei dem Nachweis der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen keine zentrale Rolle spielt, bei der Untersuchung von Bodenproben war hingegen eine Abhängigkeit der ermittelten Schwermetallmobilität vom Lösungs-/Feststoffverhältnis nachweisbar. Das Lösungs-/Feststoffverhältnis wurde auf 10 fixiert, um eine Vergleichbarkeit mit dem bestehenden S4-Versuch zu gewährleisten. Die **Temperatur** der Lösung sollte im Elutionsversuch konstant gehalten werden; eine Erhöhung der Temperatur zieht nach vorliegenden Versuchsergebnissen eine Verminderung der Mobilisation von Schwermetallen nach sich.

Die **Zeitdauer** wurde aufgrund von Langzeitversuchen an Abfallstoffen auf 24 Stunden festgelegt. Nach 24 Stunden nimmt die Mobilisation von Schwermetallen nur noch langsam zu oder sogar bereits wieder ab.

Änderungen der **Ionenstärke** im Eluat haben nur untergeordneten Einfluß auf das Ergebnis der Elution. Betroffen sind davon hauptsächlich leicht lösliche Salze.

Komplexbildner, die in der Lösung anwesend sind, können entscheidend die Mobilität von Schwermetallen erhöhen. Untersucht wurden EDTA, Pyrogallol und ein hochkonzentriertes anorganisches Salz, Natriumchlorid. Die Erhöhung der Schwermetallmobilität in

Gegenwart von Komplexbildnern (bei Abfallstoffen z. B. aus dem Produktionsprozeß) ist signifikant und muß berücksichtigt werden.

Die **Probennachbereitung** beginnt mit der Filtration des Eluats über 0,8- μ m-Membranfilter, anschließend werden die Proben auf pH-Werte um pH 1 angesäuert. Versuche konnten zeigen, daß das pH-Milieu in der Suspension ausreichend stabil ist, um Veränderungen während der Filtration auszuschließen.

Der neuentwickelte pH_{stat} -Versuch erlaubt einerseits eine *qualitative Einschätzung* des Worst Case für den untersuchten Feststoff, indem entschieden werden kann, welcher der beiden pH-Werte die höchste Freisetzung bestimmter Schadstoffe in die Lösungsphase bewirkt. Auf der anderen Seite können nach Aufstellung von Schwellenwerten durch Elution von unbelasteten Böden nach diesem Verfahren auch *quantitative Aussagen* über das Material getroffen werden. Die während des Titrationsversuchs ermittelte Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität nach Ablauf des 24 Stunden dauernden Versuchs (ANC_{24} bzw. BNC_{24}) gibt Hinweise auf die *Eintrittswahrscheinlichkeit* dieses Worst Case. Der pH_{stat} -Versuch ergänzt damit den bisher angewandten S4-Versuch. Der S4-Schütteltest beschreibt das *Initialstadium* einer Deponie oder eines (belasteten) Bodens, der pH_{stat} -Versuch das *Langzeitverhalten* bei Änderung des chemischen pH-Milieus.

Während der Königswasserauszug keine Aussagen über das Mobilisationsverhalten von Schadstoffen machen kann, gibt der pH_{stat} -Versuch Hinweise auf die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen unter pH-Bedingungen, die in der Realität erreichbar sind.

Die Ergebnisse von Schüttelversuchen sollten, wie die vorliegende Studie belegt, nicht mit den Resultaten von Säulenversuchen verglichen werden, da die Elutionsbedingungen zu unterschiedlich sind.

Eine Reihe von Anwendungsbeispielen belegt, daß der pH_{stat} -Versuch in Verbindung mit dem S4-Versuch pH-Profile von Feststoffen herausarbeiten kann. Bei Abfallstoffen erreichen die meisten Schwermetalle ihre höchste Mobilität im sauren Milieu. Eine Ausnahme können Stoffe bilden, die Anteile organischer Komplexbildner enthalten; hier erreichen Schwermetalle auch im alkalischen Milieu eine erhöhte Mobilität. Bei Bodenproben ist häufig zu beobachten, daß Schwermetalle an alkalilösliche Huminstoffe gebunden sind, die im pH_{stat} -Versuch bei pH 11 freigesetzt werden. Ein Teil dieser Huminstoffe ist wahrscheinlich auch partikulär im Boden verlagerbar; assoziierte Schwermetalle können auf diese Weise mobilisiert werden.

Bei der Untersuchung von Böden im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 konnten drei Gruppen unterschiedlicher Freisetzbarkeit unterschieden werden. Cadmium und Zink sind unter den Bedingungen der Elution bei pH 4 hochmobil, Arsen und Chrom dagegen weitgehend immobil. Nickel, Cobalt, Kupfer und Blei nehmen eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Gruppen ein.

Die Bedeutung des pH_{stat} -Versuchs zur Beurteilung der Eignung von wiederverwertbaren Reststoffen konnte ebenfalls für eine Einzelprobe exemplarisch aufgezeigt werden.

Der neuentwickelte pH_{stat} -Versuch konnte in der vorliegenden Studie umfassend beschrieben und auf seine Anwendbarkeit auf Abfallstoffe und belastete Böden geprüft werden. Die Standardbedingungen für den Versuch, pH 4 und pH 11, erlauben vergleichende Untersuchungen unterschiedlicher Feststoffe und eine Einschätzung des Worst Case der

Deponiegeschichte nach Art und Wahrscheinlichkeit. Diesem Vorhaben zur Entwicklung eines neuen Routinetests sollte sich eine Studie anschließen, die durch Serienuntersuchungen von Abfallstoffen und Böden den Maßstab zu formulieren hilft, der die *quantitative* Beurteilung des Gefährdungspotentials von Feststoffen mit dem pH_{stat} -Versuch ermöglicht.

Unter Einhaltung konstanter Randbedingungen des Versuchs - dazu gehören beispielsweise das Lösungs-/Feststoffverhältnis und die Zeitdauer - können auch Versuche bei anderen als den für den Standardversuch definierten pH-Werten durchgeführt werden; so können pH-Profile beliebiger Abstufung erzeugt werden.

Damit wird der pH_{stat} -Versuch auch für andere Anwendungen interessant, wo konstante pH-Werte in einer Suspension gefordert werden.

8. Literatur

- ATV-ARBEITSGRUPPE "Sickerwässer aus Industrie- und Sonderabfalldeponien" des ATV-Fachausschusses 7.2 (Industrieabwasser mit organischen Inhaltsstoffen), Arbeitsbericht 7.2.26 (1988): Die Zusammensetzung von Deponiesickerwässern. - Müll u. Abfall, **20**: 67-71; Berlin.
- AUTORENKOLLEKTIV (1974): Analytikum. - 550 S.; Leipzig.
- BARRENSTEIN, A. (1984): Versuche zur Multielementanreicherung aus durch Bergehalde belasteten Grundwässern. - Diplomarbeit (unveröffentlicht), Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, 122 S.; Bochum.
- BARTELS, U. & J. BLOCK (1985): Ermittlung der Gesamtsäuredeposition in nordrhein-westfälischen Fichten- und Buchenbeständen. - Z. Pflanzenernähr. Bodenk., **148**: 689-698; Weinheim.
- BECKERATH, K. VON (1985): Sickerwasser aus Hausmüll- und Sonderabfall-Deponien. - Müll u. Abfall, **17**: 424-434; Berlin.
- BENNER, L. (1989): Bericht der Westfälischen Bergwerkschaftskasse Bochum zu Probenahme und Aufbereitung von Abfallstoffen und Proben von Altstandorten; 15 S., Bochum.
- BERK, W. VAN & P. OBERMANN (1986): Untersuchungen zu den Auswirkungen alter Bergematerialablagerungen auf das Grundwasser und deren Bedeutung für die Trinkwasserversorgung. - Unveröffentlichter Ergänzungsbericht zu Untersuchungen im Auftrag der Linksniederrheinischen Entwässerungsgenossenschaft Moers (LINEG), 61 S., Bochum.
- BERK, W. VAN (1987): Hydrochemische Stoffumsetzungen in einem Grundwasserleiter - beeinflußt durch eine Steinkohlenbergehalde. - Bes. Mittlgn. z. Dt. Gewässerkd. Jahrb., **49**: 175 S., Düsseldorf.
- BERNER, R. A. & G. R. HOLDREN JR. (1979): Mechanism of feldspar weathering. II. Observations of feldspars from soils. - Geochim. Cosmochim. Acta, **43**: 1173-1168; London.
- BEYER, H. & W. WALTER (1984): Lehrbuch der organischen Chemie. - 954 S.; Stuttgart.
- BUNDESREGIERUNG [HRSG.] (1982): KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG - AbfKlärV vom 25. Juni 1982, Bundesgesetzblatt Teil 1, 734-739; Berlin.
- CHERRY, J. A., R. W. GILHAM, J. F. BARKER (1984): Contaminants in groundwater: Chemical processes. - In Geophysics Study Committee [Hrsg.]: Groundwater contamination: 46-66; Washington, D.C..

- CREMER, S. (1986): Entwicklung von Methoden zur differenzierten Extraktion reduzierter Sedimente. - Unveröffentl. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 127 S.; Bochum.
- CREMER, S. (1990): Langzeitverhalten von aus Feststoffen mobilisierbaren Schwermetallen in unterschiedlichen pH-/Redoxmilieus. - Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, **118**: 131-155.
- DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS [HRSG.] (1984): DIN 38 402, TEIL 43, Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von kalibrierbedürftigen Analysenverfahren. - (Entwurf); Berlin.
- DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS [HRSG.] (1984): DIN 38414, TEIL 4, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4). - Berlin.
- DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS [HRSG.] (1984): DIN 38414, TEIL 7, Bestimmung des säurelöslichen Anteils (S 7). - Berlin.
- DVWK - DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU [Hrsg.] (1989): Grundwasser - Redoxpotentialmessung und Probenahmegeräte. - DVWK-Schriften 84, 172 S.; Hamburg.
- EHRIG, H.-J. (1985): Sickerwasseremissionen aus Sondermülldeponien. - Veröff. d. Inst. f. Stadtbauw., TU Braunschweig, Nr. **38**: Ablagerung umweltbelastender Stoffe: 137-151; Braunschweig.
- EHRIG, H.-J. (1989): Sickerwasser aus Hausmülldeponien, Menge und Zusammensetzung. - Müll und Abfall, Lfg. 1/89, Beseitigung von Abfall durch Ablagerung, **4587**: 1-39; Berlin.
- ENGELHARDT, W. VON (1973): Sediment-Petrologie, Bd. 3: Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen. - 378 S.; Stuttgart.
- EPHRAIM, J., S. ALEGRET, A. MATHUTHU, M. BICKING, R. L. MALCOLM, J. A. MARINSKY (1986): A united physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids). 2. Influence of polyelectrolyte properties and functional group heterogeneity on the protonation equilibria of fulvic acid. - Environ. Sci. Technol., **20**: 354-366; Washington, D.C..
- FICHTEL, K. (1983): Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen. - Schriftenreihe Bayer. Landesanstalt f. Umweltschutz, **55**: 48 S.; München.
- FICHTEL, K., & BECK, W. (1984): Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen. - Müll u. Abfall, **16**: 220-339; Berlin.

- FILIPINSKI, M. (1989): Pflanzenaufnahme und Lösbarkeit von Schwermetallen aus Böden hoher geogener Anreicherung und zusätzlicher Belastung. - Diss. Universität Göttingen, 138 S.; Göttingen.
- FISCHER, W. R., H. FLESSA, G. SCHALLER (1989): pH values and redox potentials in microsites of the rhizospheres. - Z. Pflanzenernähr. Bodenk., **152**: 191-195; Weinheim.
- FÖRSTNER, U. & G. T. W. WITTMANN (1981): Metal pollution in the aquatic environment. - 486 S.; Berlin.
- FRIEGE, H., W. LEUCHS, E. PLÖGER, S. CREMER, P. OBERMANN (1990): Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus wasserwirtschaftlicher Sicht. - Müll u. Abfall, **22**: 413-426; Berlin.
- FRIGGE, J., R. HÜNERT, W. RIEPE (1986): Untersuchungen zum Deponieverhalten von Rückständen aus Wirbelschichtfeuerungsanlagen. - VDI-Berichte, Nr. 601: 335-340; Düsseldorf.
- FRIGGE, J. (1988A): Lysimeteruntersuchungen zur Beurteilung des Deponieverhaltens von Kraftwerksnebenprodukten. - VGB Kraftwerkstechnik **68**: 143-150; Aachen.
- FRIGGE, J. (1988B): Prüfung des Deponieverhaltens. - Wie praxisnah sind Labortests? - Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, **105**: 142-160; Aachen.
- FRIGGE, J. (1989A): Frdl. mndl. Mittlg.- Deutsche Montan-Technologie, Essen.
- FRIGGE, J. (1989B): Analysenberichte der Deutschen Montan-technologie GmbH (DMT)/Bergbauforschung AG zu Säulenversuchen mit Abfallstoffen und Proben von Altstandorten.- 41 S.; Essen.
- GOETZ, D. & W. GERWINSKI (1989): Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Müllverbrennungsschlacken im Straßenbau. - VGB Kraftwerkstechnik, **69**: 504-508; Aachen.
- GÖRTZ, W. (1987): Probleme bei der Bewertung der Wassergefährlichkeit, dargestellt am Beispiel von Rückständen aus der Müllverbrennung. - Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, **99**: 144-169; Aachen.
- GÖRTZ, W. & H. GRUBER (1988): Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Filterstaub-Kalksalz-Gemengen aus der Rauchgasreinigung einer Hausmüllverbrennungsanlage. - Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, **105**: 196-234; Aachen.
- GROOT, G. J. DE , J. WIJSTRA, D. HOEDE, H. A. VAN DER SLOOT (1987): Leaching characteristics of hazardous elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and the liquid/solid ratio. - 4th International Hazardous Waste Symposium on Environmental Aspects of Stabilization/Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes, Atlanta, Georgia (USA), May 1987.

- GÜNTHER, K.-H. & W. KNABE (1976): Messung der Schwefel- und Säureniederschläge im Ruhrgebiet in der Zeit von Juli 1973 bis März 1975. - Schriftenreihe d. LIB, H. 39: 36-44, Essen.
- HAM, R. K., M. A. ANDERSON, R. STEGMANN, R. STANFORTH (1980): Die Entwicklung eines Auslaugtests für Industrieabfälle. - Müll und Abfall, **12**: 212-220; Berlin.
- HERING, J. G. (in Vorbereitung): Implications of complexation, sorption and dissolution kinetics for metal transport in soil. - Institute for Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG), Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (Schweiz).
- HERING, J. G. & F. M. M. MOREL (1988): Humic acid complexation of calcium and copper. - Environ. Sci. Technol., **22**: 1234-1237; Washington, D.C..
- HERMS, U. (1982): Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand. - Diss. Universität Kiel, 269 S.; Kiel.
- HERMS, U. & G. BRÜMMER (1979A): Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH-Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand. - Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges., **27**: 23-34; Weinheim.
- HERMS, U. & G. BRÜMMER (1979B): Einfluß der Redoxbedingungen auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und Sedimenten. - Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges., **29**: 533-544; Weinheim.
- HERMS, U. & G. BRÜMMER (1980): Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. - Landwirtsch. Forsch., **33**: 408-423; Weinheim.
- HERMS, U. & G. BRÜMMER (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. - Z. Pflanzenernähr. Bodenk., **147**: 400-424, Weinheim.
- HOIGNE, J. & H. BADER (1978): Ozonation of water: Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals. - Env. Sci. Technol., **12**: 79-84; Washington, D.C..
- HUNDESRÜGGE, TH., K.-H. NITSCH, W. RAMMENSEE, P. SCHÖNER (1989): Mineralogische Untersuchungen zur Bewertung der Deponierbarkeit verfestigter Filteraschen aus Müllverbrennungsanlagen. - Müll und Abfall, **22**: 318-324; Berlin.
- IRVING, H. & R. J. P. WILLIAMS (1948): Order of stability of metal complexes. - Nature, **162**: 746-747; London.
- KERNDORFF, H. & M. SCHNITZER (1980): Sorption of metals on humic acid. - Geochim. Cosmochim. Acta, **44**: 1701-1708; London.
- KERSTEN, M., U. FÖRSTNER, W. CALMANO, W. AHLF (1985): Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen - umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung. - Vom Wasser, **65**: 21-35; Weinheim.

- KLOKE, A. (1980): Richtwerte '80 - Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden. - VDLUFA-Mitteilungen, H. 1-3; Darmstadt.
- KÖNIG, W. (1986): Schwermetallbelastung von Böden und Kulturpflanzen einiger ehemaliger Erzabbaugebiete in Nordrhein-Westfalen. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **34**: 455-470; Krefeld.
- KÖNIG, W. (1988): Untersuchung und Bewertung von Kulturböden bei der Gefährdungsabschätzung von Altlasten. - Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, **105**: 31-54; Aachen.
- KRAHN, L., G. FRIEDRICH, R. GUSSONE, V. SCHEPS (1986): Zur Blei-Zink-Vererzung in Carbonatgesteinen des Aachen-Stolberger Raums. - Geol. Rheinld. u. Westf., **34**: 133-157; Krefeld.
- KRIETER, M. & K. HABERER (1989): Gefährdung des Grundwassers durch saure Niederschläge. - Vom Wasser, **64**: 219-242; Weinheim.
- LANDESAMT FÜR WASSER UND ABFALL, NRW, [Hrsg.] (1987): Gewässergütebericht. - 80 S.; Düsseldorf.
- LANDESAMT FÜR WASSER UND ABFALL, NRW, [Hrsg.] (1989): Probennahme bei Altlasten. - 140 S.; Düsseldorf.
- LANDESAMT FÜR WASSER UND ABFALL, NRW, [Hrsg.] (1990): Analytische Qualitätssicherung (AQS) für die Wasseranalytik in Nordrhein-Westfalen. - 51 S.; Düsseldorf.
- LANDESANSTALT FÜR ÖKOLOGIE, LANDSCHAFTSENTWICKLUNG UND FORSTPLANUNG NRW (1988): Mindestuntersuchungsprogramm Kulturböden. - Recklinghausen.
- LEE, A. G. (1971): The chemistry of thallium. - Amsterdam.
- LIESER, K. H. (1991): Kolloide in der analytischen Chemie. - GIT Fachz. Lab., **39**: 583-591; Darmstadt.
- LINDSAY, W. L. (1979): Chemical equilibria in soils. - 449 S.; New York.
- MARINSKY, J. A. & J. EPHRAIM (1986A): A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids). 1. Analysis of the influence of polyelectrolyte properties on protonation equilibria in ionic media: Fundamental concepts. - Environ. Sci. Technol., **20**: 349-354; Washington, D.C..
- MARINSKY, J. A. & J. EPHRAIM (1986B): A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids). 3. Influence of polyelectrolyte properties and functional heterogeneity on the copper ion binding equilibria in an Armadale B_h fulvic acid sample. - Environ. Sci. Technol., **20**: 367-376; Washington, D.C..

- MINISTER FÜR ARBEIT, GESUNDHEIT UND SOZIALES (MAGS) NRW [Hrsg.] (1975): Umweltprobleme durch Schwermetalle im Raum Stolberg. - 47 S.; Düsseldorf.
- MORETTI, C. J. & K. R. HENKE (1986): Waste characterization, final report for the period ending March 31, 1986. - University of North Dakota, Energy Research Center, DOE/FE/60181-2090, 18 S., Grand Forks, N. D. (USA).
- MÜLLER, G. (1964): Sediment-Petrologie, Bd. 1: Methoden der Sediment-Untersuchung. - 303 S.; Stuttgart.
- MÜCKENHAUSEN, E. (1982): Die Bodenkunde und ihre geologischen, geomorphologischen, mineralogischen und petrologischen Grundlagen. - 575 S.; Frankfurt.
- OBERMANN, P. & S. CREMER (1990): Entwicklung eines Routinetests zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und belasteten Böden. - Abschlußbericht des ersten Teilprojekts, 86 S.; Bochum.
- NEUMANN-MAHLKAU, P. (1985): Der Einfluß von Redoxpotential und pH auf die Schwermetallgehalte des Grundwassers der Heisinger Aue (Ruhrtal südlich Essen). - Z. Wasser- Abwasser-Forsch., **18**: 1-5; Weinheim.
- PARKS, G. A. (1967): Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxides minerals. - In: Equilibrium concepts in natural water systems. - Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser., **67**: 121-160; Washington.
- PRENZEL, J. (1985): Verlauf und Ursachen der Bodenversauerung. - Z. dt. geol. Ges., **136**: 293-302; Hannover.
- SALOMONS, W. & U. FÖRSTNER (1984): Metals in the hydrocycle. - 349 S.; Berlin.
- SARAN, H. (1991): Auslaugung von brikettierten Filterstäuben unter verschiedenen Bedingungen. - Bericht des TÜV Rheinland, Institut für Umweltschutz und Energietechnik; Köln.
- SAUER, CH. & K. H. LIESER (1986): Spurenelemente in Feststoffen, Kolloiden und molekulardispenser Form in einem Rohwasser und einem Trinkwasser. - Vom Wasser, **66**: 285-291; Weinheim.
- SCHALICH, J., F. K. SCHNEIDER, G. STADLER (1986): Die Bleierzlagerstätte Mechernich - Grundlage des Wohlstands, Belastung für den Boden. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **34**: 11-91; Krefeld.
- SCHEFFER, F. & P. SCHACHTSCHABEL (1982): Lehrbuch der Bodenkunde. - 442 S.; Stuttgart.
- SCHINDLER, P. W. (1981): Surface complexes at oxide-water interface. - In: M. A. Anderson, A. J. Rubin [Hrsg.]: Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces: 1-49. - Ann Arbor.

- SCHNEIDER, F. K. (1982): Untersuchungen über den Gehalt an Blei und anderen Schwermetallen in den Böden und Halden des Raumes Stolberg (Rheinland). - Geol. Jb., **D 53**: 31 S.; Hannover.
- SCHNEIDER, H. & S. THIELE (1965): Geohydrologie des Erftgebiets. - 185 S.; Düsseldorf.
- SCHOER, J. & U. FÖRSTNER (1987): Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallhaltiger Feststoffe. - Vom Wasser, **69**: 23-33; Weinheim.
- SCHRAMMECK, E. & L. VIERECK (1988): Gutachten zur Ermittlung des Gefährdungspotentials schwermetallhaltiger Böden im Raum Hagen. - Gutachten des Hygiene-Instituts des Ruhrgebiets zu Gelsenkirchen, 185 S.; Gelsenkirchen.
- SCHRAMEK, E.-R., D. KRÄMER, M. WALFORT (1989): Untersuchungen zur Gefährdungsabschätzung des Altstandortes Obernüdener Kotten in Solingen. - GERTEC, Gesellschaft für Energie- und Rohstofftechnik mbH, Essen, 48 S.; Essen.
- SCHULENBERG, ST. (1989): Geologie und Hydrochemie bei der Wassergewinnungsanlage Amern der Stadtwerke Viersen GmbH. - Diplomarbeit, Universität Bochum, 94 S..
- SCHWERTMANN, U. & W. R. FISCHER (1982): Kurzmitteilung: PH-Verteilung und Pufferung von Böden. - Z. Pflanzenernähr. Bodenk., **145**: 221-223; Weinheim.
- SLOOT, H. A. VAN DER, O. PIEPERS, A. KOK (1984): A standard leaching test for combustion residues. - Studiegroep Ontwikkeling Standard Uitloogtesten Verbrandingsresiduen (SOSUV), BEOP-25, Petten (Niederlande), 49 S.; übersetzt durch Shell-Laboratorien, Amsterdam.
- SLOOT VAN DER, H. A. & J. WIJSTRA (1984): Short and long term effects in the leaching of trace elements from stabilized waste products. - Proc. 5th Int. Ocean Disposal Symposium, Corvallis, Oregon (USA), 10.-14. September 1984.
- STANFORTH, R., R. K. HAM, M. A. ANDERSON, R. STEGMANN (1979): Development of a synthetic municipal leachate. - Journal of the Water Pollution Control Federation, **51**: 1965-1975; Washington, D.C..
- STEGMANN, R. (1979): Dokumentation und kritische Bewertung von Auslaugtests. - Bericht zum FE-Vorhaben 10 305 019/02 des Umweltforschungsplans des Bundesministers des Innern, 112 S.; Braunschweig.
- STUMM, W. & J. J. MORGAN (1981): Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. - 780 S.; New York.
- STUMM, W., G. FURRER, E. WIELAND, B. ZINDER (1985): The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates. - In: J. I. Drever (Hrsg.): The chemistry of weathering. - 55-74; Dordrecht.
- STUMM, W. & J. J. MORGAN (1981): Aquatic chemistry. - 780 S.; New York.

- TENHAKEN, K. (1988): Mobilisierbarkeit von Cadmium aus durch Klärschlammaufbringung mit Schwermetallen belasteten Oberböden. - Teilbericht im Rahmen des Gutachtens: Ermittlung des Gefährdungspotentials schwermetallhaltiger Böden im Raum Hagen. - Hygiene-Instituts des Ruhrgebiets zu Gelsenkirchen, Gelsenkirchen.
- TURNER, D.R., M. WHITFIELD, A. G. DICKSON (1981): The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25° and 1 atm pressure. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 855-881; London.
- ULRICH, B. & V. MALESSA (1989): Tiefengradienten der Bodenversauerung. - *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **152**: 81-84; Weinheim.
- VIERECK, L., K. TENHAKEN, P. OBERMANN, E. SCHRAMMECK (1989): Mobilisierbarkeit von Cadmium aus schwermetallbelasteten Oberböden. - In: Dechema-Fachgespräche Umweltschutz, Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden, S. 168-188; Frankfurt a. M..
- WEFERS, H.-P. (1991): Vergleich verschiedener Elutionsverfahren zur Ermittlung von Schwermetallgehalten belasteter Böden in NRW. - Diplomarbeit (unveröffentlicht), Ruhr-Universität Bochum, 97 S.; Bochum.
- WELZ, B. (1983): Atomabsorptionsspektrometrie. - 527 S.; Verlag Chemie, Weinheim.
- WINKLER, P. (1982): Zur Trendentwicklung des pH-Werts des Niederschlags in Mitteleuropa. - *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **145**: 576-585; Weinheim.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1986): Hazardous waste management. - I. Toxicity characteristic leaching procedure. - Federal register, **51**: No. 02-1766; Washington.
- ZIECHMANN, W. (1980): Huminstoffe. - 408 S.; Verlag Chemie, Weinheim.

In der Reihe „Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten“ werden

- umfassende **Stellungnahmen** der beim Minister für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen eingerichteten **Altlasten-Kommission**,
- **Schlußberichte über Untersuchungsvorhaben**, die im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen zu Altlastenfragen durchgeführt worden sind,
- ausgewählte **Ergebnisse sonstiger wissenschaftlicher Arbeit** und Beratung zum Problemkreis „Altlasten“

veröffentlicht, um sie der praktischen Anwendung, der fachlichen Diskussion und der interessierten Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Bisher sind erschienen:

- Band 1** Untersuchung über ein Konzept zur Ermittlung von Grundwassergefährdungen durch Altablagerungen und Altstandorte
- Band 2** Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Altablagerungen und Altstandorten
- Band 3** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1930 – 1950)
- Band 4** Erfassung und Auswertung der Hintergrundgehalte ausgewählter Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens
- Band 5** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1900 – 1930)
- Band 6** Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens