

U. FÖRSTNER, M. KERSTEN und W. CALMANO

Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Hamburg

Austausch von Schwermetallen an der Grenzfläche Wasser/Sediment in Gewässern und Baggergutdeponien*

Summary: Subsequent to the description of characteristic exchange processes including examples from both literature and own research the alternatives for the treatment of dredged sludges were evaluated under the aspect of heavy metal mobilization (including changes of typical associations) as follows: (1) During handling of contaminated sediments under water oxidation processes may affect an enhanced consumption of oxygen and a reduction of the bonding strength of metals. (2) Following open water field or diked disposal of less buffered sludges the oxidation of sulfide minerals leads to lowering of pH-values and partially to significant remobilisation of metals. (3) After dumping in estuarine, coastal, and shallow marine areas both oxidation of sulfides and organic substances takes place; metals released are partly kept in solution by complexation processes. (4) Regarding the heaplike deposition of dredged sludges on land, which is favourable because of the better control and repair facilities, stabilization measures should be optimized also with respect to the fixation of heavy metals. (5) Due to the formation of sparingly soluble sulfide phases of heavy metals the marine environment, e.g. in the form of a near-shore subsediment deposit, could provide a noteworthy alternative for solving the problems with dredged materials, as has been demonstrated by the example of a peninsula project in the North Sea coast of Rotterdam.

Einführung

Die Gewässergüte-Wirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland (und in anderen Industrieländern) steht derzeit vor einem Widerspruch: einerseits können Erfolge bei der Verringerung von Schadstoffeinträgen in vielen Oberflächengewässern verzeichnet werden (z. B. MALLE 1983); andererseits nehmen die Probleme bei der Beseitigung von kontaminierten Gewässersedimenten eher zu (Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz; CHRISTIANSEN et al.).

Dies gilt vor allem für Baggergut, das seit Vertiefung der Schifffahrtswege in den sechziger Jahren in wesentlich höheren Mengen anfällt. In den vergangenen Jahren sind durch nationale und internationale Vereinbarungen traditionelle Ablagerungsmöglichkeiten entzogen oder stark eingeschränkt worden:

- Baggerschlämme aus den Küstenhäfen dürfen nicht mehr in Flachmeergebieten verklappt werden;
- die sinngemäße Anwendung der Abfall- und Klärschlammverordnung (AbfKlärV) mit den zwingenden Grenzwerten für Cadmium und Quecksilber hat zur Folge, daß feinkörniger Baggerschlamm praktisch nicht mehr auf landwirtschaftlichen Flächen unterzubringen ist.

* Nach einem Vortrag, gehalten auf der Jahrestagung 1985 des Fachverbandes Wasserchemie der Chemischen Gesellschaft der DDR

Auch andere Problemlösungen werden kontrovers diskutiert, vor allem im Hinblick auf eine mögliche Remobilisierung von Schadstoffen.

Sedimentgebundene Schadstoffe sind dem Gewässer und seinen biologischen Systemen nicht für alle Zeiten entzogen. Wenn solche Anreicherungen unter den Einfluß veränderter äußerer Bedingungen gelangen, besteht die Möglichkeit einer umso intensiveren Einwirkung dieser Stoffe auf die Umwelt, so daß die ökologischen Effekte stärker von den Mobilisierungs- als von den Anreicherungsverfahren im System Wasser/Sediment bestimmt werden. Vorrangiges Interesse verdienen Gewässer- oder Deponieverhältnisse, bei denen eine Freisetzung von Metallen aus den Feststoffen oder eine verminderte Bindung/Sorption stattfindet infolge:

- erhöhter Salzgehalte, z. B. im Mündungsbereich von schadstoffbelasteten Flüssen,
 - verstärktem Eintrag von natürlichen und synthetischen Komplexbildnern in die Gewässer,
 - Einfluß saurer Wässer, lokal aus Minenabwässern, allgemein durch saure Niederschläge, und
 - Veränderung der Redoxbedingungen, z. B. bei der Landdeponie von Schlämmen.
- Insbesondere für Abfalldeponien und kontaminierte Böden wurden eine Reihe von Stabilisierungstechniken beschrieben, mit denen sich die Mobilität von Schadstoffen verringern läßt, wobei z. B. durch Veränderung der pH- und Redoxbedingungen die Löslichkeit kritischer Komponenten reduziert wird.

Bewertungsfragen

Die Probleme mit den kontaminierten Baggerschlämmen haben zu Überlegungen geführt, ihre Behandlungskosten in die Berechnung der Abwasserabgaben einzubeziehen oder auf andere Weise den Verursachern zu übertragen. In diesem Zusammenhang sind auch die Bemühungen zu verstehen, Sedimentqualitätskriterien zu finden, mit denen sowohl die aktuellen Beseitigungsmöglichkeiten reguliert, als auch die längerfristigen Gefährdungspotentiale abgeschätzt werden können.

Die U. S.-amerikanische Umweltbehörde hat einige „Ansätze“ zusammengestellt, aus denen solche Kriterien entwickelt werden können (JRB ASSOCIATES; BATTELLE WASHINGTON):

- Der „Background“-Ansatz vergleicht die Schadstoffkonzentrationen des Ablagerungsgutes mit den derzeitigen Bedingungen im Ablagerungsraum und läßt nur eine bestimmte Überschreitung, z. B. 25 % über den aktuellen Konzentrationen eines bestimmten Schadstoffs, zu (außerdem sind Standard-Biotests durchzuführen),
- der Trinkwasserkriterien-Ansatz vergleicht die im Porenwasser der Sedimente gemessenen Schadstoffgehalte mit den entsprechenden Konzentrationen der Trinkwassernormen; bei diesen Standardwerten liegen besonders weitreichende Erfahrungen zum Umweltverhalten, vor allem zur Toxizität, vor,
- bei den „Gleichgewichts-Ansätzen“ werden die Sedimentkonzentrationen auf die Gehalte im Wasser bzw. in Organismen bezogen. Auch bei dem Vergleich mit biologischen Daten erweist sich als vorteilhaft, daß hier – wie bei den Trinkwasserstandards – bereits genormte Bezugswerte vorliegen, z. B. in der Form von Nahrungsmittel-Grenzwerten. Eine erste Durchsicht der vorliegenden Literatur für die Relation zwischen Sediment- und Wasserkonzentrationen (BATTELLE WASHINGTON; FÖRSTNER, 1986) zeigt jedoch, daß dieser Ansatz direkt nur für unpolare organische Substanzen anzuwenden ist, während z. B. für Schwermetalle die Wechselwirkungen zwischen den festen und gelösten Phasen viel komplexer sind als sie durch einen einzigen Verteilungskoeffizienten „ K_d “ ausgedrückt werden könnten.

Die Frage nach der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen ist von entscheidender Bedeutung sowohl für die Erstellung von Qualitätskriterien als auch für die Untersuchung von Austauschvorgängen an der Grenzfläche Sediment/Wasser, die nachfolgend beschrieben werden. Gegen die Überlegungen der Gewässergütewirtschaft zur Definition von Sedimentqualitätskriterien auf der Basis einer Relation zu Wassergrenzwerten ist einzuwenden, daß ein Gleichgewicht in der fließenden Welle vor allem in anthropogen belasteten Systemen nicht zu erwarten ist, weil die aktuelle Belastung und Zusammensetzung der Lösungsphase mit räumlich und zeitlich nicht vergleichbaren Belastungszuständen der Feststoffe zusammentrifft (FÖRSTNER et al. 1985). Dies gilt z. B. für die Erosion von Sedimenten aus Stauhaltungen (SCHLEICHERT) und bei Abwassereinleitungen aus Industrie-Kläranlagen. Tatsächlich nehmen auch die Metallfrachten, z. B. im Rhein, in den partikulären und gelösten Phasen unterschiedliche Entwicklungen (z. B. MALLE 1985). Die Schwankungen der gemessenen K_d -Faktoren betragen häufig mehrere Größenordnungen. Es erscheint deshalb zweckmäßiger, Messungen der feststoffgebundenen Schadstoffgehalte direkt an den Abläufen von Kläranlagen und anderen kritischen Punktquellen vorzunehmen.

Schwermetallaustausch zwischen Wasser und Sediment

Die wichtigsten Einflußfaktoren auf die Konzentrationen von Spurenmetallen in den festen und gelösten Phasen eines Gewässers und auf die Austauschprozesse zwischen diesen Phasen sind:

- Form des Metalleintrags: Z. B. ist zu berücksichtigen, daß die Masse der natürlichen feststoffgebundenen Metalle aus dem Gesteinsabrieb und der Bodenerosion seine Bindungsform auf dem Weg von dem Eintragsort bis zur endgültigen Ablagerung nicht verändert. Ähnliches gilt für die Metalle in Staubpartikeln und teilweise auch für Abwasserpartikel für die kurze Zeitspanne des Transports in Fließgewässern.
- Bedingungen in der wäßrigen Phase und die Speziation von Spurenmetallen in der Lösung: Es ist zu erwarten, daß neben den vorgenannten Gewässerfaktoren (pH-Werte, Salzgehalte, organische Komplexbildner) auch die mikrobielle Tätigkeit und die Wassertemperatur einen nachhaltigen Einfluß auf die Lösungs-/Feststoffgleichgewichte haben. Die gelösten Komponenten, die an Wechselwirkungen mit den Feststoffphasen in natürlichen Gewässern teilnehmen, umfassen die Metallionen und Metallkomplexe; letztere enthalten sowohl anorganische Liganden als auch vorwiegend niedermolekulare organische Substanzen, die teilweise aus den Porenlösungen der Sedimente nachgeliefert werden. Zwischen den Metallionen, Metallkomplexen und den Liganden in der Lösung findet ein Wettbewerb um Sorptionsplätze auf den Feststoffen statt; diese Beziehungen werden vor allem durch die pH-Bedingungen beeinflusst (z. B. BENJAMIN et al.). Im Übergangsbereich zwischen Lösung und Feststoffen spielen Metallkolloide eine wichtige Rolle; sie bestehen vor allem aus Eisen- und Manganverbindungen in Kombination mit meist höhermolekularen organischen Substanzen.
- Zusammensetzung der Feststoffphasen: Besonders aktiv für die Bindung von Schwermetallen sind die wasserhaltigen Eisen- und Manganoxide sowie die organischen Substanzen, die auch Überzüge über detritische Mineralkörner bilden und diesen damit eine erhöhte Sorptionskapazität verleihen.

Erhebliche Lücken bestehen bislang bei der Beschreibung der Mechanismen der Wechselwirkungsprozesse: So gibt es bislang kein Einvernehmen über die Frage, wie hoch der Anteil von Sorptions- bzw. Fällungsvorgängen bei der Metalleliminierung aus

wäßrigen Lösungen ist (BRÜMMER; WOLLAST). Die Kinetik der Anlagerungsvorgänge unterscheidet sich deutlich für die einzelnen Elementbeispiele, wie Sorptionsversuche mit verschiedenen Radionukliden an Weser-Schwebstoffen gezeigt haben (SCHOER und FÖRSTNER). Eine Reihe neuer Befunde weist darauf hin, daß höhere Feststoffkonzentrationen nicht nur zu einer quantitativ erhöhten Anlagerung von Spurenelementen führen, sondern auch die Bindungsfestigkeit qualitativ verstärken, indem eine größere Zahl spezifischer „Hochenergie-Sorptionsplätze“ zur Verfügung gestellt wird (DAVIS und LECKIE). Schließlich spielt auch die Reversibilität der Prozesse eine wichtige Rolle. So haben LION et al. an einem marinen Küstensediment nachgewiesen, daß der bei pH-Erhöhung angelagerte Cadmium-Anteil nach der Rückführung des pH-Werts auf die Ausgangsbedingungen nahezu vollständig wieder freigesetzt wurde, während von der adsorbierten Blei-Menge nur geringe Anteile desorbiert werden konnten. Bei der Untersuchung von Austauschvorgängen ist deshalb stets die Anwesenheit „ererbter“ Sorptionsbedingungen (z. B. bei einem bestimmten Lösungsmittel-/Feststoffverhältnis) und nur teil-reversibler Zustände in Rechnung zu stellen. Ohne eine weitergehende Kenntnis dieser Effekte sind Modellierungen von chemischen Austauschvorgängen zwischen Wasser und Sediment mit großen Unsicherheitsfaktoren behaftet und nur bedingt in der Gewässergüte-Praxis verwendbar.

Bislang ist relativ wenig bekannt über den Effekt des „diagenetischen Alterns“ für die Festlegung von sorbierten Metallen. Die Alterung einer Verbindung besteht im wesentlichen in einer Rekristallisation der Mineralstruktur und in einem Einwandern der Metallkomponente in innere Gitterplätze dieser Strukturen; beide Vorgänge führen zu einer stärkeren Einbindung und Fixierung des Metallions an den Feststoffphasen.

Metallmobilisierung durch erhöhte Salzkonzentrationen

Als Beispiel für die Remobilisierung von Schwermetallen wird hier zunächst die verminderte Sorption unter dem Einfluß erhöhter Salzgehalte dargestellt. Nach experimentellen Daten von SALOMONS und MOOK sind diese Effekte bereits in salzbelasteten Binnengewässern zu erwarten: Bei Chloridgehalten von 200 mg/l – z. B. im Niederrhein – wäre der normale Anteil der Adsorption von Cadmium an den Feststoffen um ca. 20 % reduziert; bei 1000 mg/l – Beispiel: Weser – wäre er um ca. 40 bis 50 % geringer als in unbelasteten Gewässern. Entgegengesetzt wirken die Schwebstoffkonzentrationen, die bei steigenden Gehalten einen höheren Anteil an gelöstem Cadmium binden.

Verstärkt werden diese beiden Einflußfaktoren beim Eintritt von Flüssen in das marine Milieu wirksam. Mit dem Anstieg der Salzgehalte auf ca. 35 Promille sind im allgemeinen Veränderungen der pH-Werte und der Schwebstoffkonzentrationen verbunden, letztere verursacht durch Flockungsprozesse, Aggregatbildung, Neubildung von partikulärer Substanz und durch Ausbildung von Trübungswolken im Grenzbereich der beiden Wasserkörper. Ergebnisse von Laborexperimenten von SALOMONS (1980) zeigen, daß der steigende Chloridanteil die Adsorption von Cadmium an die Schwebstoffe und Sedimente hemmt, doch ist dieser Effekt bei geringen Schwebstoffkonzentrationen wesentlich stärker ausgeprägt als bei höheren Feststoffgehalten, wie sie z. B. in der Trübungswolke zu erwarten sind (Abb. 1).

Daß diese Effekte auch in der Natur auftreten, kann aus den Ergebnissen von AHLF

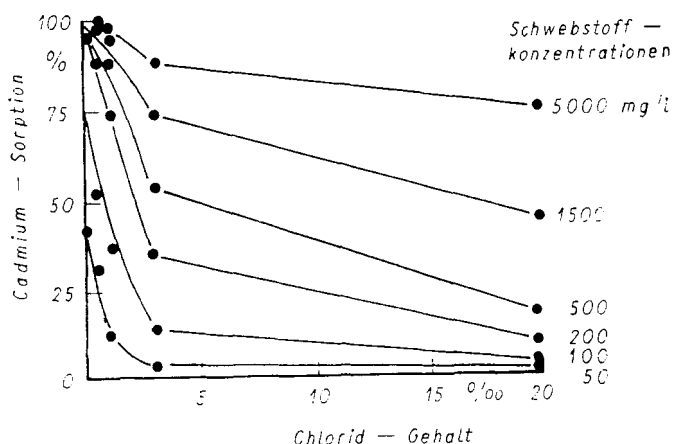


Abb. 1. Experimentelle Daten zur Sorption von Cadmium an Ästuarsedimenten in Abhängigkeit von Chlorinität und Schwebstoffkonzentration (SALOMONS 1980)

Fig. 1. Experimental data of the sorption of cadmium on estuarine sediments in dependence on chlorine content and concentration of suspended matter (SALOMONS 1980)

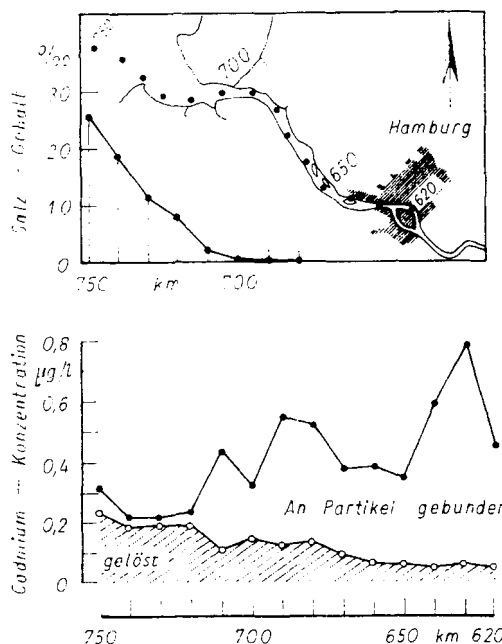


Abb. 2. Gelöste und partikuläre Cadmiumkonzentrationen im Längsschnitt des Elbe-Ästuars (April 1983; nach AHLF 1983)

Fig. 2. Dissolved and particulate cadmium concentrations in the longitudinal section of the estuary of the Elbe river (April 1983; acc. to AHLF 1983)

zur Konzentration von gelöstem und partikulär gebundenem Cadmium und Zink an einem Längsschnitt der Elbe entnommen werden. Zu dem Zeitpunkt der Meßfahrt im April 1983 lagen günstige Voraussetzungen für diese Bestimmungen vor, da die biologische Aktivität noch relativ gering war. Die Wechselwirkungen sind deshalb – neben den Unterschieden in den Schwebstoffkonzentrationen – vor allem durch die unter-

schiedlichen Salzgehalte beeinflußt. Zum Zeitpunkt der Probenahme begann der Anstieg des Salinitätsgradienten bei ungefähr km 700 (Abb. 2). Während die Gesamt-Cadmiumgehalte im Verlauf der ästuaren Vermischung geringer werden, steigt der Anteil der gelösten Cadmiumkomponente deutlich an. Zunächst wurde angenommen, daß dies vor allem auf den Einfluß einer Chlorokomplexierung zurückzuführen ist, die bei Cadmium besonders ausgeprägt ist.

Dies lassen auch die Untersuchungen von DE GROOT und Mitarbeitern vermuten, die sowohl mit Fluß- als auch Meerwasser an schwermetalbelasteten Schlämmen aus dem Hafen von Rotterdam durchgeführt wurden (Tab. 1): Während bei den Wechselwirkungen mit dem Flußwasser keine Freisetzung von Schwermetallen auftritt – es wird teilweise sogar Metall aus der Lösung entnommen – wird beim Kontakt mit dem Meerwasser ungefähr die Hälfte des Cadmiums mobilisiert.

Tabelle 1. Prozentuale Metallfreisetzung aus anoxischem Rheinsediment durch Behandlung mit Süßwasser und Meerwasser, bezogen auf die Metallgehalte (100 %) im Originalsediment (DE GROOT et al. 1982)

Table 1. Per-cent metal release from anoxic Rhine sediment by treatment with fresh water and sea water, as referred to the metal concentrations (100 %) in the original sediment (DE GROOT et al. 1982)

	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
Flußwasser	– 0,8	0,9	– 2,0	1,0	0
Meerwasser	2,2	2,0	2,5	49	0,1

Dieser Vorgang erreicht allerdings erst ca. 3 Wochen nach Versuchsbeginn ein Maximum, so daß ein direkter anorganischer Komplexierungsmechanismus – durch Chlorid-Ionen – als Erklärung ausscheidet. Untersuchungen von PRAUSE et al., bei denen die Baggerschlämme u. a. mit Bakteriziden behandelt wurden, deuten darauf hin, daß der primäre Vorgang eine bakteriell vermittelte Freisetzung des Cadmiums sein könnte. Wegen der großen Bedeutung dieser Prozesse für die Umsetzungen von sedimentgebundenen Schwermetallen in Ästuarien sollten weitere Untersuchungen angestellt werden. Dabei ist auch die biologische Verfügbarkeit der freigesetzten Schwermetalle zu untersuchen.

Einfluß synthetischer Komplexbildner

Beim Ersatz von Polyphosphaten in Waschmitteln ist die Anwendung von Nitrilotriacetat (NTA) in die Diskussion gebracht worden. Obwohl NTA in einigen Ländern, z. B. in Kanada, bereits in großem Umfang den Waschmitteln zugegeben wird, bestehen derzeit in der Bundesrepublik Deutschland noch Bedenken gegen einen unbegrenzten Einsatz dieser Substanzen (BERNHARDT), die vor allem aus der Möglichkeit ungünstiger Effekte auf die Schwermetallbindung in den Gewässersedimenten resultieren (FÖRSTNER et al. 1984a).

Ob und in welchem Ausmaß NTA die Wechselwirkungen zwischen gelösten Phasen und natürlichen Gewässersedimenten in Bezug auf die Bindung und Freisetzung von Metallen beeinflußt, kann sowohl durch Auslaugungsversuche als auch mittels Sorptionsexperimenten untersucht werden:

- In Sorptionsversuchen an natürlichen Gewässerschwebstoffen vom Rhein und Ijsselmeer wurde bei pH 8 bereits bei 20–50 $\mu\text{g/l}$ NTA eine signifikante Verringerung der Zinkadsorption beobachtet (SALOMONS 1983).
- DEHNAD et al. haben die Remobilisierung der Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer und Nickel mit veränderlichen NTA-Konzentrationen (0; 0,1; 0,5; und 2 mg/l H_3NTA) durch Schütteln über 70 Stunden an jeweils 1 g/l Sediment- bzw. Schwebstoffproben aus 4 Gewässern untersucht. Die Abb. 3 zeigt, daß bei Hamburger Hafenschlamm bereits ohne NTA die erreichte Kupferkonzentration größer ist als bei Rheinschwebstoff mit 2 mg/l H_3NTA . Der Zusatz von NTA bewirkt eine weitere Remobilisierung, die im Meßbereich der NTA-Konzentration proportional ist und bei 2 mg/l H_3NTA 80 $\mu\text{g/l}$ Kupfer erreicht. Nach den Berechnungen von DIETZ wird am Beispiel „Ruhrsediment“ für die Bildung von 1 : 1-Komplexen mit Zink, Nickel, Kupfer und Cadmium die gesamte verfügbare NTA-Menge verbraucht.

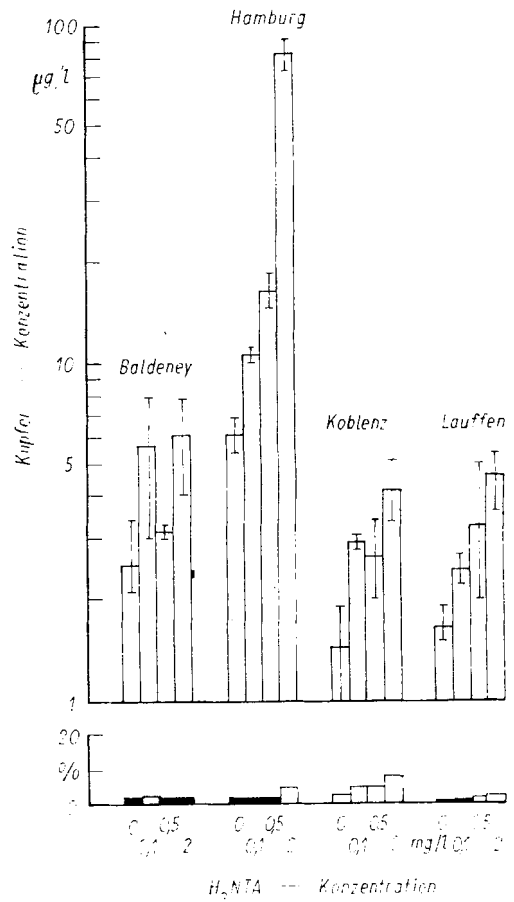


Abb. 3. Remobilisierung von Kupfer aus Feststoffen mit künstlichem Rheinwasser und Zusatz von Nitrilotriacetat (DEHNAD et al. 1984)

Fig. 3. Remobilization of copper from solids with artificial Rhine water and addition of nitrilo-triacetate (DEHNAD et al. 1984)

Die Situation an der Unterelbe verdient besondere Beachtung, da ein Großteil der kommunalen Abwässer Hamburgs bislang unzulänglich geklärt ist und diese Abwässer auf bereits stark vorbelastete Schwebstoffe und Sedimente treffen. Die Hauptmenge der hochkontaminierten Schwebstoffe im Bereich des Hamburger Hafens abgelagert. Dieser Effekt, der zunächst hohe Kosten wegen der umfangreichen Bagger- und Deponierungsarbeiten verursacht, ist für die Unterelbe und für die südliche Deutsche

Bucht sehr vorteilhaft, da dadurch ein beträchtlicher Teil der feststoffgebundenen Schadkomponenten aus diesem Bereich ferngehalten wird. Eine Remobilisierung von Schwermetallen durch Komplexbildner müßte diesen Rückhalte Mechanismus teilweise aufheben; der Schwermetalltransport in die Ästuarzone müßte zwangsläufig zunehmen (FÖRSTNER 1984).

Sorptionsexperimente zur simultanen Wirkung von Salinität und NTA (die im Mischbereich mit dem Meerwasser auftreten kann) wurden an Algenzellwänden als definierten organischen Substraten durchgeführt (FÖRSTNER et al. 1984b). Die Abb. 4 zeigt, daß die mobilisierenden Effekte von erhöhten Salzgehalten durch die Anwesenheit von NTA für Cadmium verstärkt werden, während z. B. bei Kupfer eine gegenläufige Wirkung der beiden Einflußfaktoren zu beobachten ist. Dieser widersprüchliche Befund läßt sich damit erklären, daß die „freien“ Schwermetallionen – durch das erhöhte Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Angebot aus den NTA-Komplexen verdrängt – entweder hydrolysiert und in dieser Form verstärkt an die Feststoffe angelagert (Beispiele: Blei und Kupfer) oder als Chlorokomplexe in Lösung gehalten werden (besonders die negativ geladenen Spezies wie z. B. $CdCl_3^-$). Damit zeichnet sich ab, daß ein erhöhter Einsatz von NTA in Ästuarien zusätzlich zu den Salzeffekten mobilisierend auf kritische Metalle wie Cadmium wirken kann.

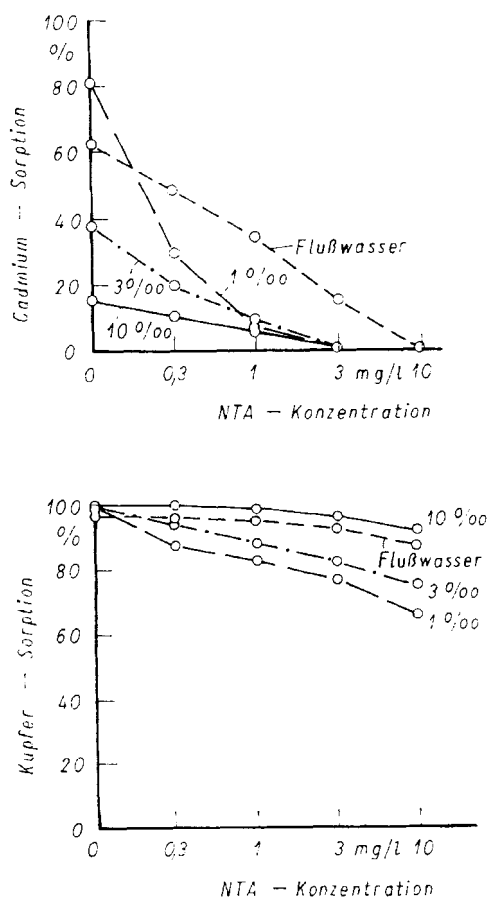


Abb. 4. Wirkung unterschiedlicher Salinitäten und NTA-Konzentrationen auf die Sorption von Cadmium und Kupfer an Algenzellwänden (FÖRSTNER et al. 1984 b)

Fig. 4. Effects of different salinities and NTA-concentrations on the sorption of cadmium and copper on cell walls of algae (FÖRSTNER et al. 1984 b)

Metallfreisetzung durch pH-Senkung

Die nachhaltigsten Effekte auf die Freisetzung von Schwermetallen sind derzeit durch die großräumigen pH-Absenkungen (saure Niederschläge) in Gebieten mit geringer Pufferkapazität der Böden festzustellen. Die hohen Metallgehalte „saurer“ Seen resultieren aus (1) der direkten atmosphärischen Deposition, (2) Auslaugung im Einzugsgebiet, (3) Eintrag mit dem Grundwasser, sowie (4) der Freisetzung aus den Gewässersedimenten. Die Untersuchung von Sedimentkernen unter Einsatz phasendifferenzierender Auslaugungsverfahren (s. u.) ermöglicht eine Erfassung der historischen und aktuellen Vorgänge der Metallremobilisierung aus den Feststoffen und unter günstigen Umständen eine Abschätzung der zukünftig zu erwartenden Entwicklungen (REUTHER).

Neben einer globalen bzw. überregionalen Versauerung von Böden, die durch den verstärkten Eintrag von Säure aus der Atmosphäre ausgelöst wird, können in den Sedimenten die pH-Werte auch durch eine Oxidation sulfidischer Komponenten gesenkt werden. Zur Ermittlung der Pufferkapazität von Baggerschlämmen wurden u. a. „Titrationsversuche“ durchgeführt, deren Ergebnisse für zwei Beispiele wiedergegeben sind (Abb. 5): Aufgetragen sind die pH-Wert-Veränderungen einer 1 %igen Calciumkarbonatsuspension, einer 10 %igen Suspension von Schlick aus dem Hamburger Hafen, einer 10 %igen Neckarschlamm suspension sowie von reiner Schwefelsäure als Funktion der Säurekonzentration. Die Neckarschlamm-Kurve verläuft analog zur CaCO_3 -Kurve. Bis zu einer bestimmten Säurekonzentration (ca. 0,1 mol/l H_2SO_4) verändern sich die pH-Werte nur geringfügig; nachdem die Puffersubstanz verbraucht

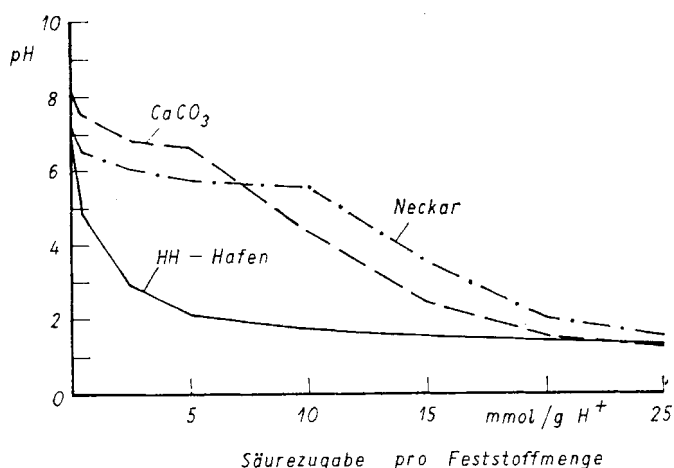


Abb. 5. Veränderung der pH-Werte von Feststoffsuspensionen (Carbonatprobe, Neckarschlamm, Hafenschlick von Hamburg) bei Zugabe von unterschiedlichen Schwefelsäure-Mengen (pH-Titration)

Fig. 5. Change of the pH-values of solid substance suspensions (carbonate sample, mud of the river Neckar, mud of the Hamburg harbour) on addition of different quantities of sulphuric acid (pH-titration)

ist, ergibt sich ein abrupter Kurvenabfall und der pH-Wert der Suspension nähert sich demjenigen reiner Schwefelsäure. Diese gleichartige Entwicklung läßt vermuten, daß für das Puffervermögen im Neckarschlamm hauptsächlich ein Faktor, der Gehalt an Calciumkarbonat, verantwortlich ist. Im Gegensatz dazu zeigen die pH-Werte im Hamburger Hafenschlick mit steigenden Säurekonzentrationen einen konstanten Abfall, da die Karbonatgehalte hier sehr gering sind.

Durch die pH-Absenkung, die durch die bakterielle Vermittlung stark beschleunigt wird (SINGER und STUMM nehmen eine Beschleunigung um den Faktor 10^6 gegenüber einem rein anorganischen Vorgang an), werden auch die Metalle teilweise mobilisiert. Offensichtlich sind es vor allem Bakterien der Species *Thiobacillus*, die nach einer Senkung des pH-Wertes im Hafenschlick von Hamburg von ca. 7,5 auf 4 ... 5 – z. B. durch Zugabe von schwefeliger Säure – eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 2 ... 3 bewirken. Dies hat auch dazu geführt, daß auf den Spülfeldern nach einigen Monaten der Nutzung der pH-Wert stark abgefallen ist, verbunden mit der entsprechend erhöhten Aufnahme von Schwermetallen in Nutzpflanzen (HERMS und TENT).

Die Frage war, ob man diesen Effekt der Metallmobilisierung auch für eine „chemische Entgiftung“ (MÜLLER und RIETHMAYER) würde einsetzen können (CALMANO): Die meisten Erfahrungen mit Auslaugungsverfahren liegen bisher bei der Säure-Extraktion von Klärschlämmen vor. Bei Untersuchungen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wurden die besten Resultate mit Salzsäure erzielt (KIFF et al.). Die Anwendung von Salzsäure auf Abwasserschlämme wurde hinsichtlich der pH-Werte, Feststoffgehalte und der Behandlungszeiten optimiert (WOZNIAK und HUANG). Schwefelsäure als Extraktionsmittel für Klärschlämme ist zwar generell wirksam und kann auch kostengünstig sein, doch ergeben sich Probleme bei der Lösung von Blei (OLIVER und CAREY; JENKINS et al.). Für die chemische Laugung von kontaminierten Baggerschlämmen wurde von MÜLLER und RIETHMAYER ein Verfahren vorgestellt, dessen Maximalkapazität bei vollkontinuierlichem Betrieb bei ca. 175 000 m³ liegen soll (für die relativ kalkreichen Schlämme des Neckars). Das durch Hydroxid- und Carbonatfällung gereinigte Wasser kann in den Vorfluter eingeleitet werden; aus 1 Tonne Gewässersediment erhält man rund 530 kg „entgifteten“ Schlamm und 42 kg Metallkonzentrat. Z. Z. wird der Bau einer Pilotanlage vorbereitet.

Die Tabelle 2 zeigt Ergebnisse zur Entgiftung von Baggerschlamm aus dem Hamburger Hafen mit Hilfe eines kombinierten Verfahrens von chemischer und bakterieller Laugung (CALMANO et al. 1983; CALMANO 1984). Im Vergleich zur Laugungsmethode mit Schwefeldioxid werden in der Kombination mit Bakterien (*Thiobacillus thiooxidans* und *Th. ferrooxidans* sind in dem anoxischen Sediment „natürlich“ enthalten) die Kupferanteile wesentlich stärker mobilisiert, während die freigesetzten Bleianteile

Tabelle 2. Mit Schwefeldioxid und bakterieller Laugung aus Elbe-Schlick extrahierbare Metallanteile in ‰ (CALMANO 1984)

Table 2. Per-cent metal components which are extractable from Elbe mud with sulphur dioxide and bacterial leaching (CALMANO 1984)

	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Mn	Fe
Schwefeldioxid	98	54	91	38	44	68	88	37
Bakterielle Laugung	99	18	95	84	45	66	91	37

deutlich geringer sind. Generell werden zwar hohe Prozentanteile an Cadmium freigesetzt, doch gibt es andere Beispiele, Chrom und Blei vor allem, die auch nach dieser Behandlung noch über den Richtwerten liegen, nach denen z. B. eine landwirtschaftliche Nutzung dieser Schlämme in der Bundesrepublik Deutschland möglich wäre. (Im übrigen wurde die Frage der organischen Schadstoffe nicht berücksichtigt.)

Metallremobilisierung durch Redoxveränderungen

Für das Verhalten von Schwermetallen nach der Ablagerung spielen Redoxveränderungen im Sediment eine besonders wichtige Rolle. Dies gilt vor allem für die Oxidation anaerober Schlämme, bei der für eine Reihe potentiell toxischer Metalle eine Remobilisierung erfolgt.

Die kombinierte Wirkung von pH-Senkung und Eh-Erhöhung auf die Mobilität von Schwermetallen ist zuerst von GAMBRELL et al. (1977) an Sedimenten des Mississippi untersucht worden. Nachdem Schwermetallisotope zudosiert wurden und die entsprechenden pH-/Eh-Bedingungen eingestellt waren, erfolgte eine Behandlung mit verschiedenen Auslaugungsmitteln. Bei der mildesten Behandlungsmethode, dem Kationenaustausch, ergab sich für das Beispiel des Cd-109-Isotops eine Erhöhung der Mobilität mit zunehmenden Oxidationspotentialen, insbesondere bei gleichzeitig verringerten pH-Werten. Es wurde bereits bei diesen Ergebnissen festgestellt, daß der Übergang von reduzierenden, neutral bis schwach alkalischen Verhältnissen in ein saures, oxidiertes Milieu zu einer nachhaltigen Remobilisierung von Schwermetallen führen könnte.

Solche Bedingungen waren vor allem bei der Landdeponie von anaeroben Bagger-schlämmen zu erwarten, und dort in erster Linie bei einer flächenhaften Aufspülung. Die Untersuchungen, die 1978 von HOEPEL et al. publiziert wurden, vergleichen die Feststoffphasen von Cadmium in den Spülfeldsuspensionen am Zufluß und am Abfluß (Tab. 3): Die Phasenauftrennung erfolgte durch eine Auslaugungsfolge, die mit 1 mol/l Ammoniumacetat beginnt (Kationenaustausch), gefolgt von einer Behandlung mit 1 mol/l Essigsäure (Carbonatphasen) und Hydroxylaminhydrochlorid (leicht reduzierbare Phasen). In den Residualfraktionen sind neben den silikatischen Phasen auch die schwerer reduzierbaren Phasen und die organisch/sulfidischen Komponenten enthalten. Im Falle des Cadmium scheinen die letztgenannten Phasen vorzugsweise in Carbonate umgewandelt zu werden (Tab. 3). Dieser Mobilisierungseffekt zeigt sich auch in der Erhöhung der gelösten Metallgehalte in den Abflußwässern.

Tabelle 3. Prozentuale Veränderung der Cadmium-Bindungsformen einer Bag-gerschlammsuspension im Spülfeldbetrieb (nach HOEPEL et al. 1978)

Table 3. Per-cent change of the kinds of cadmium bond of a suspension of dred-ged mud in the rinsing field operation (acc. to HOEPEL et al. 1978)

Feststoff-Fraktion	Extraktionsmittel	Zufluß	Abfluß
Kationenaustausch	Ammonium-Acetat	21,0	18,0
Karbonatfraktion	1 mol/l Essigsäure	21,4	56,7
Leicht reduzierbar	0,1 mol/l Hydroxylamin- HCl in 0,01 mol/l HNO ₃	9,2	11,8
übrige Phasen	Gesamtaufschluß	49,3	13,5

In jüngster Zeit ist es gelungen, die sulfidischen Bindungsformen von stärker angereicherten Schwermetallen in anoxischen Sedimenten direkt – z. B. mit elektronenmikroskopischen Verfahren nachzuweisen (LEE und KITTRICK). In den meisten Fällen scheint es weniger aufwendig zu sein, die Veränderungen der chemischen Formen von Schwermetallen – wie sie z. B. bei der Oxidation von Sedimentkomponenten auftreten – durch Auslaugungssequenzen abzuschätzen. In Tab. 4 ist eine modifizierte

Tabelle 4. Sechsstufige Extraktionssequenz zur Abschätzung der Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimentproben (TESSIER et al. 1979; SALOMONS und FÖRSTNER 1980; FÖRSTNER und CALMANO 1982).

Table 4. Six-stage sequence of extraction for estimating the kinds of bonds of heavy metals in sediment samples (TESSIER et al. 1979; SALOMONS and FÖRSTNER 1980; FÖRSTNER and CALMANO 1982)

Extrahierte Sedimentfraktion	Extraktionslösung
(1) Austauschbare Kationen	1 mol/l Ammoniumacetat, pH 7, Feststoff: Lösung = 1 : 20
(2) Karbonatische Assoziationen	1 mol/l Natriumacetat, pH 5
(3) Leicht reduzierbare Phasen (z. B. Manganoxide)	0,1 mol/l Hydroxylamin-HCl + 0,01 mol/l Salpetersäure, pH = 2, 1 : 100
(4) Mäßig reduzierbare Phasen (amorphe Fe-Oxidhydrate)	0,2 mol/l Ammoniumoxalat + 0,2 mol/l Oxalsäure, pH = 3, 1 : 100
(5) Organische Phasen + Sulfide	30 % Wasserstoffperoxid und Salpetersäure, pH 2, 85 °C extrahiert mit 1 mol/l NH ₄ OAc
(6) Residualfraktion	Behandlung mit konzentrierten Säuren (z. B. HF/HClO ₄)

sechsstufige Abfolge dargestellt, wie sie zunächst von TESSIER et al. vorgeschlagen wurde. Es erschien uns zweckmäßig, eine Auftrennung der leicht und mäßig reduzierbaren Anteile vorzunehmen, vor allem im Hinblick auf die Baggergutthematik (SALOMONS und FÖRSTNER). Wichtig ist für die Anwendung auf reduzierte Sedimente, daß die Extraktion sensibler Schritte unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt wird. Wir extrahieren und zentrifugieren die frischen Proben in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre mit entlüfteten Lösungsmitteln (KERSTEN und FÖRSTNER).

Obwohl die Charakterisierung der Bindungsformen von Spurenelementen durch sequentielle chemische Extraktion nach wie vor als relativ unspezifische Methode umstritten ist (FÖRSTNER und CALMANO), kann ein Vergleich der Bindungsformen in den anaeroben Originalproben und nach Oxydation interessant sein. In Abb. 6 sind die Ergebnisse einer Serie von Laborexperimenten dargestellt. Verglichen mit den Resultaten an der un-oxidierten Original-Probe (linke Säule) bewirkt eine Zufuhr von Sauerstoff zunächst einen Übergang der stabilen Sulfidbindung in leicht reduzierbare Cd-Bindungsformen, und bei der weiteren Behandlung entstehen karbonatische und kationenaustauschbare Phasen. Das bedeutet insgesamt eine Schwächung der Feststoffbindung. Eine Senkung des pH-Wertes, aber auch ein erhöhter Eintrag organischer Komplexbildner oder eine Zunahme des Salzgehaltes bewirkt dann eine verstärkte Freisetzung der Metalle aus dem Sediment.

Abb. 6. Bindungsformen von Cadmium in anoxischem Hafenschlick (A) vor bzw. nach Probenbehandlung (B: 1-stündige Belüftung in Suspension, C: Gefriertrocknung, D: Ofentrocknung bei 60 °C). Gesamtgehalt 31,8 ppm Cadmium

Fig. 6. Kinds of bond of cadmium in anoxic harbour mud (A) before and after treatment of samples (B: aeration in suspension for 1 hour, C: freeze drying, D: oven drying at 60 °C). Total content 31.8 ppm cadmium

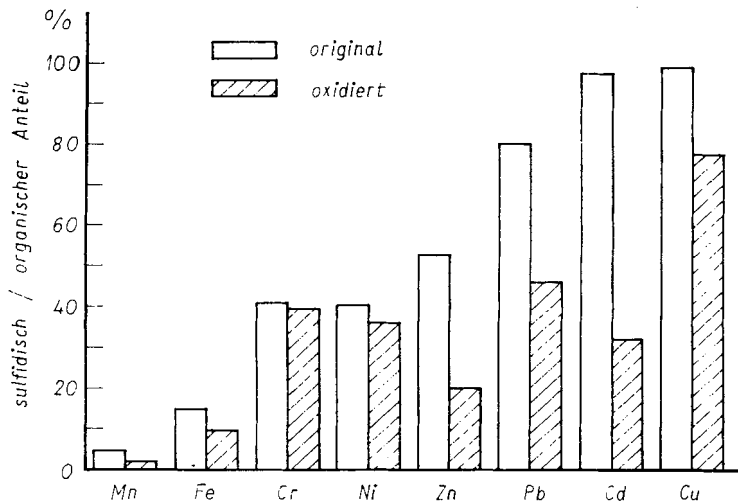
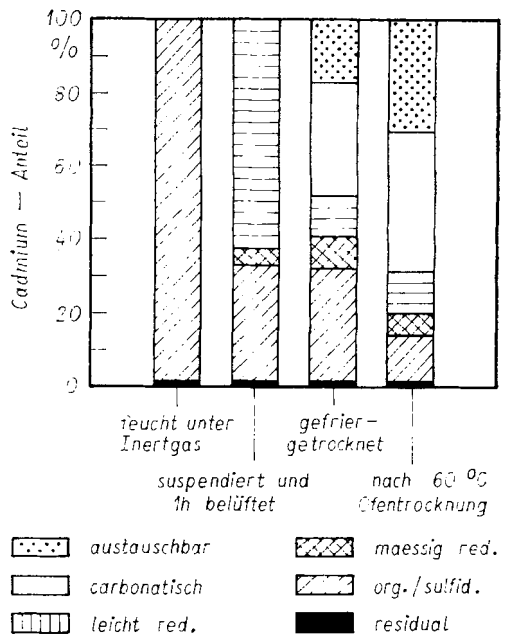


Abb. 7. Veränderung der sulfidisch/organischen Fraktion von verschiedenen Schwermetall-Beispielen in Hafenschlick (Elbe/Hamburg) bei 1-stündiger Belüftung in wässriger Suspension

Fig. 7. Change of the sulphidic/organic fraction of several examples of heavy metals in harbour mud (Elbe/Hamburg) during aeration in aqueous suspension for 1 hour

Die Veränderung der Anteile der organischen/sulfidischen Fraktion bei der Oxidation von anoxischen Schlämmen ist in Abb. 7 für verschiedene Metallbeispiele im Hafenschlick von Hamburg wiedergegeben. Die hohen oxidierbaren Anteile von Kupfer in der Originalprobe werden während einer 1-stündigen Belüftung nur zu ca. 20 %

in andere, labilere Phasen umgewandelt werden, und auch von den ca. 80 % oxidierbaren Blei-Anteilen dieser Schlickprobe sind weniger als die Hälfte bei einem solchen Schütteltest mit Wasser in andere Fraktionen übergegangen; insbesondere sind die reaktiven austauschbaren und carbonatischen Phasen nur untergeordnet vertreten. Ungeklärt ist noch die Zuordnung zu den sulfidischen oder organischen Phasen. Während aus geochemischen Gründen bei Cadmium eher eine sulfidische Bindung vorherrschen dürfte, ist für das Beispiel des Kupfers eine stärkere Assoziation mit den organischen Komponenten zu vermuten.

Ein Beispiel aus der Elbe-Mündung zeigt einige Auswirkungen von Oxidationsvorgängen auf die Mobilität von Schwermetallen unter natürlichen Gewässerbedingungen (Abb. 8): Im Bereich des Süßwasser-Wattes „Heuckenlock“ bei Hamburg, das durch

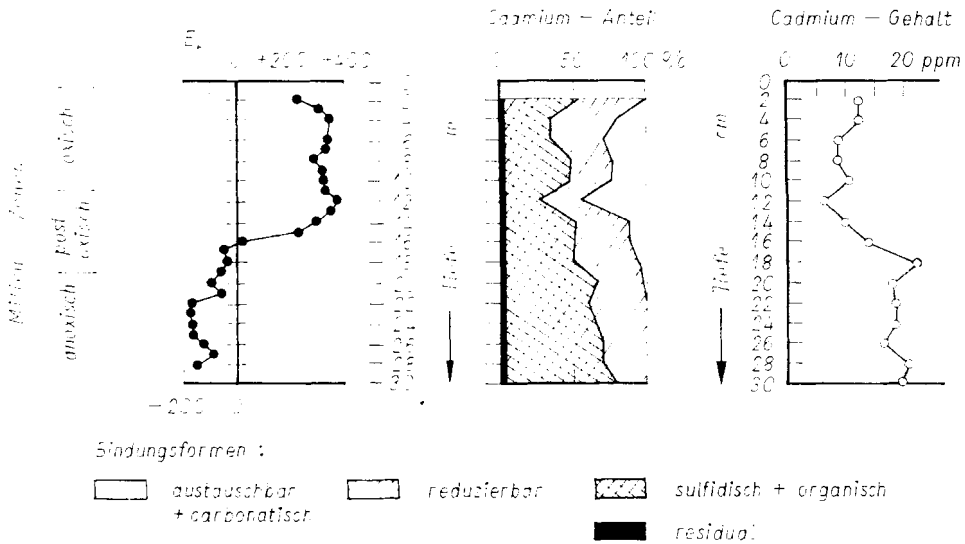


Abb. 8. Tiefenprofile der E_h -Werte, Cadmiumbindungsformen und Gesamt-Cadmiumgehalte in einem Sedimentkern aus dem Gezeiten-beeinflußten Heuckenlock-Gebiet bei Hamburg (nach KERSTEN und KERNER 1985)

Fig. 8. Depth profiles of the E_h -values, kinds of cadmium bond and total cadmium concentrations in a sediment core from the tide-influenced Heuckenlock area near Hamburg (acc. to KERSTEN and KERNER 1985)

die Gezeitenbewegung periodisch überflutet wird und anschließend wieder trockenfällt, wurde ein 30 cm langer Sedimentkern entnommen. Der Abschnitt unterhalb 20 cm Sedimenttiefe ist anoxisch, von 11 ... 20 cm postoxisch (nach der Definition von BERNER) und darüber folgt eine oxische Sedimentschicht. Die überwiegend organisch/sulfidisch gebundenen Cadmiumanteile im tieferen Sediment gehen im oxidierten Teil des Kerns zunehmend in karbonatische und austauschbare Bindungsformen über. Gleichzeitig findet hier eine deutliche Abnahme der Gesamtgehalte an Cadmium statt. Wir nehmen an, daß durch einen Vorgang des „oxidativen Pumpens“ – verursacht durch die Gezeitenbewegung – Cadmium aus den Sedimenten über die Porenlösungen in das Oberflächenwasser übergeführt wird (KERSTEN et al.). Möglicherweise ist dieser Effekt auch mitverantwortlich für die zunehmenden Gehalte an

gelöstem Cadmium im ästuaren Vermischungsbereich der Elbe (s. o.). Für die Freisetzung von Schwermetallen aus anoxischen Sedimenten bedarf es nicht des periodischen Trockenfallens, wie in diesem Beispiel. Vielmehr gibt es Erfahrungen, sowohl aus Felduntersuchungen als auch Experimenten, daß auch unter Wasserbedeckung diese Mechanismen wirksam sind:

- In der Meeresbucht von Corpus Christi lagen die Cadmiumgehalte im Winter stets höher als im Sommer (HOLMES et al.). Vermutlich ist dies auf eine Auflösung der im Sommer bei Stagnationsbedingungen ausgefällten Cadmiumsulfide zurückzuführen.
- Porenwasseranalysen in Flachwassersediment-Profilen des Puget-Sound-Ästuars zeigten in den ersten Zentimetern oberhalb des reduzierten, H_2S -haltigen Bereichs erheblich erhöhte Gehalte an gelöstem Kupfer, Nickel und Cadmium (EMERSON et al.).
- Bei Folientankexperimenten in der Narrangasett-Bucht geben die anoxischen Sedimente Schwermetalle an das überstehende Wasser ab (HUNT und SMITH). Eine Extrapolation ergibt, daß nach ca. 3 Jahren durch diesen Mechanismus, der wahrscheinlich eine Oxidation der organischen und sulfidischen Substanzen darstellt, der anthropogene Anteil an Cadmium wieder freigesetzt ist. Für die Remobilisierung von Kupfer und Blei werden ca. 40 Jahre bzw. 440 Jahre benötigt.
- Durch Tracer-Experimente konnte nachgewiesen werden (HINES et al.), daß die biologische Aktivität in den Oberflächensedimenten die Remobilisierung von Schwermetallen durch Eintrag von oxischem Wasser in die reduzierten, sulfidhaltigen Horizonte erhöht. Untersuchungen zur jahreszeitlichen Abhängigkeit der Porenwasserkonzentrationen von Schwermetallen zeigen dann auch, daß in produktiven Ästuarsedimenten die gelösten Metallgehalte infolge Bioturbation im Frühjahr und Sommer höher sind als in den Wintermonaten.

Diese Ergebnisse bekräftigen den Hinweis von DAVEY, daß „der Eintrag von kontaminierten Sedimenten in ökologisch produktive, strömungsintensive, ufernahe und ästuarine Zonen unbedingt zu vermeiden ist“.

Folgerungen für die Behandlung von Baggergut

Die Resultate über die Mobilisierung von Schwermetallen bei der Oxidation von reduzierten Schlämmen bzw. bei den Wechselwirkungen mit Salinität und organischen Komplexbildnern führen zu der Feststellung, daß als Alternativen für eine Ablagerung von größeren Baggergut-Mengen nur noch die Landdeponie oder eine stabile Einlagerung unter permanent anoxischen Bedingungen, z. B. in einer küstennahen Untersedimentdeponie, in Frage kommen.

Stabilisierungsmaßnahmen für die Landdeponie von Baggergut

Die Deponie auf dem Festland besitzt die Vorteile einer Kontrollierbarkeit und Reparierbarkeit. Probleme ergeben sich aus der Gasbildung und durch Sickerwässer. Insbesondere führt die Oxidation von anoxischen Sedimenten rasch zu einer Umwandlung der Sulfide und damit zu einer nachhaltigen Remobilisierung der Schwermetallgehalte. Deshalb werden vom geochemischen Standpunkt aus Hochdeponien, in denen anfangs noch anoxische Bedingungen vorherrschen, durch langsame Austrocknung zunehmend instabiler (GAMBRELL et al. 1978).

Eine langfristige Sicherung der chemischen und mechanischen Stabilität dieser Schlämme – insbesondere solchen mit geringer Pufferkapazität – kann durch Zu-

schlagstoffe erreicht werden (BONZEL und NECK; Battelle Frankfurt; WIEDEMANN). Dazu wurden Experimente durchgeführt mit Kalkhydrat, Kalkstein, Zement und Flugasche in verschiedenen Mischungsverhältnissen zum originalen Hafenschlick von Hamburg (CALMANO et al. 1986). Die Mischungen unterscheiden sich stark in ihren pH-Werten. Die Titrationskurven zweier Beispiele sind in Abb. 9 wiedergegeben: Bei

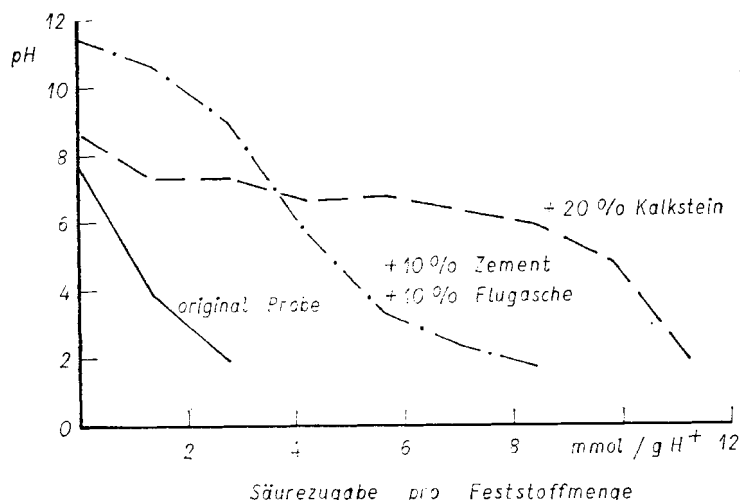


Abb. 9. Wirkung von Calciumcarbonat- und Zement/Flugaschen-Zusätzen auf die chemische Stabilisierung von feinkörnigen Hafensedimenten (Elbe/Hamburg), dargestellt an den Veränderungen der pH-Werte von Feststoffsuspensionen (CALMANO et al. 1986)

Fig. 9. Effects of additions of calcium carbonate and cement/fly ash on the chemical stabilization of fine-granular harbour sediments (Elbe/Hamburg), shown by the changes of the pH-values of solid substance suspensions (CALMANO et al. 1986)

einem hohen Anfangs-pH-Wert bei Zugabe von Zement oder Calciumhydroxid können sich lösliche Metallbasen bilden und Geruchsprobleme durch Ammoniak entstehen. Günstiger ist die Zugabe von Kalk – z. B. von Kreidekalk – mit dem über einen weiten Bereich des Säureeintrags pH-Werte um den Neutralpunkt gewährleistet werden können. Wie zu erwarten sind die Eluate in den Mischungen mit höheren pH-Werten (Kalkhydrat, Kalkhydrat/Zement, Zement/Flugasche) an einigen Schwermetallen angereichert. Dies gilt insbesondere für Kupfer und Nickel, von denen zwischen 10 und 20 % der Originalgehalte eluiert werden können.

Der Einfluß eines Säure-Eintrags auf die Metallfreisetzung aus den stabilisierten Proben ist in Tab. 5 für das Beispiel der Kalkstein-Addition dargestellt:

In der Originalprobe werden durch die Ansäuerung auf pH 3 sehr hohe Anteile an Cadmium (60 %), Zink (56 %) und Nickel (38 % der Ausgangskonzentrationen) freigesetzt. Eine gleiche Säurezugabe zu der stabilisierten Probe bewirkt nur noch bei Nickel eine signifikante Freisetzung, die jedoch bei dem geringen anthropogenen Anteil dieses Metalls nicht sehr relevant erscheint. Wesentlich stärker ins Gewicht fällt die

Zunahme der Arsen-Mobilisierung, die eine der Problem-Substanzen in Deponie-Materialien darstellt. Eine wesentliche Erhöhung der Arsenkonzentration in Spülfeldsohlwässern wurde bereits beobachtet (GRÖNGRÖFT et al.).

Tabelle 5. Mobilisierung von Metallen (in Prozent der Anteile in der Originalprobe) bei Säurezugabe zu originalen und mit 20 Prozent Kalk verfestigten Hafenschlickproben

Table 5. Mobilization of metals (as percentage of shares in the original sample) on addition of acid to harbour mud samples which were original and solidified with 20 per cent lime

	Original-Probe		+ 20 ‰ Kalkstein	
	pH 5	pH 3	pH 6,8	pH 5,9
Arsen	2,1	12,2	7,6	25,9
Cadmium	7,4	62,5	—	0,4
Kupfer	0,2	3,8	0,1	0,1
Nickel	10,7	37,6	1,8	5,2
Blei	0,1	0,3	0,1	0,1
Zink	13,4	56,2	0,3	2,0

Untersediment-Deponie im marinen Küstenvorfeld

Aus geochemischer Sicht stellt die Ablagerung unter stabilen anoxischen Bedingungen die wirksamste Methode für die Beseitigung großer Mengen an reduzierten, schwermetallkontaminierten Schlämmen dar. Während sich unter oxischen Bedingungen vorwiegend Adsorptionsgleichgewichte – mit einem vom Gesamtgehalt unabhängigen Verhältnis der Lösungs- und Feststoffkonzentrationen – einstellen, hängt die Einbindung von Metallen in neugebildete Mineralphasen nur von deren Löslichkeit ab (SALOMONS 1985), und diese ist insbesondere bei Sulfiden im anoxischen Milieu sehr gering. Mit Ausnahme von Chrom und Mangan wird der Chemismus von Spurenmetallen unter marinen anoxischen Bedingungen durch die Fällung von Metallsulfiden kontrolliert (FAISST).

Eine Einlagerung von Klärschlamm in flache Seen oder in künstliche Absetzbecken wurde zuerst in einer kanadischen Publikation vorgeschlagen (JACKSON); der Zusatz von Sulfat sollte die Bildung von Sulfidionen durch mikrobielle Reduktion anregen. Das marine Milieu bringt diese Voraussetzungen bereits mit (im Süßwassermilieu ist bei vielen Schwermetallen eher eine Mobilisierung durch Komplexbildung mit organischen Substanzen zu erwarten). Vor allem für quecksilberreiche Sedimente, wie sie im Hamburger Hafen vorkommen, ist ein typisch mariner Prozeß von Bedeutung: Monomethylquecksilber, eine der giftigsten Verbindungen im Gewässer, wird durch eine Disproportionierungsreaktion im anoxischen sulfidischen Milieu in leichtflüchtiges Dimethylquecksilber und sehr schwerlösliches Quecksilbersulfid umgewandelt (CRAIG und MORETON; BERMAN und BARTHA). Nach neuesten Befunden hinsichtlich des Abbaus hochtoxischer chlorierter Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chlorphenole und PCB's sind signifikante Abbauraten nur im anoxischen Milieu zu erwarten (SAHM et al.).

In Umsetzung dieser Erkenntnisse wird sowohl in den Niederlanden als auch in

den USA als Problemlösung für große Baggerschlamm-Mengen die kontrollierte Deposition in Vertiefungen auf dem Meeresboden mit einer anschließenden Abdeckung aus inertem Material geplant bzw. bereits durchgeführt. Diese Art der Ablagerung ist unter dem Begriff „Untersedimentdeponie“ bekannt geworden. Sie wurde erstmals 1979 für kontaminierte Sedimente aus dem Stamford Hafen in der zentralen Long Island Bucht durchgeführt und wissenschaftlich begleitet (MORTON). Auch die Auskiesungen im Hafen von New York scheinen für Abfallablagerungen mit anschließender Abdeckung gut geeignet zu sein (BOKUNIEWICZ). Bezüglich der Abdeckungen haben neuere Untersuchungen ergeben, daß eine Sandauflage von 50 cm Stärke völlig ausreicht, um z. B. PCB-Komponenten am Entweichen in die Wassersäule zu hindern (BRANNON et al.). Noch günstiger erscheinen sog. „oxische Barrieren“ mit höheren Gehalten an Eisenoxidhydraten, die neben einem Austritt von Schwermetallen auch ein Entweichen von Phosphat und Ammonium durch Adsorption bzw. natürliche Denitrifizierungsprozesse unterbinden (SALOMONS und BACCINI).

In den Niederlanden ist der Bau einer künstlichen Halbinsel an der Küste vor Rotterdam geplant, die den Baggerschlamm aus dem dortigen Hafen auf ca. 15 Jahre hinaus aufnehmen soll. Im Rahmen dieses Genehmigungsverfahrens sind auch umfangreiche Untersuchungen zum Verhalten von Schadstoffen durchgeführt worden (Stadt Rotterdam/Rijkswaterstaat). Nach der Entscheidung für diese Alternative und der Bereitstellung der entsprechenden Technologie werden die Pläne für eine solche Deponie für feinkörniges, kontaminiertes Baggergut im norddeutschen Küstenvorfeld weiter in der Diskussion bleiben.

Literatur

- AHLF, W.: The River Elbe: Behaviour of Cd and Zn during estuarine mixing. *Environ. Technol. Letts.* **4** (1983), 405–410.
- BATTELLE-INSTITUT e. V. Frankfurt: Neue Technologien zur Behandlung von Baggerschlick – Durchführbarkeitsstudie Stufe I. Bericht BleV-R-64. 695-1, 1982, 184 (unveröffentlicht).
- BATELLE WASHINGTON Program Office: Sediment Quality Criteria Development Criteria Workshop, Nov. 28–30, 1984, to Criteria and Standards Division, U. S. Environmental Protection Agency, Febr. 28, 1985; 25 (unveröffentlicht).
- BENJAMIN, M. M., K. F. HAYES and J. O. LECKIE: Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and co-precipitation. *J. Water Pollut. Control Fed.* **54** (1982), 1472–1481.
- BERMAN, M., and R. BARTHA: Control of the methylation process in a mercury-polluted aquatic sediment. *Environ. Pollut. (Ser. B)* **11** (1986), 41–53.
- BERNER, R. A.: A new geochemical classification of sediment environment. *J. Sediment. Petrol.* **51** (1981), 359–365.
- BERNHARDT, H. (Hrsg.): NTA-Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat. Herausgegeben von der NTA-Koordinierungsgruppe im Hauptausschuß Phosphate und Wasser der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Sankt Augustin, Verlag Hans Richarz, 1984, 422.
- BOKUNIEWICZ, H. J.: Submarine borrow pits as containment sites for dredged sediment. In: D. R. KESTER, B. H. KETCHUM, I. W. DUELL, P. K. PARK (Eds.): *Dredged-Material Disposal in the Ocean (Wastes in the Ocean, Vol. 2)*. New York. John Wiley and Sons, 1983, 215–227.
- BONZEL, J., und U. NECK: Schlammentsorgung mit Zement. *Beton* **29** (1979), 396–398 u. 441–443.
- BRANNON, J. M., R. E. HOEPEL and D. GUNNISON: Efficiency of capping contaminated dredged

- material. Dredging and Dredged Material Disposal, Vol. 2. Proc. Conf. Dredging' 84, Clearwater Beach, Florida. New York, ASCE 1984, 664–673.
- BRÜMMER, G.: Ad- und Desorption oder Ausfällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmende Vorgänge im Boden. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges. **30** (1981), 7–18.
- Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz: Wird das Baggern an öffentlichen Gewässern zum Umweltproblem? – Ergebnisse bisheriger Untersuchungen der BfG zu den Problemen der Schadstoffbelastung von Sedimenten. Jahresbericht 1981, 1–38, Koblenz, 1982.
- CALMANO, W.: Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus Baggerschlick – Stand der Untersuchungen, offene Fragen, Probleme der Umsetzung, Fachseminar Baggergut, Strom- und Hafenbau, Hamburg 1984, 271–285.
- , W. AHLF and U. FÖRSTNER: Heavy metal removal from contaminated sludges with dissolved sulfur dioxide in combination with bacterial leaching, Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Heidelberg. Edinburgh, CEP Consultants, 1983, 952–955.
- , U. FÖRSTNER, M. KERSTEN and D. KRAUSE: Behaviour of dredged mud after stabilization with different additives. In: J. W. ASSINK and W. J. VAN DEN BRINK (Eds.): Contaminated Soil, First Int. TNO Conference on Contaminated Soil, Utrecht, 11.–15. Nov. 1985. Dordrecht/Niederlande, Martinus Nijhoff Publ., 1986, 737–746.
- CHRISTIANSEN, H., G. ÖHLMANN und L. TENT: Probleme im Zusammenhang mit dem Anfall von Baggergut im Hamburger Hafen. Wasserwirtschaft **72** (1982), 385–389.
- CRAIG, P. J., and P. A. MORETON: The role of sulphide in the formation of dimethyl mercury in river and estuary sediments. Mar. Pollut. Bull. **15** (1984), 406–408.
- DAVEY, E. W.: Trace metals in the oceans: Problem or not? In: Water Quality Criteria Research of the U. S. Environmental Protection Agency. U. S. EPA-600/3-76-079. Corvallis, Or. 1976, 13–22.
- DAVIS, J. A., and J. O. LECKIE: Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol. **12** (1978), 1309–1315.
- DE GROOT, A. J., et al.: Beseitigung von Flußschlamm in den Niederlanden. Recycling Congress (IRC), Berlin, 19.–21. April 1982, 438–443.
- DEHNAD, F., M. SALECKER und S. H. EBERLE: Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen von Oberflächengewässern durch Nitrilotriessigsäure. In: H. BERNHARDT (Hrsg.): NTA – Die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat. Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh. Sankt Augustin, Verlag Hans Richarz, 1984, 306–384.
- DIETZ, F.: Zur Frage der Remobilisierung von Schwermetallen durch Nitrilotriessigsäure. Korrespondenz Abwasser **29** (1982), 692–693.
- EMERSON, S., R. JAHNKE and D. HEGGIE: Sediment/water exchange in shallow water estuarine sediments. J. Mar. Res. **42** (1984), 709–730.
- FAISST, W. K.: Digested sludge: characterization and modelling for ocean disposal. Preprints 175th National Meeting American Chemical Society, Anaheim/Calif. Div. Environ. Chem. **18** (1978), 194–197.
- FÖRSTNER, U.: Mobilität von toxischen Metallen in Baggerschlamm. Fachseminar Baggergut, Strom- und Hafenbau, Hamburg 1984, 67–88.
- : An overview of scientific bases for developing remedial options. In: R. L. THOMAS (Ed.): Ecological Effects of In-Situ Sediment Contaminants. Proc. Int. Joint Comm./Nat. Oceanic and Atmospheric Administr. Workshop, Aberystwyth/Wales, August 1984. Hydrobiologia (1987, im Druck).
- , und W. CALMANO: Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. Vom Wasser **59** (1982), 83–92.
- , et al.: Einflußnahme von NTA auf die Wechselwirkungen im Gewässer mit Sedimenten, Schwebstoffen und dem Untergrund (Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung). In: H. BERNHARDT (Hrsg.): NTA – Die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat. Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh. Sankt Augustin, Verlag Hans Reicharz, 1984 a, 181–208.

- , W. AHLF, W. CALMANO und C. SELKHORN: Schwermetall/Feststoff-Wechselwirkungen in Ästuarergewässern: Sorptionsexperimente mit organischen Partikeln. *Vom Wasser* **63** (1984 b), 141–156.
- , W. CALMANO und J. SCHOER: Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen – aktuelle Fragen der Gewässergütepraxis an die Sedimentforschung. *Vom Wasser* **64** (1985), 1–16.
- GAMBRELL, R. P., R. A. KHALID and W. H. jr. PATRICK: Disposal alternatives for contaminated dredged material as a management tool to minimize environmental effects. U. S. Army Engineers Waterways Experiment Station, Tech. Rept. DS-78-8. Vicksburg/Miss., 1978.
- , R. A. KHALID, M. G. VERLOO and W. H. jr. PATRICK: Transformation of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxidation/reduction potential and pH. II.: Materials and methods/results and discussion. U. S. Army Corps Engineers. Dredged Material Research Program, Rept. D-77-4, Vicksburg/Miss., 1977, 309.
- GRÖNGRÖFT, A., B. MAASS und G. MIEHLICH: Grundwassergefährdung durch Hafenschlickspülfelder – Methodische Ansätze und erste Ergebnisse. Fachseminar Baggertgut, Strom- und Hafenbau, Hamburg 1984, 89–110.
- HERMS, U., und L. TENT: Schwermetallgehalte im Hafenschlick sowie in landwirtschaftlich genutzten Hafenschlamm-Spülfeldern im Raum Hamburg. *Geol. Jb. F* **12** (1982), 3–11.
- HINES, M. E., W. M. LYONS, P. B. ARMSTRONG, W. H. OREM, M. J. SPENCER and H. E. GAUDETTE: Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire. *Mar. Chem.* **15** (1984), 173–187.
- HOEPEL, R. E., T. E. MEYERS and R. M. ENGLER: Physical and chemical characterization of dredged material influents and effluents in confined land disposal areas. U. S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Techn. Rept. D-78-24. Vicksburg/Miss., 1978.
- HOLMES, C. W., E. A. SLADE and C. J. MCLERRAN: Migration and redistribution of zinc and cadmium in marine estuarine systems. *Environ. Sci. Technol.* **8** (1974), 255–259.
- HUNT, C. D., and D. L. SMITH: Remobilization of metals from polluted marine sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40** (1983), 132–142.
- JACKSON, T. A.: The biogeochemistry of heavy metals in polluted lakes and streams at Flin Flon, Canada, and a proposed method for limiting heavy-metal pollution of natural waters. *Environ. Geol.* **2** (1978), 173–189.
- JENKINS, R. L. et al.: Metals removal and recovery from municipal sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* **53** (1981), 25–31.
- JRB ASSOCIATES: Background and Review Document on the Development of Sediment Criteria. Sept. 30, 1984, für U. S. Environmental Protection Agency, Criteria and Standards Division, 32 S. (unveröffentlicht).
- KERSTEN, M., and U. FÖRSTNER: Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. IAWPRC/NERC Spec. Conf. Estuarine and Coastal Pollution: Detection, Research and Control. Plymouth, 16.–19. Juni 1985. *Water Sci. Technol.* **18** (1986), 121–130.
- , and M. KERNER: Transformations of heavy metals and plant nutrients in a tidal freshwater flat sediment of the Elbe estuary as affected by Eh and tidal cycle. *Proc. Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Athen, Sept. 1985. Edinburgh, CEP-Consultants 1985, 533–535.
- , U. FÖRSTNER and M. KERNER: Effect of tidal action on mineral/water reactions and chemical forms of metals in a sediment core from the Elbe River estuary. *American Chemical Society, Chicago-Meeting*, Sept. 1985, Div. Environ. Chem., Vol. **26** (1985), 414–417.
- KIFF, R. J., Y. H. CHEUNG and S. BROWN: Heavy metals removal from sewage sludges—factors governing detoxification process efficiency. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Heidelberg, Sept. 1983. Edinburgh. CEP Consultants 1983, 401–404.
- Klärschlammverordnung – AbfKlärV vom 25. Juni 1982, *Bundesgesetzblatt I*, (1982), 734.
- LEE, F. Y., and J. A. KITTRICK: Elements associated with the cadmium phase in a harbor sediment as determined with the electron beam microprobe. *J. Environ. Qual.* **13** (1984), 337–340.

- LION, L. W., R. S. ALTMAN and J. O. LECKIE: Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982), 660–666.
- MALLE, K.-G.: Der Rhein – Modell für den Gewässerschutz. *Spektrum der Wissenschaft*, August 1983, 22–32.
- : Metallgehalt und Schwebstoffgehalt im Rhein II. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* **18** (1985), 207 bis 209.
- MORTON, R. W.: "Capping" procedures as an alternative technique to isolate contaminated dredged material in the marine environment. In: *Dredge spoil disposal and PCB contamination: On Exploring the Various Aspects of Dumping of Dredged Spoil Material in the Ocean and the PCB Contamination Issue*. Anhörung vor dem Komitee für Handelsschifffahrt und Fischerei des Repräsentantenhauses, 96. Kongreß, 2. Sitzungsperiode, 14. März und 21. Mai 1980. U.S.G.P.O. Ser. 96-43, 623–652. Washington D. C., 1980.
- MÜLLER, G., und S. RIETHMAYER: Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung Schwermetallbelasteter Baggerschlämme. *Chemiker-Ztg.* **106** (1982), 289–292.
- OLIVER, B. G., and J. H. CAREY: Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Res.* **10** (1976), 1077–1081.
- PRAUSE, B., E. REHM and M. SCHULZ-BALDES: The Remobilization of Pb and Cd from Contaminated dredge spoil after dumping in the marine environment. *Environ. Technol. Letts.* **6** (1985), 261–266.
- REUTHER, R.: Anreicherung und Bindung von Schwermetallen in See-Sedimenten unter dem Einfluß saurer Niederschläge. Dissertation Universität Heidelberg 1983, 127.
- SAHM, H., M. BRUNNER and S. M. SCHOBERTH: Anaerobic degradation of halogenated aromatic compounds. *Microbial Ecol.* **12** (1986), 147–153.
- SALOMONS, W.: Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries. *Environ. Technol. Letts.* **1** (1980), 356–365.
- : Trace metals in the Rhine, their past and present (1920–1983) influence on aquatic and terrestrial ecosystems. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Heidelberg. Edinburgh, CEP-Consultants 1983, 764–771.
- : Sediments and water quality. *Environ. Technol. Letts.* **6** (1985), 315–326.
- , and P. BACCINI: Chemical speciation and metal transport in lakes. In: M. BERNHARD et al. (Hrsg.) *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*. Springer Verlag, 1986, 193–216.
- , and U. FÖRSTNER: Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Letts.* **1** (1980), 506–517.
- , and W. G. MOOK: Trace metal concentrations in estuarine sediments: Mobilization, mixing or precipitation. *Neth. J. Sea Res.* **11** (1977), 199–209.
- SCHLEICHERT, U.: Schwermetallgehalte der Schwebstoffe des Rheins bei Koblenz im Jahresablauf. *Dtsch. Gewässerkundl. Mitt.* **19** (1975), 150–157.
- SCHOER, J., and U. FÖRSTNER: Chemical forms of artificial radionuclides and their stable counterparts in sediments. *Proc. Int. Conf. on Environmental Contamination*, London, 10.–13. Juli 1984. Edinburgh, CEP-Consultants 1984, 738–745.
- SINGER, P. C., and W. STUMM: Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* **167** (1970), 1171–1123.
- Stadt Rotterdam/Rijkswaterstaat: Grootschalige locatie voor de berging van baggerspecie uit het benedenriviereengebied. Projektbericht/Umweltverträglichkeitsstudie Okt. 1984, 334.
- TESSIER, A., P. G. C. CAMPBELL and M. BISSON: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51** (1979), 844–851.
- WIEDEMANN, H. U.: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden – Stand der Erkenntnisse und Anwendungsmöglichkeiten. Berlin, Erich Schmidt Verlag, 1982, 149.

- WOLLAST, R.: Methodology of research in micropollutants—heavy metals. *Water Sci. Technol.* **14** (1982), 107–125.
- WOZNIAK, D., and Y. C. HUANG: Variables affecting metal removal from sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* **54** (1982), 1574–1580.

Manuskripteingang: 6. 5. 1986.

Anschrift des verantwortlichen Verfassers:

Prof. Dr. U. Förstner, Techn. Universität Hamburg-Harburg, AB Umweltschutztechnik, Eißendorfer Str. 38, PF 90 14 03, D - 2100 Hamburg 90.