

GRUNDLAGEN DER ERFASSUNG, BEWERTUNG UND SANIERUNG SCHWERMETALLBELASTETER STANDORTE

**Wolfgang Calmano und Ulrich Förstner
Technische Universität Hamburg-Harburg
Eissendorfer Str. 40 2100 Hamburg 90**

1. EINLEITUNG

Die Altlastenproblematik ist seit Anfang der 80er Jahre aufgrund spektakulärer Schadensfälle und des sich mittlerweile abzeichnenden Umfangs zu einem der bedeutendsten umweltpolitischen Thema in den Industriestaaten geworden. In der Bundesrepublik Deutschland sind nach Angaben des Umweltbundesamtes etwa 150.000 Altlasten erfaßt, davon ca. 52.000 in den neuen Ländern (v. Lersner, 1992). Alleine in Hamburg ist die Zahl dieser Verdachtsflächen inzwischen auf ca. 2.000 (davon 140 sanierungsbedürftig) angewachsen.

Bei der Problematik schwermetallbelasteter Böden unterscheidet man zum einen die eher großräumigen Kontaminationen von landwirtschaftlichen Nutzflächen durch Einträge aus atmosphärischen Niederschlägen, Düngemitteln, Klärschlämmen usw. und zum anderen die lokalen Anreicherungen in Form von Altlasten oder Altstandorten, bei denen im allgemeinen die Gefährdung des Grundwassers im Vordergrund steht (Anonym, 1990). Mit diesen letztgenannten, häufig "hochbelasteten Böden" befaßt sich der vorliegende Beitrag.

Bei den technischen Maßnahmen im Bereich der schwach- bis mittelkontaminierten Böden liegt der Schwerpunkt auf Anstrengungen zur Verringerung der Schadstoffeinträge und bei Verfahren zur Verminderung des Schadstofftransfers vom Boden in Nutzpflanzen. Eine Abgrenzung zu den hochkontaminierten Böden aufgrund definierter Schadstoffkonzentrationen gibt es bislang nicht. Behandlungs- bzw. Sanierungstechniken von hochkontaminierten Böden lassen sich nur bedingt auf eine "Reinigung" normaler, d.h. schwach- bis mittelkontaminierter, Böden übertragen. Dieser Einsicht entsprechend stehen bislang Bestandsaufnahmen über die ökologische Bedeutung von Schadstoffeinträgen sowie deren Übergang in terrestrische Nahrungsketten im Vordergrund. Es wird immer deutlicher erkennbar, daß für eine "Sanierung" derartiger Bereiche nur ein Bodenaustausch bzw. eine Vermischung mit unbelastetem Oberboden in Frage kommt.

Schwermetalleinträge, die eine Bodensanierung notwendig machen, stammen in der Regel aus industriellen und gewerblichen Anlagen. Unter diesen sind vor allem metallverarbeitende Betriebe zu nennen. Härtesalze und Galvanikabfälle sowie staubförmige Abluftemissionen sind charakteristische Begleitkontaminanten dieser Produktionszweige (Selenka, 1986). Bei der Behandlung dieser Kontaminationen liegt es nahe, auf die Erfahrungen zurückzugreifen, die bei der industriellen Abfallbehandlung gewonnen wurden (z.B. Tucker & Carson, 1985; Hartinger, 1991).

Die Sanierung schwermetallbelasteter Standorte steckt noch in den Anfängen. Je nach Art und Ausmaß der Kontamination müssen Behandlungsmethoden neu entwickelt und der jeweiligen Situation angepaßt werden. Voraussetzung für die Entwicklung wirksamer Verfahren sind - neben der Untersuchung der Verteilung der Schadstoffe auf unterschiedliche Korngrößen und der partikulären Bindungsformen der Metalle - umfassende Kenntnisse der chemischen Reaktionsmechanismen und Wechselwirkungen von Schwermetallen in Böden sowie der ökologischen Zusammenhänge. Ohne diese Grundlagen sind Verbesserungen bereits existierender Verfahren und die Entwicklung neuer Methoden nicht möglich.

2. GRUNDWASSERVERSCHMUTZUNG DURCH SCHWERMETALL-BELASTETE BÖDEN

Bei der Sanierung schwermetallbelasteter Standorte hat der Schutz des Grundwassers höchste Priorität. Die Bibliothek des U.S. Kongresses hat Anfang der 80er Jahre eine Übersicht über die Verluste an Grundwasserbrunnen über einen 30-jährigen Zeitraum gegeben (Anonym, 1980). In etwa der Hälfte der Beispiele führten überhöhte Gehalte an organischen Chemikalien, vorrangig Trichlorethen, zur Aufgabe von Brunnen. Auch die Einträge von Pestiziden waren eine wichtige Ursache für solche Verluste. Von den etwa 1400 Fällen von Brunnenschließungen sind etwa 40% auf erhöhte Konzentrationen an Metallen zurückzuführen, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

Bei einer ersten Bestandsaufnahme von Bodenverschmutzungen in den Niederlanden (De Kreuk, 1986) wurden in 120 Fällen die Einträge von Lösungsmitteln als die Hauptursache angesehen, in 150 Beispielen Öl und Ölprodukte, in 70 Fällen, vor allem bei Gaswerken, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Teersubstanzen und in 40 Standorten Biozide, meist von Hexachlorcyclohexan abgeleitet. In etwa 200 Fällen waren stark erhöhte Schwermetallkonzentrationen für eine Einstufung als "kontaminierter Boden" verantwortlich.

Verlust von Grundwasserbrunnen in 30 Jahren

(U.S. Library of Congress; Anonym, 1980)

Metallverschmutzung	619	Brunnen
Organische Chemikalien	242	"
(davon Trichlorethen 170Br.)		
Pestizideinträge	201	"
Industrieflächen	185	"
Hausmülldeponien	64	"
Chloride und Nitrate	26/23	"

Langjährige Erfahrungen zur Metallproblematik gibt es von den U.S.-amerikanischen Superfund Sites (National Priority Sites) (Wilmoth et al. 1991). Die Liste der amerikanischen Umweltbehörde EPA umfaßt gegenwärtig nahezu 1.000 Standorte mit eindeutigen Gefahrenpotential. Ungefähr 40% der Standorte weisen Metallprobleme auf. In den meisten Fällen sind diese Metallanreicherungen mit dem Auftreten organischer Schadstoffe verknüpft, aber eine größere Zahl ist nur mit Metallen kontaminiert. Die meisten dieser Standorte enthalten zwei und mehr kritische Metalle; nur in 30% dieser Fälle basiert die Einstufung als "Priority Site" auf einem einzigen Metall. Obwohl viele der NPL-Standorte lediglich ein Schwermetallproblem nennen, werden häufig die Metalle spezifiziert. Die am häufigsten zitierten Metalle sind Blei, Chrom, Arsen und Cadmium, die jeweils in mehr als 50 Standorten als Problemstoffe genannt wurden. Kupfer, Zink, Quecksilber und Nickel wurden in mehr als 20 Standorten als Problemelemente bezeichnet.

Nur wenige Industrien bzw. Tätigkeiten sind für die Mehrzahl der NPL-Standorte mit Metallproblemen verantwortlich. Dies sind vor allem Galvanikbetriebe, Chemiefirmen, Bergbau und Verhüttung, Recyclingbetriebe für Batterien, Holzbehandlung, Aufbereitung von Öl und Lösungsmitteln, sowie die Aufbereitung von Kernbrennstoffen. Kommunale Abfalldeponien sind in mehr als 40% der Fälle als metallhaltige Altlasten eingestuft werden. Der Grund ist darin zu suchen, daß auf diese Deponien zumindest in der Vergangenheit häufig Chemieabfälle abgelagert wurden.

Insgesamt dürften vor allem die älteren Müllkippen, von denen es allein im Bereich der alten Bundesländer etwa 50.000 gibt, eine wesentliche Quelle für Metalle im Grundwasser darstellen. Das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes hat umfangreiche Untersuchungen über den Schadstoffaustrag aus Deponien durchgeführt (Armeth et al. 1989). Bei den Konzentrationsfaktoren für anorganische Komponenten, die den Quotienten aus den gemittelten Meßwerten in Grundwässern un-

Metallprobleme in "Superfund"-Standorten

(National Priorities List der U.S. EPA, 1986)

154 Siedlungsabfalldeponien	As, Pb, Cr, Cd, Ba, Zn, Mn, Ni
43 Metallbehandlung/Galvanik	Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Cd, Fe, As
35 Chemie/Pharmazie	Pb, Cr, Cd, Hg, As, Cu
28 Erzgewinnung/-aufbereitung	Pb, As, Cr, Cd, Cu, Zn, Fe, Ag
21 Batterie-Wiederverwertung	Pb, Cd, Ni, Cu, Zn
16 Öl-/Lösemittelaufarbeitung	Pb, Zn, Cr, As

terhalb und oberhalb der 33 untersuchten Deponien beschreiben, sind Bor und Ammonium mit $F = > 60$ besonders hoch angereichert. Arsen, das wie Bor ein Hinweis auf den hohen Anteil an Hausbrandaschen in den Abfällen der fünfziger und sechziger Jahre sein könnte, ist im Grundwasser-Abstrom etwa 35 mal höher konzentriert als Zuström zu den Deponien. Andere Metalle - Cadmium, Chrom, Blei als besonders kritische Beispiele - zeigen ebenfalls eine deutliche Zunahme mit Konzentrationsfaktoren zwischen 5 und 8.

In einer Modellstudie "Metaland" haben Baccini et al. (1992) u.a. die langfristigen Schwermetalleinträge aus Abfalldeponien nach dem Versagen der Basisabdichtungen - angenommen wurden 50 Jahre nach Anlage einer "Regeldeponie" - abgeschätzt. Aufgrund dieser Hochrechnung ist generell eine Zunahme der Gehalte von Cadmium und Zink im Grundwasser um jährlich 4 bis 5% zu erwarten. Obwohl dies im Vergleich zu einem etwa 50%igen Anstieg der gelösten Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte zunächst relativ wenig erscheint, könnte es wegen der sehr langen Zeiträume für die Metallemissionen dennoch zu kritischen Situationen im Grundwasser kommen.

Neben solchen Prognosen, die auf der Annahme kontinuierlicher Entwicklungen basieren, richtet sich der Blick der Wissenschaft auf mögliche Ereignisse in der fernerer Zukunft, die aus einer Prozeßkette mit diskontinuierlichen Reaktionen hervorgehen. Die chemischen Umsetzungen in einem zunächst als relativ harmlos eingeschätzten Abfallkörper, vor allem vermittelt durch den Abbau der reaktiven organischen Substanzen, können in eine Situation einmünden, bei der durch Sekundärreaktionen eine massive Freisetzung von Schadstoffen in das Grundwasser ausgelöst wird - eine "chemische Zeitbombe" wird gezündet (Stigliani, 1991). Nach den Erfahrungen mit der Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von sulfidischen Schlämmen hatten wir den Verdacht geäußert, daß beim Eindringen von sauerstoffhaltigen Niederschlagswässern in einen post-methanogenen Deponiekörper ein Prozeß einsetzt, bei dem sich durch eine Abfolge von Auflösungs- und Fällungsreaktionen eine Front erhöhter Metallkonzentrationen

langfristig auf das unterliegende Grundwasser hin bewegt (Förstner et al., 1989). Die experimentellen Untersuchungen von Peiffer (1989) zur Langzeitentwicklung von festen Abfallstoffen bestätigen die Möglichkeit solcher Freisetzungsprozesse von Metallen im post-methanogenen Stadium einer "Reaktordeponie".

3. BINDUNG, VERFÜGBARKEIT UND MOBILISIERUNG VON SCHWERMETALLEN

Die Herkunft bestimmt primär die physiko-chemische Form und damit auch die potentiellen biologisch und chemisch verursachten Veränderungen, denen die Metalle während des Transportes und der Ablagerung im Laufe der Zeit unterworfen werden. Die Mechanismen der Bindung von Schwermetallen in Böden unterscheiden sich nicht wesentlich von den Bindungsmechanismen bei aquatischen Feststoffen (Calmano, 1989). Der Unterschied zwischen den beiden Systemen liegt darin, daß Teile des Bodens nicht in ständigem Kontakt mit der Bodenlösung stehen, so daß sich teilweise temporäre Feststoff-/Lösungsgleichgewichte einstellen. Da Böden eine heterogene Zusammensetzung aus unterschiedlichen organischen und organomineralischen Substanzen, Tonmineralien, amorphen Eisen-, Aluminium- und Manganoxiden sowie anderen Feststoffkomponenten besitzen, gibt es eine Reihe von Bindungsmechanismen für Schwermetalle, die von der Zusammensetzung des Bodens, der Bodenreaktion und den Redoxverhältnissen abhängig sind. Die Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Schwermetallreaktionen in Böden (Brümmer, 1986).

Der Boden-pH-Wert besitzt einen direkten Einfluß auf die Verfügbarkeit von Metallen, indem er ihre Löslichkeit und Komplexbildungskapazität nachhaltig bestimmt. Je niedriger der pH-Wert, desto größer ist in der Regel die Mobilität. Eine Versauerung kann dann sogar schon zu Schädigungen durch erhöhte Schwermetallmobilität führen, wo die Bodenkonzentrationen noch im Bereich der natürlichen, geogenen Gehalte liegen. Abbildung 2 zeigt am Beispiel von Zink, wie die zulässige Gesamtkonzentration durch den Boden-pH-Wert als dominierender Faktor beeinflußt wird. Nimmt man an, daß 1 mg Zink pro Liter in der Bodenlösung bereits zu Ertragsminderungen bei empfindlichen Gemüsesorten führen kann, so stünde bei einem Boden-pH-Wert von 7 diese Lösungskonzentration im Gleichgewicht mit 1.200 mg Zink/kg in der Feststoffphase; bei pH 6 wäre das Gleichgewicht bei ca. 100 mg/kg im Boden - d.h. im Bereich der natürlichen Zinkkonzentrationen - erreicht, und bei pH 5 könnte bereits ein durch anthropogenen Zinkeintrag völlig unbelasteter Boden zu nachteiligen Effekten über eine erhöhte Aufnahme von Zink in Nutzpflanzen führen. Da sich Cadmium chemisch sehr ähnlich ver-

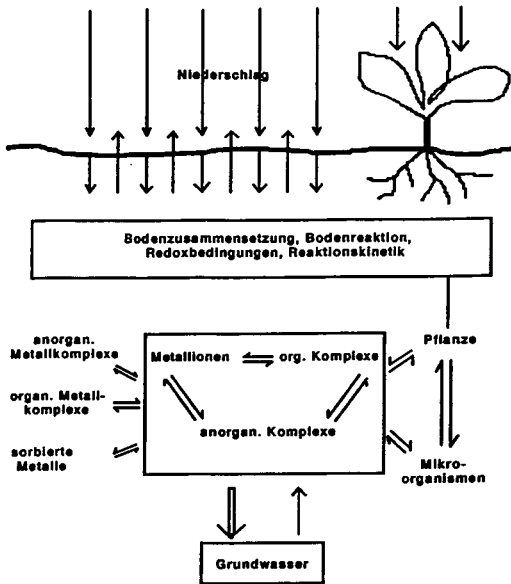


Abb. 1: Schematische Darstellung der Schwermetallreaktionen in Böden. Wechselwirkung zwischen festen Metallphasen (anorganische Metallverbindungen, organische Metallverbindungen (org. ML), sorbierte Metalle), gelöste Metallspezies (Ionen, organ. und anorgan. Komplexe), Metallaufnahme durch Pflanzen und Mikroorganismen und Metalltransfer von abgestorbenen Pflanzen und Mikroorganismen in die Bodenlösung (nach Brümmer, 1986)

hält, ist besonders bei diesem kritischen Schwermetall die Frage der Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit zu stellen.

Im Hinblick auf die Mobilität von Spurenmetallen im Sickerwasser von Altstandorten und Altdeponien werden die folgenden Reaktionsmöglichkeiten genannt (Förstner, 1988; Peiffer, 1989; Wienberg & Förstner, 1990):

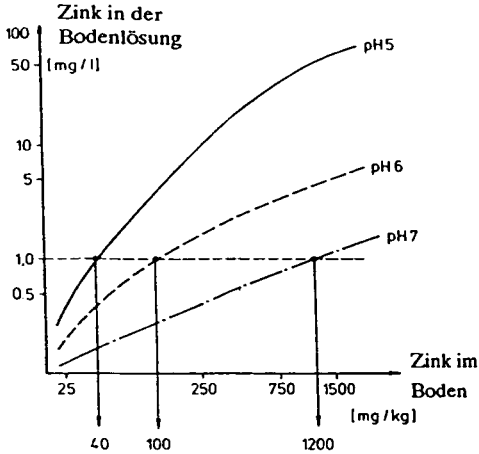


Abb. 2: Löslichkeit von Zink in Abhängigkeit vom Boden-pH-Wert und den Gesamtkonzentrationen im Feststoff (Herms & Brümmer, 1980)

- die Erhöhung der Löslichkeit durch organische Komplexbildner; Konkurrenz durch das hohe Angebot zweiwertiger Makrokationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) wirkt jedoch der Komplexbildung entgegen;
- die Erhöhung der Löslichkeit durch anorganische Komplexbildner;
- der Einfluß der Azidität, die vor allem bei der Hydrolyse komplexer organischer Substanz - Proteine, Fette, Kohlenhydrate - im Stadium der Deponieentwicklung ("azidogene Phase") entsteht;
- Adsorptions- und Desorptionsprozesse;
- Immobilisierung durch Fällungsreaktionen, insbesondere durch Sulfidfällung;
- Umwandlung von sulfidhaltigen Feststoffen durch langfristige oxidative Prozesse, vor allem in der Endphase der Entwicklung von Altdeponien.

Über die Wirkungen anorganischer und organischer Komplexbildner auf die Schwermetallmobilität liegen umfangreiche Erfahrungen aus der Wasser- und Bodenforschung vor (Salomons & Förstner, 1984; Scheffer & Schachtschabel, 1989), ebenso für die Adsorptionsprozesse an Gewässerfeststoffen (Stumm, 1987), so daß für diese Mechanismen nachfolgend nur noch eine Beschreibung ihrer Effekte unter den speziellen Randbedingungen in Altstandorte und -deponien erforderlich ist. Auch für die Fällungs- und Lösungsmechanismen von Sulfiden gibt es bereits Erkenntnisse, vor allem von in-situ Sedimenten (Förstner, 1989), Baggermaterialien (Calmano, 1989) und Minenabfällen

(Salomons & Förstner, 1988), die für die Interpretation von Freisetzungseffekten bei Metallen aus Böden von alten Industriestandorten herangezogen werden können.

In der Abbildung 3 sind die relativen Mobilitäten von Elementen bei verschiedenen pH- und Redoxbedingungen schematisch wiedergegeben (Förstner et al., 1989). Der Übergang von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen, der unter den Bedingungen von Altstandorten und -deponien meist mit einer Absenkung der pH-Werte verbunden ist, erhöht die Löslichkeit von Metallen wie Cadmium, Kupfer, Zink, Blei und Quecksilber. Auf der anderen Seite wird die Beweglichkeit von Eisen und Mangan verringert.

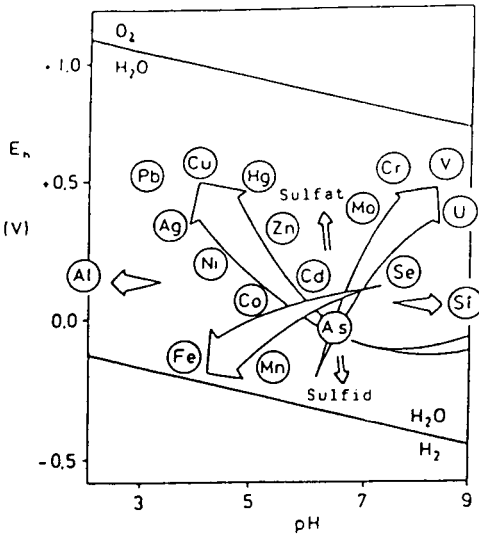


Abb. 3: Relative Mobilitäten von Elementen bei verschiedenen pH- und Redoxbedingungen (Förstner et al., 1989)

Dieses gegenläufige Verhalten wurde u.a. an Müllkomposten experimentell nachgewiesen (Herms & Brümmer, 1978), wobei für Cadmium bei pH 5 und $E_h +500$ mV Sickerwasserkonzentrationen bis 1 mg/L gemessen wurden, während Eisen die höchsten Lö-

sungsgehalte (600 mg/L) im sauer reduzierenden Bereich zeigte. Unter alkalischen Bedingungen, wie sie z.B. bei der Ablagerung von bestimmten Verbrennungsaschen auftreten, ist eine Zunahme der Mobilität von anionischen Elementspezies zu erwarten (Förstner, 1986). Arsen wird schon bei geringen E_h -pH-Veränderungen mobilisiert und ist meist das erste Spurenelement, das im Verlauf der Deponieentwicklung im Sickerwasser angereichert ist (Blakey, 1984).

Die Sorptionskinetik gelöster Metallspezies an den einzelnen Feststoffkomponenten ist sehr unterschiedlich; u.a. wird auch eine langfristige Diffusion in das feste Substrat vermutet (Brümmer et al., 1988). Vor allem in Systemen, die organische Substanzen in höheren Konzentrationen enthalten, wird eine deutlich verringerte Reversibilität der Adsorption beobachtet (Lion et al., 1982). Diese komplexen Effekte können in Modellen nur schwer erfaßt werden; bereits in Systemen mit relativ niedrigen Partikelkonzentrationen, z.B. in Gewässern, können die Verteilungskoeffizienten von Spurenmetallen zwischen gelösten und festen Phasen um das 10- bis 1000-fache in beide Richtungen schwanken, und für viele terrestrische Systeme scheint eine Abschätzung der K_D -Faktoren von Metallen über Rechenmodelle derzeit unrealistisch zu sein (Honeyman & Santschi, 1988).

Die vorausgegangenen Ausführungen lassen erwarten, daß die Vorgänge der Metallbindung und -mobilisierung unter den realen Bedingungen eines Altstandortes sehr kompliziert sind. Neben den bislang eher spärlichen theoretischen und experimentellen Erkenntnissen gibt es eine Vielzahl von praktischen Erfahrungen über das Auftreten von erhöhten Metallkonzentrationen in Deponiesickerwässern (Ehrig, 1983; Förstner et al., 1990); dazu zählen u.a. Beobachtungen zur zeitlichen und räumlichen Ausbreitung von typischen pH- und Redoxzuständen in den Sickerlösungen (Nicholson et al., 1983; Tauchnitz et al., 1983; Christensen et al., 1987). Es wird dabei immer deutlicher erkennbar, daß einige Prozesse, bei denen es hypothetisch zur Freisetzung von erhöhten Metallkonzentrationen kommen kann, sehr langfristig angelegt sind.

4. GEOCHEMISCHE KONZEPTE FÜR SCHWERMETALLBELASTETE STANDORTE

Schwermetallkontaminationen im Boden stellen Langzeitprobleme dar, die nicht nur für die eigentliche "Sanierung", sondern bereits bei der Erfassung und Bewertung einen angemessenen, "geochemischen" Ingenieuransatz erforderlich machen (Förstner, 1992).

Drei Konzepte bilden die Grundlage der Sanierungsstrategien von schwermetallbelasteten Standorten:

(1) Das *Mobilitätskonzept* (Andreae et al., 1984) beschreibt die beschleunigenden und retardierenden Faktoren bei der Ausbreitung von Schwermetallen im Untergrund. Wirksam sind physikalische Prozesse wie die Sedimentation und Filtration (retardierend), biologische Mechanismen wie die Biomethylation (beschleunigend) und insbesondere chemische Prozesse wie Komplexierung, Adsorption/Desorption und Fällung/Auflösung. Bei der Abschätzung der Langzeiteffekte kommt den Fällungs- und Lösungsprozessen besondere Bedeutung zu, weil zum einen lösungsvermittelnde Einflüsse - z.B. die Oxidation von sulfidischen Schwermetallphasen - eine sprunghafte Steigerung der Freisetzungsraten bewirken können, weil aber auf der anderen Seite auch durch entsprechende Techniken langzeitstabile Phasen als geochemische Barrieren gegen potentielle Mobilisierungseffekte eingebaut werden können.

(2) Das Konzept der *kapazitätsbestimmenden Eigenschaften* (Stigliani, 1992) als Komponente des übergreifenden Konzepts der "*Chemischen Zeitbombe*" drückt einmal aus, daß die Aufnahmefähigkeit eines Feststoffs durch direkte Sättigung erschöpft werden kann, weist aber zum anderen vor allem auf die Möglichkeit hin, daß bestimmte Feststoffphasen, die als "Puffer" oder "Barrieren" wirken, durch äußere Einflüsse in ihrer Wirksamkeit reduziert werden können. Für viele Schwermetalle, die bei einer pH-Ab-senkung mobilisiert würden, ist insbesondere die Pufferkapazität von Carbonatmineralen eine wichtige Langzeitbarriere gegen eine großräumige Ausbreitung im Grundwasser. Eine Verstärkung der Barriere kann aber auch durch die Verringerung der Wasserdurchlässigkeit, z.B. mittels sekundärer Mineralbildungen in den Porenräumen, erzielt werden. Grundsätzlich ist die Stabilisierung eines Abfallkörpers im Mikrobereich einer großräumigen Abkapselung durch Dichtwände vorzuziehen (Wiles et al., 1988).

(3) Das "*Endlager*" (Anonym, 1986b; Baccini, 1989) war ein erster Ansatz für die Entwicklung und Überwachung von Hausmüll-Deponien auf konzeptioneller Basis, mit der Langzeitperspektive, daß keine weitere Behandlung von Emissionen in Luft und Wasser erforderlich sein sollte. Der "*Erdkrusten-Charakter*" (Boden, Gestein, Erz) der abzulagernden Stoffe wird nach diesem Konzept durch die Eliminierung reaktiver und reaktionsvermittelnder Komponenten, vor allem der organischen Substanzen, erreicht. Eine Erweiterung dieses Ansatzes, der eine Verbrennung als derzeit einzige praktikable Möglichkeit für die langfristig emissionssichere Konditionierung von häuslichen Abfällen voraussetzt, ist die Nachbehandlung der Reststoffe mit dem Ziel der Verwertung. Eine völlig andere Form eines "Endlagers" ist die bereits praktizierte Ablagerung von

Baggerschlämmen unter definierten geochemischen Bedingungen, z.B. in permanent anoxischen Senken, bei denen die Schwermetalle als nahezu unlösliche Sulfide eingebunden werden.

5. BEURTEILUNG DES GEFÄHRDUNGSPOTENTIALS

Bei der Beurteilung des Gefährdungspotentials durch Schwermetalle in kontaminierten Böden muß grundsätzlich zwischen dem Nutzpflanzen- und dem Grundwasserpfad unterschieden werden. Die Richt- und Grenzwerte für landwirtschaftlich genutzte Böden orientieren sich inzwischen verstärkt an der Pflanzenverfügbarkeit von Metallen. Beispiele sind die schweizerische Richtlinie für Schadstoffe in Böden (Anonym, 1986c), in der für einige Metalle die sogenannten "Richtwerte" auch als extrahierbare Anteile in 0.1 M Salpetersäure angegeben sind, und die novellierte Klärschlammverordnung (Anonym, 1992), die bei den Grenzwerten für Zink und Cadmium zwischen leichten und schwereren Böden differenziert.

Bei der Bewertung von schwermetallkontaminierten Altablagerungen und Industriestandorten - dieser Bereich wird hier behandelt - gilt als wichtigstes Auswahlkriterium bezüglich der Reihenfolge die Nachweishäufigkeit von Stoffen in kontaminiertem Grundwasser. Bei Altablagerungen sind wegen der Heterogenität der Zusammensetzung wesentlich mehr Untersuchungsergebnisse erforderlich als bei kontaminiertem Betriebsgeländen, für die manche Prioritätenkontaminanten bereits aus dem Produktionsverlauf abzuleiten sind (Kerndorff et al., 1988).

An dieser Stelle soll auf die spezifische Problematik von Grenz- und Richtwerten für *Schwermetallen* in kontaminierten Böden hingewiesen werden. Kerndorff et al. (1988) stellen fest: "Selbst wenn es Grenz-/Richtwerte analog zur TrinkwV/EG-Richtlinie gäbe - die streng genommen nur auf Trinkwasser am Abgabeort anwendbar sind - müßten die speziellen Bedingungen vor Ort der Kontamination bzw. ihre realen und potentiellen Verlagerungsmöglichkeiten bis in den Bereich der Nutzungssituation zusätzlich berücksichtigt werden. Komplizierend können noch mögliche zeitliche und örtliche Wechsel in den vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten hinzukommen. Hieraus folgt, daß es nicht sinnvoll erscheint, allgemein gültige Grenz-/Richtwerte für jede gefundene Kontaminante zu erarbeiten, da sie nur in den wenigsten Fällen zur Beurteilung spezieller Beeinträchtigungen von Nutzungssituationen an allen Orten im Abstrombereich geeignet sind".

Gerade an metallbelasteten Industriestandorten kommt es jedoch relativ häufig vor, daß nur wenige Metallkontaminanten, z.B. Blei, Antimon, Arsen, Quecksilber oder Chrom, auftreten. Hier kann es durchaus sinnvoll sein, das Erreichen eines Sanierungsziels von der Einhaltung von definierten Grenzwerten abhängig zu machen. Als Lösungsweg erscheint uns nach wie vor die weiter unten angeführte Vorgehensweise am geeignetsten, bei der über eine "Pool"-Betrachtung (aus sequentieller Laugung) und Berücksichtigung des Zeitfaktors auf die vorhandenen Wassergrenzwerte (Deponieklassenwerte basierend auf der Trinkwasserverordnung) Bezug genommen wird. Das wäre dann eine kompromißfähige Kombination des Einzelgutachtens mit einer standardisierten Bewertungskomponente, wie sie vom Sachverständigenrat in Kap. 3.3.2 Bewertungsfahren, Absätze 397, 398 und 399 beschrieben wird (Anonym, 1990).

Anhand eines formalisierten Bewertungs- und Einstufungsverfahrens werden Prioritäten für bekanntermaßen aufwendige Einzelstandorte gesetzt. Ein strikter Ansatz zur Bewertung metallkontaminierter Standorte müßte folgende Komponenten enthalten (Anonym, 1988b; Barkowski et al., 1987):

- Abschätzung des Schwermetallgehalte der Verdachtsfläche;
- Einschätzung auch des chemischen Umfeldes bei der Untersuchung zur Gefährdungsabschätzung;
- Ausbreitungsmöglichkeiten für die einzelnen Metalle in den Umweltmedien und quantitative Erfassung der Emissionspfade;
- Abschätzung des Verhaltens der jeweiligen Metallspezies und der sich daraus ergebenden Gefährdungsmöglichkeiten für den konkreten Fall und durch die jeweiligen Metalle bzw. deren Konzentrationen und Feststoffbindungsformen;
- Einschätzung der standörtlichen Gegebenheiten und Nutzungen sowie der daraus sich ergebende Gefährdungsmöglichkeiten für den Einzelfall.

Für die Prioritätensetzung ist die Anwendung einer gestuften chemischen Analytik vorteilhaft, bei der zunächst anhand weniger Parameter geprüft wird, ob überhaupt eine Beeinflussung von Wasser, Boden oder Luft vorliegt, und die bei positivem Befund in weiteren Schritten die Art der Kontamination genauer feststellt.

Neben chemischen Analysen im unmittelbaren Bereich der Verdachtsfläche und in den umgebenden Umweltmedien sind für die detaillierte Standortuntersuchung insbesondere geophysikalische und geologische Erkundungen erforderlich. Solche Untersuchungen geben Aussagen über die Emissionswege von Schwermetallen im Untergrund der Verdachtsfläche und den Aufbau des Standortumfeldes. Von besonderem Interesse sind In-

Methoden der geologischen Standortuntersuchung

(Eggers et al., 1989)

Auswertung von Archivmaterial für die Barriere Untergrund:

(Geologische Karten und Literatur, Schichtenverzeichnisse älterer Bohrungen, Unterlagen zur wasserwirtschaftlichen Situation, Luftbildaufnahmen)

Geländearbeiten:

- Detailkartierung
- Aufnahme geologischer Profile
- Bohrungen (Erfassung geologischer Parameter wie "altersmäßige Einstufung", "Gesteinsbildung und Mächtigkeit", "Untergrundstruktur, z.B. Klüfte und Störungen")
- Bau von Grundwasserbeobachtungsbrunnen ("Grundwasserstand", "Fließrichtung und -geschwindigkeit", "Proben für Analysen")
- Pumpversuche (Bestimmung der Durchlässigkeit - k_f -Werte)
- Geophysikalische Feldmethoden ("Geomagnetik", "Gravimetrie", "seismische Methoden", "geoelektrische Verfahren")
- Bohrlochgeophysik

Laborarbeiten:

- Korngrößenanalyse (Sand-/Silt-/Tonanteile, auch für eine evtl. notwendige bautechnische Barriere in der Sanierungsphase)
- Röntgenanalyse (Tonmineralbestimmung, besonders im Hinblick auf quellfähige Anteile)
- Dünnschliffanalyse (Gefüge, Struktur, Porosität, Hohlräume, Risse, Klüfte, diagenetische Veränderungen, Mineralbestand)
- REM-Aufnahmen (Gefüge, Struktur, Porosität)
- Mikropaläontologie (Hinweise auf Wasserwegsamkeiten, Anlösungserscheinungen an Mikrofossilien)
- Geochemische Parameter ("Carbonatgehalt", "organische Substanz", "Austauschkapazität", "Pufferkapazität", "pH-Wert")
- Gefügeparameter ("Wassergehalt", "Wasseraufnahmefähigkeit", "Plastizität (DIN 18196)", "Permeabilität", "Porosität")
- Hydrochemische Parameter des Grundwassers, z.T. in-situ-Ermittlungen von:
 - pH-Wert
 - Redoxpotential
 - Sauerstoffgehalt
 - Säure- und Basenkapazität
 - CO_2 -Bestimmung
 - Schwermetalle und andere Kationen
 - Mikrobiologie zur Erfassung des mikrobiell gesteuerten Stoffumsatzes
 - Prüfung der Möglichkeiten der Grundwasseraufbereitung in der Sanierungsphase

Kontrollmaßnahmen: (kontinuierliche Beprobung und Messung)

formationen über die hydrogeologischen Parameter "Durchlässigkeit", "Grundwasserfließrichtung" und "Grundwasserfließgeschwindigkeit" (Barkowski et al., 1987). In der Auflistung sind die Arbeitsmethoden zur geologischen Standortbewertung zusammengestellt (Eggers et al., 1989). Dabei ist festzuhalten, daß der Einsatz unterschiedlicher Verfahren in Form einer Methodenkombination die Sicherheit der Untersuchungsergebnisse erhöht.

Die Daten, die mit Hilfe dieser geologischen und hydrogeologischen Methoden gewonnen wurden, sind Grundlagen für die Aufstellung von *Handlungswerten*, nach denen entschieden wird, ob ein Schwermetallkontaminierter Standort als gefährdend und damit sanierungsbedürftig oder als "nur" potentiell gefährdend und damit zunächst überwachungsbedürftig einzustufen ist oder als "langfristig ungefährlich" eingestuft werden kann. Für diese Erfassung und Erstbewertung hat sich auch in Deutschland die sogenannte niederländischen Liste für die Bewertung von Bodenkontaminationen durchge-

A = Referenzkategorie; B = nähere Untersuchung; C = Sanierung						
	Boden [mg/kg TS]			Grundwasser [$\mu\text{g/l}$]		
	A	B	C	A	B	C
<i>Metalle</i>						
Arsen	15+0.4(L+H)	30	50	10	30	100
Barium	200	400	2000	50	100	500
Blei	50+L+H	150	600	15	50	200
Cadmium	0.4+0.07(L+3H)	5	20	1.5	2.5	10
Chrom	50+2L	250	800	1	50	200
Kobalt	20	50	300	20	50	200
Kupfer	15+0.6(L+H)	100	500	15	50	200
Molybdän	10	40	200	5	20	100
Nickel	10+L	100	500	15	50	200
Quecksilber	0.2+0.0017(2L+H)	2	10	0.05	0.5	2
Zink	50+1.5(2L+H)	500	3000	150	200	800
Zinn	20	50	300	10	30	150

L = Prozentanteil Ton (< 2 μm)

H = Prozentanteil anorganische Substanz im Boden

Tab. 1: Niederländische Liste für die Bewertung von schwermetallkontaminierten Böden (Anonym, 1988a)

setzt, die drei Belastungskategorien sowohl in den Boden- als auch in den Grundwasserproben unterscheidet (Tabelle 1). Über die konkreten Berechnungssysteme und Wichtungen wird in aber jedem Einzelfall zu urteilen sein.

Es kann nicht als ausreichend angesehen werden, die Bewertung des Gefährdungspotentials altlastverdächtiger Flächen allein auf den Vergleich analytischer Befunde mit Referenz-, Orientierungs-, Prüf- und Höchstwerten zu stützen. Vor allem bei der Betrachtung des Grundwassers ist eine Prognose über künftig zu erwartende Expositionen und Gefährdungen notwendig. Hierfür bedarf es der Berücksichtigung weiterer Faktoren, die sich aus den Standortverhältnissen und den Stoffeigenschaften, die das Mobilitätsverhalten bestimmen, ergeben (Anonym, 1990).

Bei der Umsetzung dieser Forderung gibt es derzeit zwei unterschiedliche Tendenzen. Die eine Richtung setzt auf eine weitergehende Standardisierung der Bewertungskriterien und Maßstäbe, der andere Ansatz bevorzugt die Einzelbegutachtung durch Sachverständige. Ein Beispiel für die erstgenannte Richtung ist das Konzept des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene am Bundesgesundheitsamt (Kerndorff et al., 1988) zur standardisierten Bewertung des Grundwassergefährdungspotentials von altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten. Das Bewertungskonzept gliedert sich in die beiden Teilbereiche "Stoffbewertung" und "Expositionsbewertung". Als maßgebliche Bewertungskriterien für die Stoffbewertung werden die "Toxizität", "Grundwassergängigkeit" und "Konzentration" angesehen, von denen Toxizität und Grundwassergängigkeit wiederum durch bestimmte Eigenschaften charakterisiert werden, letztgenannte durch die "Bio-" und "Geoakkumulierbarkeit".

Genau hier liegt die Schwachstelle dieses ansonsten wissenschaftlich gut fundierten Konzept-Vorschlags von Kerndorff und Kollegen. Während für eine wichtige Gruppe organischer Schadstoffe, nämlich die unpolaren chlorierten und polycyclischen Kohlenwasserstoffe, das Anreicherungsverhalten in geologischen und biologischen Matrices und damit die Mobilität dieser Substanzen durch relativ einfache Verteilungsfunktionen beschrieben werden kann, wird die Ausbreitung von Schwermetallen, deren Einzelbeispiele in ihrem Umweltverhalten sehr unterschiedlich sind, im Boden durch eine Vielzahl von Einflußfaktoren bestimmt, die eine generelle Modellbeschreibung praktisch unmöglich machen. Wie ebenfalls im Abschnitt 4 dieser Übersicht dargestellt wurde, ist das Charakteristikum der Schwermetallproblematik die Langfristigkeit der chemischen Umsetzungen, die außerdem teilweise nicht-lineare Entwicklungen ("Chemische Zeitbombe") aufweisen.

Eine Abschätzung der langfristigen Effekte von Schwermetallen (und von Metalloiden wie Arsen und Selen) muß sich deshalb vorrangig auf experimentellen Daten abstützen und dabei mögliche extreme Randbedingungen ("worst-case"-Betrachtung) in Rechnung stellen. Geeignete *Testverfahren* sollten daher vor allem das Auslaugverhalten schwermetallbelasteter Feststoffe beschreiben und eventuell durch eine Standardisierung Vergleiche unterschiedlicher Bodenmaterialien zulassen.

Zur Charakterisierung des Auslaugverhaltens müssen die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Welche maximalen Schadstoffkonzentrationen können in der Bodenlösung auftreten?
- Welche Parameter beeinflussen die Mobilisation der einzelnen Schwermetalle und damit die Konzentrationen in der Lösung?
- Wie wirken sich Änderungen der physikalischen und chemischen Bedingungen im Boden und in der Bodenlösung auf die Freisetzung und den Transport der Metalle aus?
- In welchen Zeiträumen muß mit einer Freisetzung von Schwermetallen gerechnet werden?
- Wie verhält sich ein bestimmtes Bodenmaterial im Vergleich zu Böden anderer kontaminierter Standorte?

Diese Fragen beschreiben zugleich die an Auslaugungstests zu stellenden Anforderungen und verdeutlichen, daß sie oft nicht durch einen einzelnen Test beantwortet werden können. Hinzu kommt, daß Auslaugungstests unter definierten Bedingungen im Labor durchgeführt werden, wobei die tatsächliche Prognose der Schwermetallmobilität unter den standortspezifischen Bedingungen nur in einer gewissen Annäherung zu erreichen ist. Inwiefern die Ergebnisse übertragbar sind, hängt in erster Linie davon ab, in welchem Maße die natürlichen Bedingungen im Labortest simuliert werden können.

Es gilt also, für jeden Standort sehr intensive Studien zur Auslaugbarkeit der betreffenden Metalle vorzunehmen, wobei die Testverfahren der jeweiligen Situation, der spezifischen Bodenart und den potentiell eintretenden Milieuveränderungen angepaßt werden müssen. Da es Ziel eines Auslaugungstests ist, das gesamte Freisetzungspotential eines schwermetallbelasteten Standortes zu erfassen, erscheint es angemessen, die denkbar ungünstigste Situation ("worst case") zu simulieren, wobei jedoch der Rahmen der realen Gegebenheiten nicht überschritten werden sollte.

Standardisierte Testverfahren, in denen die Bedingungen unabhängig von der Art des Materials und den spezifischen Verhältnissen festgelegt sind, sind untauglich und führen zu unrichtigen Interpretationen der tatsächlichen Gegebenheiten. Auch wenn von den Aufsichtsbehörden immer wieder die Entwicklung eines einfachen Routinetests gefordert wird, der von normal ausgestatteten Labors in relativ kurzer Zeit unter reproduzierbaren Bedingungen durchführbar ist, sollten Verfahren nur dann standardisiert werden, wenn es sich um vergleichbare Materialien und Verhältnisse handelt.

Neben der Simulierung realer Verhältnisse durch Auslaugungstests wird eine ökotoxikologische Bewertung der Standortbedingungen erwartet. Für Prognosen über das mittel- und langfristige Verhalten toxischer Schwermetalle ist es daher notwendig, die Aufnahme durch Testorganismen, die chemischen Formen gelöster und an Feststoffen gebundener Schadstoffe, die Verteilungsgleichgewichte und die Prozesse, welche diese beeinflussen, gezielt zu untersuchen. Man kann davon ausgehen, daß für bestimmte Bodenarten aufgrund der ablaufenden Umsetzungs- und potentieller Mobilisierungsprozesse je nach den Gegebenheiten relativ typische Zusammensetzungen der Bodenlösungen zu erwarten sind. Die chemische Zusammensetzung der Bodenlösung ist dabei entscheidend für die spezifischen chemischen Formen der einzelnen Schadstoffverbindungen und damit für das Transportverhalten im Untergrund, den Eintrag in das Grundwasser oder die Bioverfügbarkeit.

Die wesentlichen chemischen, physikalischen und biologischen Faktoren, welche die Auslaugbarkeit von Schwermetallen beeinflussen, sind in der nachfolgenden Aufstellung wiedergegeben:

chemische Faktoren:

- chemische Zusammensetzung der Auslaugungslösung
- pH-Wert der Auslaugungslösung
- Puffervermögen des Materials
- chemische Bindungsformen der Metalle in der Matrix
- chemische Wechselwirkungen in den Poren und an der Oberfläche des Materials
- Veränderungen im Redoxpotential
- Reaktionskinetik

physikalische Faktoren:

- Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis (L/S)
- spezifische Oberfläche des Materials
- Porosität
- Porenstruktur
- Dauer der Auslaugungsbehandlung
- Dichteunterschiede im Material
- Temperatur

biologische Faktoren:

- biologischer Bewuchs
- Zersetzungsprozesse
- Verstopfung der Poren durch biologische Substanzen
- Milieuveränderungen durch biologische Aktivität (Redox)

Die chemische Zusammensetzung der Auslaugungsflüssigkeit richtet sich nach den Bedingungen, die an dem kontaminierten Standort angetroffen werden. Den stärksten Einfluß auf die Auslaugbarkeit von Schwermetallen hat der pH-Wert. Sowohl niedrige als auch hohe pH-Werte können sich mobilisierend auswirken; letzteres ist besonders zu berücksichtigen, wenn eine chemische Stabilisierung des Bodens als Sicherungsmaßnahme durchgeführt werden soll. Am stabilsten gebunden bleiben die meisten Metalle im pH-Bereich zwischen 7 und 10. Bei höheren pH-Werten steigt die Löslichkeit einiger oxyanionischer und organisch gebundener Metallverbindungen. In der Regel wird jedoch die Auslaugbarkeit im höheren pH-Bereich durch Bildung schwerlöslicher Hydroxide und infolge hydrolytischer Sorption an den Feststoffoberflächen drastisch reduziert. Der Gehalt an Puffersubstanzen (z.B. Calciumcarbonat) trägt dazu bei, daß der pH-Wert, insbesondere in den Porenlösungen der Feststoffmatrix, konstant bleibt. Neben den pH-Bedingungen muß der Einfluß komplexierender Substanzen, der Redoxbedingungen und der Ionenkonzentration berücksichtigt werden. Das Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Feststoffpartikel ist ein weiterer Faktor für den Grad der Auslaugbarkeit von Schwermetallen. Je kleiner der Korndurchmesser, desto größer ist die spezifische Oberfläche und damit die Angriffsmöglichkeit der Laugungsflüssigkeit.

Zur Beurteilung des kurz-, mittel- und langfristigen Verhaltens schwermetallkontaminierter Feststoffe lassen sich verschiedene Auslaugungstechniken einsetzen, bei denen das Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis eine entscheidende Rolle spielt:

- Säulentest, Lysimetertest
- Schütteltest
- Kaskadenschütteltest
- Standtest.

Die Wahl der Auslaugungstechnik hängt von den jeweiligen Verhältnissen am Standort ab, die simuliert werden sollen. Ist der zeitliche Konzentrationsverlauf und insbesondere die Anfangskonzentration der Schwermetalle im Eluat von Interesse, wird man einen Säulentest/Lysimetertest einsetzen, bei dem das Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis zu Beginn gering ist und im Verlauf des Versuches ansteigt. Auf der anderen Seite liefert ein Schütteltest mit einem hohen Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis eher Aussagen über die

maximal auslaugbare Menge der Metalle. Ein Kaskadenschütteltest mit mittlerem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis, bei dem in definierten Zeiträumen die Auslaugungsflüssigkeit durch frische ersetzt wird, hat den Vorteil, daß er schneller als ein Säulentest sowohl angenähert die Anfangskonzentration als auch die maximal auslaugbare Menge liefert. Allerdings spiegelt ein Säulentest/Lysimeterest die natürlichen Bedingungen in einem Boden realistischer wider, da hiermit das Durchsickern, z.B. von Regenwasser, besser simuliert werden kann. Einen Standtest an einem blockförmigen Körper wird man nur dann einsetzen, wenn es sich um chemisch stabilisierte oder verfestigte Materialien handelt, bei denen Diffusionsvorgänge den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Auslaugbarkeit ausmachen.

Vergleicht man Säulen- und Schütteltests, so ist festzustellen, daß Schütteltests weniger zeitaufwendig und einfacher durchzuführen sind als Säulen- bzw. Lysimetertests. Schütteltests haben häufig eine bessere Reproduzierbarkeit der Auslaugungsergebnisse, da die Einflußparameter besser zu kontrollieren sind. So kann es bei Säulentests beispielsweise zur Ausbildung bevorzugter Sickerwege bei einer ungleichmäßigen Packung der Säule und zu Wandeffekten kommen. Zur Vermeidung dieser unerwünschten Effekte kann die Säule von unten nach oben durchströmt werden (inverse Säulenelution), wodurch allerdings eher die Verhältnisse in einem gefluteten Bodenkörper simuliert werden. Geht man davon aus, daß in solchen Tests der "worst case" nachgestellt werden soll, erscheint die inverse Säulenelution im Vergleich zum Schütteltest dennoch realistischer die Verhältnisse in einem Boden, vor allem im Grundwasserleiter, wiederzugeben. Insbesondere da durch den kontinuierlichen Abzug der Auslaugungsflüssigkeit im Säulentest die tatsächlichen Feststoff-/Lösungsgleichgewichte sowie die Zeitabhängigkeit der Auslaugung wirklichkeitsnäher simuliert werden.

Bei der Entwicklung von Auslaugtestverfahren, die solche Verhältnisse simulieren, sind durch Hünert (1986) Fortschritte erzielt worden. Er entwickelte Großlysimeter, die aufgrund konzentrischer Innenzylinder die Sickerwässer des Zentralbereiches und die des Randbereiches unabhängig voneinander erfassen. Hierdurch ist es möglich, den unbekanntem Randeinfluß von Lysimetern bei den Untersuchungen zu eliminieren. Die Anwendung dieser Großlysimeter über längere Zeiträume hat den Vorteil, daß auch mikrobielle Umsetzungen und Einflüsse mit erfaßt werden, und kann in Verbindung mit Säulentests bzw. Kaskadenschütteltests im Labormaßstab zu einer realistischeren Beurteilung der Verhältnisse führen.

Der ausgelaugte Anteil bzw. die Konzentration der ausgelaugten Schwermetalle im Eluat werden am besten als Funktion des Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis dargestellt,

wobei dieses Verhältnis mit einer relativen Zeitskala zu vergleichen ist. Der Zusammenhang zwischen relativer und aktueller Zeitskala ist durch den Zeitraum gegeben, in dem in einem Boden ein bestimmtes Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis erreicht wird. Dieser Zeitraum wird z.B. durch die Porosität des Materials und durch die geohydrologischen Verhältnisse des Bodens bestimmt. Im Falle der oberen Bodenschichten wird es lange dauern, bis ein Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis höher als 3 erreicht wird, so daß zunächst Kurzzeitphänomene von Interesse sind. Auf der anderen Seite ergibt sich im Grundwasserleiter ein hohes Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis, so daß hier mittel- bis langfristige Effekte einbezogen werden müssen. In solchen Fällen muß auch eine für die Bodenverhältnisse charakteristische Auslaugungsflüssigkeit eingesetzt werden.

Zur Abschätzung der Langzeiteffekte bei der Ablagerung metallhaltiger Industrierückstände wurde von Schoer & Förstner (1987) ein Testverfahren vorgestellt, das kurzfristig eine Beurteilung der Langzeitfreisetzung von Schwermetallen z.B. in das Grundwasser gestattet. Der Zeitraffereffekt wird durch eine kontrollierte sinnvolle Intensivierung der relevanten Parameter pH-Wert, Redoxpotential und Temperatur erreicht. Es wurde eine Anlage konstruiert, bei der die Laugungsflüssigkeit mit eingestellten pH- und Redoxbedingungen und mit Durchflußraten von 2 Liter pro Tag durch einen Standzylinder strömt, der mit dem Probenmaterial (100 g Trockenmasse) und zur Verbesserung der Durchlässigkeit mit grobem Quarzsand im Verhältnis 1:4 gefüllt ist.

Zur Vermeidung eines stationären Gleichgewichts zwischen gelösten und partikulären Verbindungen wurden in den Lösungskreislauf Ionenaustauscher zur permanenten Entfernung mobilisierter Schwermetallionen aus der Lösung eingebaut. Auf diese Weise werden die natürlichen Verhältnisse einer kontinuierlichen Zufuhr metallarmer Grundwässer zu dem schadstoffhaltigen Material simuliert. Die Freisetzungsrates der Schwermetalle wird durch regelmäßiges Auswechseln der Ionenaustauscher und einer quantitativen Analyse ihrer Beladung ermittelt.

Aus dem Vergleich der Metallbindungsformen vor und nach der Durchführung der Versuche läßt sich das langfristige, über den vom Versuch repräsentierten Zeitraum hinausreichende, Freisetzungspotential des Deponiegutes abschätzen. Dazu kann eine sechsstufige Auslaugungssequenz mit den folgenden Reagenzien und Versuchsbedingungen eingesetzt werden:

1. **Austauschbare Anteile:** 1 M Ammoniumacetat, pH 7, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:20, Schütteldauer 2 h;
2. **Carbonatische Fraktion:** 1 M Natriumacetat, pH 5, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:20, Schütteldauer 5 h;
3. **Leicht reduzierbare Fraktion:** 0.1 M Hydroxylammoniumchlorid + HNO₃, pH 2, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:100, Schütteldauer 12 h;
4. **Mäßig reduzierbare Fraktion:** 0.4 M Ammoniumoxalat-Puffer, pH 3, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:100, Schütteldauer 24 h;
5. **Oxidierbare Fraktion:** 30% Wasserstoffperoxid, pH 2, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:100, 2 h bei 85 °C, anschließend Extraktion mit Ammoniumacetat;
6. **Residualfraktion:** Heißer Aufschluß mit konzentrierter Salpetersäure, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:100.

Es ist zu erwarten, daß der kurzfristig freisetzbare Anteil der in dem kontaminierten Material enthaltenen Metalle vor allem die an der Oberfläche sorbierten Elemente umfaßt, und damit im ersten Schritt der Extraktionsfolge auftritt. Eine einfache Gleichsetzung der mit Ammoniumacetat mobilisierbaren Metalle mit dem Anteil, der aus dem schwermetallhaltigen Material kurzfristig in das Grundwasser gelangen kann, ist jedoch nicht möglich. Auf der anderen Seite können die im Langzeitexperiment unter bestimmten Versuchsbedingungen freigesetzten Metalle die in der ersten Stufe ausgelaugten Anteile übertreffen, so daß eine Freisetzung aus anderen, schwerer zugänglichen Feststoffbindungsformen anzunehmen ist.

In der Tabelle 2 sind diese Anteile an noch ungenutzten, potentiell verfügbaren Metallen bei der Berechnung der Lösungskonzentrationen berücksichtigt, die sich bei einer Behandlung von 100 g Deponiegut mit 140 l Extraktionslösung ergeben würden. Die in Klammern aufgeführten Zahlenwerte bei den Metallpools geben die bereits während der 10wöchigen Versuche freigesetzten Anteile wieder. Cadmium, Zink, Kobalt und Blei sind weitgehend in Lösung gegangen, so daß hier die Endkonzentration erreicht ist. Bei Kupfer und Thallium wurde der Oxalat- und Peroxid-extrahierbare Metallpool eingerechnet. Damit könnte sich im ungünstigsten Fall die Konzentration aus den 10wöchigen Experimenten um den Faktor 3 (Thallium) bzw 6 (Kupfer) erhöhen. Die Freisetzung von Chrom betrifft bei allen Bedingungen weniger als 1 % des Oxalat-extrahierbaren Pools. Auch nach der Freisetzungskinetik kann der Elutionsvorgang auf einem sehr niedrigen Niveau als abgeschlossen angesehen werden.

Freisetzung bei Durchströmung mit 140 l Wasser			freisetzungsrelevanter Metallpool in mg/kg			ergibt gelöst	Deponie Kl. I
pro kg	Bedingung		Acetat	Oxalat	H ₂ O ₂	mg/l	mg/l
Cd	6 mg	pH 5/400 mV	(1	2	1)	0.004	0.005
Co	100 mg	pH 5/400 mV	(6	90)	36	0.07-0.1	0.05
Cr	3 mg	pH 5/400 mV	0	250	15	0.002	0.01 ^a
Cu	50 mg	pH 5/400 mV	(15	35)	185	0.03-0.2	0.1
Pb	600 mg	pH 5/400 mV	(20	350	200)	0.4	0.05
Tl	20 mg	pH 8/400 mV	(10	10)	30	0.01-0.03	0.01
Zn	6000 mg	pH 5/400 mV	(1000	5000)	300	4.0	1.0

^a Wert für Cr(VI)

Tab. 2: Berechnung der gelösten Metallkonzentrationen in Deponiesickerwässern aus direkten Bestimmungen (Behandlung von 100 g Probe mit 140 l Extraktionslösung) und Abschätzung freisetzungsrelevanter Metallpools. Zum Vergleich: Zulässige Konzentration von Inhaltsstoffen in Eluaten von Abfällen - Deponieklasse I (Schoer & Förstner, 1987)

Bei diesen extremen Annahmen, sowohl hinsichtlich des Lösungsmittelkontakts als auch der Lösungsbedingungen, würden die Konzentrationen der meisten untersuchten Metalle im Bereich der Eluatkonzentrationen der Deponieklasse I liegen. Für Zink und Blei könnte eine Überschreitung um den Faktor 5 bis 10 auftreten, so daß sich im vorliegenden Beispiel die weiteren Überlegungen hinsichtlich realistischer hydrologischer Bedingungen auf diese Elemente konzentrieren würden.

Der Vorteil dieses Ansatzes gegenüber einfachen Elutionstests besteht darin, daß nicht nur aus der Auslaugbarkeit einzelner Substanzen, sondern auch bereits durch Verschiebungen innerhalb des Spektrums an Bindungsformen vor und nach der Durchströmung mit der Auslaugungsflüssigkeit bestimmte Trends zu einer verstärkten oder geschwächten Einbindung der Schadstoffe in der Matrix erkennbar sind. Außerdem können durch Vergleich der "Poolinhalte" vor und nach dem Experiment kritische Metallbindungsformen identifiziert und ihre Freisetzungspotentiale langfristig abgeschätzt werden.

Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung bei der modellhaften Sanierung eines bleikontaminierten Standortes wurde von uns zur Bewertung der Sanierungsmaßnahmen und der Aufstellung von Handlungswerten ein einfaches und kostengünstiges Testverfahren vorgeschlagen, mit dem eine Abschätzung der löslichen bzw. mobilisierbaren Schwermetallanteile sowohl im Boden als auch in dem gereinigten Material vorgenommen werden kann. Neben der Simulation der natürlichen Gegebenheiten konnte mit die-

sem Test eine sehr gute Korrelation der Pflanzenverfügbarkeit (Kresse und Weidelgras) von Cd, Pb und Zn (allerdings nicht für Ni und Cu) aufgestellt werden.

Für die Zusammensetzung der Auslaugungsflüssigkeit war neben der Ionenstärke und dem Komplexbildungsvermögen das Redoxpotential und pH-Wert für die Auslaugungsvorgänge ausschlaggebend. Neben diesen Eigenschaften sollte die Auslaugungsflüssigkeit während der Versuchsdauer zusätzlich redox- und pH-stabil bleiben und die eingesetzten Reagenzien gut wasserlöslich sein. Es wurde eine Vielzahl von Reagenzien und Kombinationen getestet. Am geeignetsten erwies sich ein Gemisch aus

- 0.1 M Ammoniumacetat zur pH-Pufferung und Simulation der Ionenstärke;
- 0.1 M Hydroxylammoniumhydrochlorid zur Simulation des Redoxpotentials (schwach reduzierende Verhältnisse);
- 0.1 M Triäthanolammoniumhydrochlorid zur Simulation des Komplexbildungsvermögens von Humin- und Fulvinstoffen.

Diese Kombination hat einen pH-Wert von 5.28, der sich durch Zugabe von Essigsäure auf den im Grundwasser gemessenen pH-Wert von 4 einstellen läßt. Die Extraktionslösung ist klar, farblos und unbegrenzt haltbar. Triäthanolammoniumhydrochlorid hat ähnliche Komplexbildungskonstanten mit Schwermetallen wie Huminsubstanzen, während Hydroxylammoniumhydrochlorid bei einem Eigenredoxpotential von -50 mV in der Lage ist, Manganoxide und amorphe Eisenoxidhydrate zu Mangan(II) bzw. Eisen (II) zu reduzieren. Empfehlenswert ist ein Feststoff-/Lösungsverhältnis von 1:10 und eine Schüttelzeit von 15 h. Dieses Testverfahren könnte die bisher bei Voruntersuchungen verwendeten Extraktionen mit Natriumacetatpuffer, pH 5, und Ammoniumoxalatpuffer, pH 3, sowie den DEV-S4 Test ersetzen, welche die natürlichen Bedingungen nur unzureichend simulieren.

In letzter Zeit wurden verstärkt Untersuchungen durchgeführt, bei denen eine indirekte Abschätzung der biologisch verfügbaren Schwermetalle bzw. deren ökotoxikologische Wirkung erfolgte. Dabei zeigt es sich, daß für die Bewertung des Gefährdungspotentials biologische Testverfahren meist eine größere Aussagekraft als chemische Analysen besitzen, da mit diesem Methoden eine Integration des Belastungszustandes über die ganze Gruppe kritischer Schwermetalle und eine direkte Verknüpfung zu den relevanten Effekten der Toxizität und Bioakkumulation möglich ist. Da jedoch an dieser Stelle eine umfassende Behandlung solcher Verfahren zu weit führen würde, wird auf den Beitrag von Ahlf & Gunkel in diesem Band verwiesen.

Eine besondere Vorgehensweise erfordert die Beurteilung von *quecksilberkontaminierten* Standorten. Neben lokalen Quecksilberkontaminationen, bedingt durch geogenes Vorkommen und dessen Ausbeutung, lösten vor allem folgenschwere Vergiftungskatastrophen zahlreiche Untersuchungen über die Belastung durch Quecksilber und dessen Verhalten in der Umwelt aus. Elementares Quecksilber zeigt wegen seiner Flüchtigkeit eine hohe Mobilität in der Umwelt; ähnliches gilt auch für andere Quecksilber(II)- und Alkylquecksilber-Spezies. Es ist daher offensichtlich, daß die ökologische, physiologische und toxikologische Wirkung des Quecksilbers nicht nur von der Konzentration, sondern vor allem auch von der Erscheinungsform, d.h. der jeweiligen Quecksilberspezies abhängt.

Mikroorganismen oxidieren und reduzieren sowohl anorganische als auch organische Quecksilberverbindungen. Es ist inzwischen gesichert, daß anorganisches Quecksilber unter bestimmten Umweltbedingungen zu Monomethyl- und Dimethylquecksilber(II)-spezies methyliert wird, wobei letzteres wieder de-methyliert und reduziert werden kann. Die Organoquecksilberverbindungen reagieren schnell mit biologisch wichtigen Liganden. Diese Verbindungen sind fettlöslich und durchdringen daher leicht biologische Membranen. Durch ihre Eigenschaft, sich in der Nahrungskette anzureichern, wird die toxikologische Bedeutung auch geringster Konzentrationen der Alkylquecksilberverbindungen in der Umwelt für den Menschen potenziert (Padberg & May, 1992). Bei der Beurteilung quecksilberkontaminierter Standorte müssen daher nicht nur Untersuchungen über die dort vorkommenden chemischen Formen der einzelnen Quecksilberspezies vorgenommen, sondern auch Fragen nach den möglichen Bildungsmechanismen und deren Bedingungen beantwortet werden.

Während es für die meisten Schwermetalle schon gebräuchliche Verfahren zur Unterscheidung der *anorganischen* Feststoffbindungsformen gibt, wirft Quecksilber noch Probleme auf. Ein allgemein anerkanntes, standardisiertes Verfahren wurde bisher noch nicht erarbeitet. Bei der Analytik von *Organoquecksilberverbindungen* und *elementarem Quecksilber* sind in den letzten Jahren durch die Entwicklung spezifischer Trenn- und Bestimmungsmethoden große Fortschritte erzielt worden, so daß diese Quecksilberspezies in der Atmosphäre und in terrestrischen Ökosystemen inzwischen zuverlässig erfaßt werden können (Ebinghaus, 1991; Hempel et al., 1992; Wilken, 1992).

In Testverfahren zur Bewertung des Gefährdungspotentials quecksilberkontaminierter Böden empfiehlt es sich, zunächst die Emission der einzelnen Quecksilberverbindungen zu bestimmen. Mit Methoden wie der Differentialthermoanalyse können die dabei entstehenden flüchtigen Verbindungen (hauptsächlich Hg^0 und Organoquecksilberspezies)

unterschieden und anschließend bestimmt werden. Durch die Entwicklung geeigneter Perkolationsmethoden, welche die Überwachung sowohl der Gasphase als auch der flüssigen Phase ermöglichen, kann das Gefährdungspotential unter Langzeitaspekten und veränderten Umweltbedingungen abgeschätzt werden. Ein besonderes Augenmerk muß auf die Humin- und Fulvinfraktionen des Bodens gerichtet werden, die starke Sorptionseffekte für Quecksilberverbindungen zeigen und den Transport des an ihnen komplexierten Quecksilbers bewirken. Gleichzeitig sind die bakteriellen Umsetzungen (Methylierung/Demethylierung) im Boden zu beachten und die mikrobielle Aktivität zu bestimmen. Nur eine Kombination dieser Methoden ermöglicht eine fundierte Beschreibung und Beurteilung der gegebenen Verhältnisse, eine Verfolgung des Verhaltens der Quecksilberverbindungen sowie eine Bewertung von Reinigungserfolgen nach einer Dekontamination.

6. SICHERUNGSMASSNAHMEN

Sicherungsmaßnahmen an schwermetallkontaminierten Standorten umfassen die Ausgrabung, Deponierung bzw. Zwischenlagerung, die Errichtung eines Barriersystems mit Oberflächen-, vertikaler bzw. Untergrundabdichtung und die Verfestigung oder chemische Immobilisierung des schwermetallhaltigen Bodenmaterials. Mit den Sicherungstechniken werden die Schwermetalle nicht entfernt, sondern die von einem Standort ausgehende Gefährdungen abgewehrt, indem eine Verbreitung der Metalle in die Umwelt reduziert wird. Solche Techniken - vor allem die Ausgrabung und der Einsatz von Barrieren - finden ihre Berechtigung darin, daß sie bei einer akuten Gefährdung schnell eingesetzt werden können, mit der Maßgabe, zu einem späteren Zeitpunkt eine vollständige Sanierung durchzuführen (Anonym, 1988b).

Sicherungsmaßnahmen, welche die Emissionswege unterbrechen, sind grundsätzlich gleichwertig zu Dekontaminationsmaßnahmen, wenn hierdurch der Schutz des Menschen und der Ökosphäre gewährleistet ist. Sie sollten jedoch nur mit zweiter Priorität infrage kommen, denn im Hinblick auf einen langfristigen Schutz der Umwelt ist eine Dekontamination als höherwertig zu betrachten. Außerdem sind Verfestigungen mit abbindenden Stoffen als wesentliche Veränderungen des Bodenkörpers unerwünscht, und die Langzeitbeständigkeit von verfestigten Bodenmassen ist bisher nur unzureichend erforscht. Aus den gleichen Gründen und vor dem Hintergrund des insgesamt knappen Deponieraumes sollte eine Ablagerung der kontaminierten Böden nur als letzter Ausweg betrachtet werden.

Es gibt Fälle, in denen weder eine Auskofferung noch eine sich anschließende Verfestigung des schadstoffhaltigen Bodenmaterials bzw. eine Dekontamination durchgeführt werden kann, z.B. wenn das Gelände bebaut ist und ein Abriß der Gebäude nicht zumutbar ist. Dann bleibt nur eine in-situ-Behandlung mit einer aufwendigen Einkapselung des Standortes und der Errichtung von Oberflächenabdichtungen, die den Zutritt von Oberflächenwasser in den kontaminierten Bereich verhindern. Zusätzlich können hydraulische Maßnahmen wie Grundwasserabsenkung und -aufbereitung sowie vertikale Abdichtungen in Form von Spundwänden, Schmalwänden oder Schlitzwänden erforderlich werden, wodurch eine weiträumige Verfrachtung von Verunreinigungen vermieden werden kann.

Ein interessanter Vorschlag zur in-situ-Stabilisierung eines metallkontaminierten Standortes wurde kürzlich von Gerth et al. (1991) gemacht. Dabei ging es um die Absicherung einer Chrom-Altlast auf dem Gelände eines Galvanikbetriebs, wo aus einem defekten Tank Chromat ausgetreten und im Boden versickert war. Chrom existiert in den Oxidationsstufen +3 und +6. Beide Formen reagieren chemisch völlig unterschiedlich. Dreiwertiges Chrom hydrolysiert schon bei relativ niedrigen pH-Werten und neigt zur Bildung von Eisen/Chrom-Mischoxiden. In Böden ist es deshalb relativ immobil. Sechswertiges Chrom liegt als Chromat-Anion vor und ist besonders unter sauren Bedingungen ein starkes Oxidationsmittel. Außerdem ist es weitaus toxischer als Chrom(III) und in Böden sehr mobil, da es nur durch schwache Sorptionskräfte gebunden wird. Beide Formen treten mit den Bodenkomponenten in Wechselwirkung und können je nach pH- und Redoxbedingungen auch nebeneinander existieren. Chromat wird durch Oxidation der organischen Substanz oder z.B. durch Eisen(II) zu Chrom(III) reduziert.

Die chemische Analyse des Bodens zeigte, daß Chrom fast ausschließlich in seiner dreiwertigen Form vorlag. Im oberen, sandigen Horizont wurden Gehalte von > 7.000 mg Cr/kg gemessen. Das Chrom war dabei hauptsächlich an ebenfalls vorhandene Holzpartikel (< 2 mm) gebunden. In den darunterliegenden, holzfreien Horizonten wurden bis zu einer Tiefe von 8 m Gehalte zwischen 800 und 2.000 mg Cr/kg festgestellt. Im carbonathaltigen Milieu traten außerdem erhöhte Chrom(VI)-Gehalte auf.

Als besonders wirksame Methode wurde hier die Behandlung des kontaminierten Bodens mit Eisen(II)salzlösungen vorgeschlagen. Ein Teil des zehnwertigen Eisens wird dabei sofort durch im Boden vorhandenes Chromat unter Bildung eines äußerst stabilen Fe(III)/Cr(III)-Mischhydroxids $(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3$ bzw. eines teilweise mit Chrom substituierten Goethits oxidiert und festgelegt. Überschüssiges Eisen(II) kann durch Ein-

blasen von Luft in die Bodenmatrix oxidiert werden. Die dabei entstehende Hydroxidphase bindet das noch mobilisierbare Chrom(III) mit ein, was durch entsprechende Untersuchungen der Feststoffbindungsformen nachgewiesen wurde.

Ähnliche Verfahren könnten auch bei anderen metallkontaminierten Standorten, an denen eine Sanierung nicht möglich ist, Anwendung finden. Sie müssen aber immer der jeweiligen Art der Kontamination, den dort angetroffenen chemischen Schwermetallpezies und den Bedingungen neu angepaßt werden.

7. SANIERUNGSVERFAHREN

Bei der Sanierung von Standorten, die mit organischen Schadstoffen belastet waren, sind inzwischen verschiedene Ansätze zur *in-situ-Schadstoffeliminierung* angewendet worden. Die zur Verfügung stehenden *in-situ-Reinigungsverfahren* für schwermetallbelastete Böden können aber derzeit noch nicht als ausgereift gelten. Biologische Verfahren sind für diese Problemstellung nicht geeignet. Ein neuentwickeltes Verfahren, bei dem an Reihen von Elektroden im Boden eine Gleichspannung angelegt wird, nutzt elektrokinetische Effekte zum Transport zu und zur Anreicherung der Schwermetalle an den Kathoden und damit zur Reinigung des Bodens. Allerdings ist dieses Verfahren noch nicht ausreichend erprobt, um im großen Maßstab zur Anwendung kommen zu können.

Die zur Verfügung stehenden *ex-situ-Verfahren* sind für die Bodenbehandlung schwermetallbelasteter Standorte prinzipiell einsetzbar. Sie erfordern den Aushub des Bodenmaterials und dessen *on-site-* bzw. *off-site-*Behandlung. Die Dekontaminationsmethoden lassen sich grundsätzlich in zwei Varianten einteilen:

- thermische und
- chemisch-physikalische Verfahren.

6.1. Thermische Verfahren

Schwermetallbelastete Böden eignen sich nur in Ausnahmefällen für die Dekontamination mit thermischen Verfahren. Sie könnten unter bestimmten Bedingungen zum Einsatz kommen, z.B. wenn es sich um Verunreinigungen mit flüchtigen Schwermetallverbindungen wie bei Quecksilber handelt. Schwermetalle mit höheren Siedepunkten wer-

den oxidiert oder zu Salzen umgesetzt und verbleiben im Bodenmaterial. Dort werden sie in der Regel fest eingebunden, so daß ihre Eluierbarkeit deutlich verringert wird. Eine wichtige Rolle bei diesem Verfahrenskonzept spielt die Abgasreinigung, die eine vollständige Abtrennung der verflüchtigten Metalle gewährleisten muß.

Im Hinblick auf einen Wiedereinbau des gereinigten Bodens ergeben sich durch ein thermisches Verfahren allerdings gravierende Nachteile, da der Boden in seiner Textur weitgehend zerstört wird. Auch wegen der hohen Energiekosten erscheint es nur dann lohnenswert, wenn das dabei anfallende Material z.B. einer weiteren Verwendung zugeführt werden kann, d.h. ein vermarktungsfähiges Produkt hergestellt wird. Die Fa. Lurgi hat ein solches thermisches Verfahren vorgestellt, bei dem aus schwermetallbelastetem Baggerschlick sogenannte Pellets produziert werden. Entsprechende Marktuntersuchungen ergaben, daß ein Absatz der Produktpellets als preiswerter Massenbaustoff für die Verwendung im Straßenbau oder als Zuschlagstoff im Betonbau möglich ist. Grundvoraussetzung für eine marktfähige Verwertung der Produktpellets ist allerdings die gesicherte Entfernung bzw. Einbindung der im Material enthaltenen Schwermetalle.

Weiterer Forschungsbedarf besteht in der thermischen Behandlung der hochbelasteten Feinkornfraktion, die bei der mechanischen Bodenwäsche anfällt. Hier könnte durch eine thermische Behandlung bei reduzierten Temperaturen, z.B. in einer Wirbelschicht bei 850-950 °C, und unter Zusatz von Kalkstein ein Material hergestellt werden, das eine langfristige und sichere Deponierung zuläßt. Von der GAT Gesellschaft für Umwelttechnik GmbH wurde speziell zur Dekontamination der bei extraktiven Bodenwaschverfahren anfallenden Schlämmen das BORAN-Wirbelschichtverfahren entwickelt und in einer semimobilen Anlage mit einem Durchsatz von 10 t Schlamm/h und einer mobilen Anlage mit 4 t/h verwirklicht (Martin, 1990).

Ein Verfahrenskonzept, das ebenfalls mit Zusatz von Kalkstein arbeitet, zeigt die mobile Verbrennungsanlage der Fa. Ed. Züblin, bei der die im Boden enthaltenen Schwermetalle durch die thermische Behandlung sowohl keramisch in die Bodenmatrix eingebunden als auch durch die Bildung von Kalkstein immobilisiert werden (Beitinger, 1991).

6.2. Chemisch-physikalische Verfahren

Bei den chemisch-physikalischen Verfahren zur Reinigung schwermetallkontaminierter Böden spielen insbesondere die Bodenwaschverfahren eine wichtige Rolle. Bei allen

dieser bisher auf dem Markt etablierten Verfahren werden die Schwermetalle in eine fluide Phase überführt, die anschließend von dem gereinigten Bodenmaterial abgetrennt werden muß. Für die Aufhebung der Bindungskräfte zwischen Metallen und Bodenpartikeln ist ein entsprechend hoher Energieeintrag oder der Zusatz von chemischen Reagenzien notwendig, der in den einzelnen Verfahren in unterschiedlicher Weise realisiert wird.

Viele Anlagenbetreiber können bereits ausreichende Referenzen aufweisen. Neben großtechnischen Anlagen mit Kapazitäten im Tonnenbereich werden eine Reihe von Verfahren mit geringeren Durchsätzen angeboten. Bei den meisten Waschverfahren wird die on-site-Technik angewendet. Üblicherweise wird bei den rein mechanisch arbeitenden Verfahren mit Energieeintrag (Hochdruckbodenwäsche) Wasser als Extraktionsmittel eingesetzt. Der Vorteil dieser Verfahren besteht darin, daß kein biologisch toter Boden anfällt. Daneben stehen rein chemische Extraktionsverfahren, bei denen z.B. mit Säuren oder Komplexbildnern gearbeitet wird, und gemischte Verfahren, bei denen der chemischen Extraktion eine naßmechanische Vorbehandlungsstufe vorgeschaltet ist, zur Verfügung.

All diesen Waschverfahren gemeinsam ist jedoch das Problem, daß die stark kontaminierte Feinkornfraktion (Partikel $< 15-63 \mu\text{m}$) nicht oder nur unvollständig gereinigt werden kann. Sie wird deshalb vom gereinigten Bodenmaterial abgetrennt und separat weiterbehandelt. Eine Einleitung des schadstoffbeladenen Waschwassers bzw. der wäßrigen Dispersion in den Vorfluter ist in der Regel ebenfalls nicht möglich. Daher muß nach dem Waschvorgang eine Prozeßwasseraufarbeitung vorgenommen werden.

Im ersten Schritt eines Bodenwaschverfahrens müssen die sperrigen, auch in Brechern und Mühlen nicht zerkleinerbaren Bestandteile entfernt werden. Daran schließt sich eine Siebung des Bodens an, bei der kleine Stücke (Wurzeln, Äste, Steine, Mauerwerksbrocken) oberhalb einer apparativ vorgegebenen Größe ausgeschieden werden. Stücke aus organischem Material (Holz, Grassoden, verkohlte Reste) lassen sich auf der Waschflotte schwimmend abtrennen.

Das eigentliche Waschverfahren kann nach verschiedenen Prinzipien erfolgen mit dem Ziel, die Wasserstrahlen bzw. die eingesetzte Energie zu möglichst hohen Anteilen zur Ablösung der Schadstoffe von den Bodenkörnern nutzbar zu machen und zu gewährleisten, daß möglichst alle Bodenkörner von allen Seiten von den Wasserstrahlen beansprucht werden (Heimhardt, 1990):

Hochdruck-Reinigung. Als Beispiel kann hier das Hochdruck-Strahlrohr des Klöckner-Ökotec-Verfahrens angeführt werden (Heimhardt, 1990). Das Strahlrohr ist innen mit einem umlaufenden Düsenkranz bestückt. Eine Hochdruckpumpe fördert das Prozeßwasser mit etwa 350 bar Düsenvordruck in die Ringleitung. Damit stellt sich eine Austrittsgeschwindigkeit der Wasserstrahlen von etwa $V = 250$ m/s ein. Die Wasserstrahlen bilden einen kegelförmigen Schleier und erzeugen nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpe eine Erniedrigung des Luftdrucks innerhalb des Strahlkegels auf ca. 0.8 bar. Damit wird der zudosierte Boden zusammen mit erheblichen Luftmengen in den Strahlkegel gefördert. Die dann einsetzende heftige Verwirbelung der Bodenkörner, verbunden mit den hohen, in den Boden eingetragenen Scherkräften, führt zu einer vollständigen Homogenisierung des Bodenmaterials.

Schwingungsenergie. In einer Flüssigkeit, die einem starken Ultraschallfeld ausgesetzt ist, können so starke Zugspannungen auftreten, daß die Flüssigkeit stellenweise zerreißt. Bei einer Schallstärke von 10 V/cm² treten in ihr Schallwechseldrücke von mehr als 5 bar auf. Es kommt dann zur Bildung von dampfgefüllten Hohlräumen, deren anschließende Kollabierung beträchtliche mechanische Kräfte stoßartig freisetzt. Diese führen zu einer Ablösung von auf der Oberfläche von Feststoffen anhaftenden Komponenten, in denen die Schwermetalle gebunden sind.

Scher-/Reibungskräfte. Eine Dampfblasenbildung, die auch als Kavitation bezeichnet wird, kann auch in einer Flüssigkeitsströmung entstehen. Nach der Bernoullischen Gleichung der Hydrodynamik kann der statische Druck in einer Flüssigkeitsströmung den Dampfdruck p der Flüssigkeit unterschreiten. Dann entstehen Dampfblasen, die nach Verlangsamung der Strömung wieder kondensieren. Die Dampfblasen fallen hierbei plötzlich zusammen, so daß Volumenelemente verschiedener Geschwindigkeiten aufeinander, auf Feststoffe bzw. Wände aufprallen und dabei an diesen Zerstörung oder Anfrassungen hervorgerufen werden können.

Die notwendigen Geschwindigkeiten erreicht man durch intensives Rühren. Es entstehen aufgrund der inneren Reibung der fluiden Phase Geschwindigkeitsgefälle quer zur Strömungsrichtung (Schergeschwindigkeit), die Zugspannungen, scherende und reibende Kräfte hervorrufen. Das Schergeschwindigkeitsgefälle kann durch den Abstand von Stator- und rotierenden Rotorscheiben im weiten Bereich verändert werden.

Chemische Extraktion. Die chemische Dekontamination schwermetallbelasteter Feststoffe stellt eine extraktive Behandlungsmethode dar. Die Schwermetalle werden nicht wie bei den Waschverfahren durch Eintrag mechanischer Energie von den Partikeln ab-

gelöst, sondern gehen aufgrund chemischer Prozesse (Lösung, Komplexierung) in das Extraktionsmittel über. Bei Bodensanierungen wurden für die Extraktionen von Metallen Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und organische Säuren eingesetzt. Daneben haben verschiedene Komplexbildner (z.B. EDTA) zur Lösungsvermittlung Bedeutung erlangt. Eine untere Grenze der Partikelgröße ist für die Anwendung derartiger Verfahren nicht gegeben, obwohl die Reinigungsleistung stark vom Agglomerationsgrad der Partikel abhängt. Eine Kombination von naßmechanischen mit chemischen Verfahren kann deshalb zu deutlichen Verbesserungen in der Reinigungsleistung führen.

Auf eine ausführliche Darstellung aller derzeit auf dem Markt existierenden Verfahren und Anlagen zur chemisch-physikalischen Behandlung schwermetallkontaminierter Böden soll an dieser Stelle verzichtet werden. Einige Verfahren werden in diesem Band vorgestellt. Eine Übersicht findet sich z.B. bei Franzius (1991) und Heimhardt (1990).

6.3 Methoden der Reststoff- und Abwasserbehandlung

Ein integriertes Sanierungskonzept schwermetallkontaminierter Standorte erfordert neben der Reinigung des Bodens auch die Behandlung der dabei anfallenden Schlämme und Abwässer, welche die Feinfraktion und die Schadstoffe enthalten. Umweltgerechte Anlagenkonzepte sehen weitgehend geschlossene Wasserkreisläufe vor. Wenn überhaupt, sollte nur ein geringer Anteil des Prozeßwassers aus dem Kreislauf entlassen und durch Frischwasser ersetzt werden. Schadstoffhaltige Feststoffe lassen sich aus dem Abwasser durch Sedimentation, Filtration, Zentrifugation oder im Fliehkraftfeld von Hydrozyklonen abtrennen. Hierbei kann der Einsatz von Flockungsmitteln hilfreich sein. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anwendung von Flotationsmethoden.

Die gelösten Metalle in der Waschlösung sind durch eine mechanische Behandlung nicht zu entfernen. Die wäßrige Lösung kann weiter als Waschmedium dienen, bis die Metalle soweit angereichert sind, daß ihr Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Nach einer chemischen Extraktion mit Säuren oder Komplexbildnern liegen die Schwermetalle allerdings in derart hohen Konzentrationen vor, daß eine chemisch-physikalische Aufarbeitung erforderlich ist. Die Behandlung verläuft weitgehend parallel zu den aus der Industrieabwasserreinigung bekannten Techniken. In der Regel arbeitet man mit Fällungs- bzw. kombinierten Fällungs-/Flockungsverfahren. Als Fällungsmittel werden meist Calcium-, Aluminium- und Eisensalze eingesetzt. Sehr wirksam für die Schwermetalleliminierung ist die sulfidische Fällung, z.B. mit Natriumsulfid und Natriumpolysulfiden oder der Einsatz von Dithiocarbamaten und Trimercaptotriazin. Falls eine

Nachreinigung erforderlich ist, werden Ionenaustauscher, Aktivkohle, Ultrafiltration oder Umkehrosmose eingesetzt.

Entwicklungsbedarf besteht noch bei Verfahrensansätzen - insbesondere für saure Extraktionslösungen -, die sowohl ein Recycling der Schwermetalle als auch des Extraktionsmittels mit einschließen. Hier könnte der Einsatz elektrochemischer Methoden (Elektrolyse), Ionenflotation oder mikrobiologische Verfahren (Sorption an Mikroorganismen) weitere Fortschritte bringen.

Die bei der Abwasserreinigung und den Waschverfahren anfallenden Feinschlämme müssen einer weiteren Behandlung unterzogen werden. Neben der heute üblichen Entwässerung bis zur Stüchfestigkeit und anschließenden Deponierung als Sondermüll, die erhebliche Kosten verursachen und wertvollen Deponieraum der Sonderabfallkategorie belegen würde, sollten alternative Nachbehandlungskonzepte in Betracht gezogen werden. Prinzipiell kommen für diese hochangereicherten Schlämme die folgenden Varianten in Betracht:

- **Immobilisierung:** Bei den Immobilisierungsverfahren werden Zuschlagstoffe zuge-mischt, welche die Mobilisierbarkeit der Schwermetalle weitestgehend unterbinden sollen. So werden die Schlämme durch Zuschlagstoffe wie Kalk, Zement, Gips, Wasserglas oder Beton verfestigt, und ihre Eluierbarkeit, die Staubbildung und Was-serdurchlässigkeit stark herabgesetzt. Auch organische Bindemittel werden benutzt oder stehen in Erprobung. Neben diesen Verfahren würde auch eine thermische Be-handlung der Restschlämme zu einer Immobilisierung der Schwermetalle führen. Die auf diese Weise stabilisierten Schlämme könnten dann unter geringeren Sicher-heitsanforderungen deponiert werden oder als Erdbaustoffe Verwendung finden.
- **Abtrennung:** Praxiserprobte Verfahren zur Abtrennung der Metalle aus den Schläm-men mit dem Ziel der Wiederverwertung existieren noch nicht. Es liegen jedoch ei-nige vielversprechende Ansätze vor, wobei genauere Beschreibungen der Verfahren allerdings häufig aus Wettbewerbsgründen nicht zur Verfügung gestellt werden. Die Grundkonzeptionen der zur Diskussion stehenden Verfahren sind aber prinzipiell ge-eignet, die Mengen der zu entsorgenden Reststoffe zu reduzieren. Die folgenden An-sätze kommen dazu in Frage:
- Direkte *Verhüttung* der bei der Abwasserreinigung anfallenden Fällungsprodukte. Ein grundsätzlich interessanter Ansatz ist das sogenannte Schlammvererzungsverfahren von Kupczik (SAM). In der SAM-Wasseraufbereitungsanlage werden dem belaste-

ten Prozeßwasser aus der Bodenwäsche sorbierende Gichtstäube mit hohem Fe_3O_4 -Anteil (Magnetit) - ein Abfallprodukt der Hüttenindustrie - beigemischt. Die Gichtstäube adsorbieren die Schwermetalle. Nach einer kurzen Reaktionszeit wird das Schadstoffgemisch über eine Abscheideanlage geführt, deren Kern aus einem Permanentmagneten besteht, und unter Einwirkung der Magnetkräfte abgetrennt. Durch die Rückführung dieser Erzschlämme aus dem SAM-Verfahren in die stahlverarbeitende Industrie und die dortige Aufarbeitung würde ein Wirtschaftsgut geschaffen.

- *Extraktion* der Schwermetalle aus den Schlämmen mit Säuren. Prinzipiell greifen hier die gleichen Verfahrensansätze wie bei der chemischen Bodenreinigung. Die Metalle könnten dann z.B. direkt aus den sauren Extrakten durch Elektrolyse bei unterschiedlichen Abscheidespannungen selektiv zurückgewonnen werden. Oder sie werden als relativ reine Hydroxid- oder Sulfidschlämme ausgefällt und in dieser Form weiterverwertet. Andere aussichtsreiche Verfahrensansätze zur gleichzeitigen Entgiftung von Metallextrakten und Rückgewinnung werden in der Biohydrometallurgie entwickelt.

7. WIEDEREINBAU UND RENATURIERUNG DES BODENS

Ein umfassendes Sanierungskonzept sieht auch die Wiederverwendung eines gereinigten Bodens vor. Ob die gereinigten Böden und die Produkte aus der Schlammbehandlung zum Wiedereinbau geeignet sind, hängt vom Erreichen des Sanierungsziels, der Auswahl der Sanierungsmethode und damit der Beschaffenheit der Endprodukte ab und muß für den Einzelfall gesondert betrachtet werden.

Bei den mechanischen Bodenwaschverfahren wird das gereinigte gröbere Material weitgehend frei von Ton und organischen Substanzen. Durch den Einsatz von Säuren oder Komplexbildnern bei den chemischen Waschverfahren werden die chemischen Bodeneigenschaften stark verändert. Die weitestgehende Veränderung des Bodenmaterials erfolgt bei der thermischen Behandlung. Dabei werden die organischen Bestandteile und Tonminerale fast vollständig zerstört, Hydroxide in Oxide umgewandelt und durch Vergrusung primäre Minerale zerkleinert. Außerdem werden teilweise die pH-Werte stark verändert, so daß eine weitere Nutzungsmöglichkeit der Böden problematisch werden kann (Förstner, 1990).

Abgesehen von diesen Einschränkungen und dem Nachweis der Einhaltung des vorgegebenen Sanierungsziels sind Qualitätsmerkmale wie Körnung, Humusgehalt, Bodenle-

ben aber auch Pflanzenverträglichkeit wichtige Voraussetzungen für eine sinnvolle Wiederverwendung des gereinigten Bodens. Der wiedereinzubauende Boden aus einer Bodenwäsche muß einer chemischen und biologischen Endkontrolle unterzogen werden. Eventuell kann der Boden als verdichtungsfähiges Füllmaterial für Bebauungszwecke oder als Unterboden auf dem sanierten Gelände verwendet und mit unbelastetem Kulturboden abgedeckt werden.

Eine Renaturierung des gereinigten Bodens kann durch entsprechende Zugaben von Humus und bodenverbessernden Substraten erfolgen. Als Zusatzstoffe könnte auch das vor Beginn der Sanierungsarbeiten gerodete Pflanzenmaterial in Frage kommen, welches zerkleinert, vorsortiert und mit dem gereinigten Boden vermischt und homogenisiert wird. Die Unbedenklichkeit des gerodeten Materials muß durch entsprechende Untersuchungen gewährleistet sein.

LITERATUR

- Andraea, M.O. et al. (1984): Changing biogeochemical cycles. In: Nriagu, J.O. (Hrsg.) Changing Metal Cycles and Human Health. Dahlem Konferenzen, Life Sciences Research Report 28, Springer-Verlag Berlin, S. 359-373.
- Anonym (1980): Groundwater strategies. Environ. Sci. Technol. 14, 1030-1035.
- Anonym (1986a): National Priorities List Fact Book. HW 7.3, 94 S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- Anonym (1986b): Leitbild für die schweizerische Abfallwirtschaft, Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 51. Eidgenössische Kommission für Abfallwirtschaft, Bundesamt für Umweltschutz Bern.
- Anonym (1986c): Schweizerische Richtlinie für Schadstoffe in Böden. Bundesamt für Umweltschutz Bern.
- Anonym (1988a): Leidraad Bodemsanering. Aflivering 4. Nov. 1988, Niederländisches Umweltministerium, Staatsuitgeverij, s'Gravenhage.
- Anonym (1988b): Statusbericht zur Altlastensanierung - Technologien und F+E-Aktivitäten. Erarbeitet von Böhnke, B., Pöppinghaus, K., Lühr H.P. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Referat 326/Umweltbundesamt, Projektträger-schaft "Abfallwirtschaft". Bonn/Berlin.
- Anonym (1990): Altlasten. Sondergutachten des Rats der Sachverständigen für Umweltfragen, Dez. 1989, Metzler-Poeschel, Stuttgart.
- Anonym (1992): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992. BGBl. I, Bonn, S. 912.

- Arnth, J.-D., Milde, G., Kerndorff, H., Schleyer, R. (1989): Waste deposit influences on ground water quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality. In: Baccini, P. (Hrsg.) *The Landfill - Reactor and Final Storage. Lecture Notes in Earth Sciences Nr. 20*, Springer-Verlag Berlin, S. 399-416.
- Baccini, P. (Hrsg.) (1989): *The Landfill - Reactor and Final Storage. Lecture Notes in Earth Sciences No 20*, Springer-Verlag Berlin.
- Baccini, P., Belevi, H., Lichtensteiger, T. (1992): Die Deponie in einer ökologisch orientierten Volkswirtschaft. *Gaia* 1, 34-49.
- Barkowski, D., Günther, P., Hinz, E., Röcher, R. (1987): *Altlasten - Handbuch zur Ermittlung und Abwehr von Gefahren durch kontaminierte Standorte. Alternative Konzepte 56*, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe.
- Beitinger, E. (1991): Thermische Reinigung kontaminierter Böden für kokereispezifische Schadstoffe und chlororganische Verbindungen. In: Wilderer P.A. und Kaballo, H.-P. (Hrsg.) *Sanierung kontaminierter Böden. Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, TU München, Berichtsheft Nr. 108*, 197-219.
- Blakey, N.C. (1984): Behaviour of arsenical wastes co-disposed with domestic solid wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 56, 69-75.
- Brümmer, G. (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E., Sadler, P.J. (eds.) *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes. Dahlem Konferenzen, 1986*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 169-192.
- Brümmer, G., Gerth, J., Tiller, K.G. (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39, 37-52.
- Calmano, W. (1989): *Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen - Chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen*. Verlag TÜV Rheinland, 237 S.
- Christensen, T.H. et al. (1987): Behaviour of leachate pollutants in groundwater. In: *Proc. Intern. Symp. on Process, Technology and Environmental Impact of Sanitary Landfill, Cagliari/Italien, Oktober 1987, Paper No. XXXVIII*.
- de Kreuk, J.F. (1986): Microbiological decontamination of excavated soil. In: Assink, J.W. & Van den Brink, W.J. (eds.) *Contaminated Soil*. Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, pp 669-678.
- Ebinghaus, R. (1991): *Aufnahme und Umwandlung von Quecksilber(II)- und Methylquecksilberchlorid durch Schwebstoffbakterien und mikrobielle Biofilme - Untersuchungen zum Speziesverhalten des Quecksilbers in wäßrigen Systemen*. Dissertation Universität Hamburg.
- Eggers, B., Falke, M., Wolff, J. (1989): Geologische Standortuntersuchungen als Grundlage für die Gefährdungsabschätzung von Altlagerungen und Festlegung von Deponiestandorten. *Abfallwirtschaftsjournal* 1 (6), 62-65.
- Ehrig, H.-J. (1983): Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Management Research* 1, 53-68.

- Förstner, U (1986): Chemical forms and environmental effects of critical elements in solid-waste materials - combustion residues. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E., Sadler, P.J. (eds.) *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes*. Dahlem-Konferenzen, Springer Verlag Berlin, S. 465-491.
- Förstner, U. (1988): Geochemische Vorgänge in Abfalldeponien. *Die Geowissenschaften* 6, 302-306.
- Förstner, U. (1989): *Contaminated Sediments*. Springer Verlag Berlin.
- Förstner, U., Kersten, M., Wienberg, R. (1989): Geochemical processes in landfills. In: Baccini, P. (Hrsg.) *The Landfill - Reactor and Final Storage. Lecture Notes in Earth Sciences* 20, S. 39-81. Springer Verlag Berlin.
- Förstner, U. (1990): *Umweltschutztechnik*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- Förstner, U., Colombi, C., Kistler, R. (1990): Dumping of wastes. In: Merian, E. (Hrsg.) *Metals and Their Compounds in the Environment*. Kap. I.7b, S. 333-355. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.
- Förstner, U. (1992): Geochemical concepts in solid waste management. In: Vernet, J.-P. (ed.) *Proc. 5th Intern. Conf. Environmental Contamination, Morges/Schweiz, CEP Consultants Edinburgh*, S. 123-132.
- Franzius, V. (1991): Möglichkeiten zur Bodensanierung. *Chem.-Ing.-Tech.* 63 (4), 348-358.
- Gerth, J., Wienberg, R., Förstner, U. (1991): Chromium in contaminated soils: Bound forms and chromium immobilization by ferrous iron. *Proc. 8th Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment"*, Edinburgh, Sept. 1991, pp 54-57.
- Hartinger (1991): *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik*. Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- Heimhardt, H.-J. (1990): Sanierungsverfahren - Waschen. In: Weber, H.H. (Hrsg.) *Altlasten - Erkennen, Sanieren, Bewerten*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, pp 239-270.
- Hempel, M., Hintelmann, H., Wilken, R.D. (1992): Determination of organic mercury species in soils by HPLC-ultraviolet detection. *Analyst* 117, 669-672.
- Herms, U., Brümmer, G. (1978): Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH-Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand. *Mitt. Deutsche Bodenkdl. Ges.* 27, 23-43.
- Honeyman, B.D., Santschi, P.H. (1988): Metals in aquatic systems - predicting their scavenging residence times from laboratory data remains a challenge. *Environ. Sci. Technol.* 22, 862-871.
- Hünert, R. (1986): *Entwicklung von Verfahren zur Beurteilung des Deponieverhaltens*. Dissertation Universität Paderborn.
- Kerndorff, H., Milde, G., Schleyer, R., Arneht, J.-D., Dieter, H., Kaiser, U. (1988): Grundwasserkontaminationen durch Altlasten: Erfassung und Möglichkeiten der standardisierten Bewertung. In: Wolf, K., Van den Brink, W.J., Colon, F.J. (eds.)

- Contaminated Soil '88. Band 1, S. 129-145. Kluwer Academic Publ., Dordrecht/Niederlande.
- v. Lersner, H. (1992): Wir brauchen bundeseinheitliche Grenzwerte. *Altlasten* 1, 8-10.
- Lion, L.W., Altmann, R.S., Leckie, J.O (1982): Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* 16, 660-666.
- Martin, A. (1990): Thermische Bodenreinigung mit dem BORAN-Wirbelschichtverfahren. *Chem.-Ing.-Tech.* 62 (3), 204-206.
- Nicholson, R.V., Cherry, J.A., Reardon, E.J. (1983): Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case story. 6. *Hydrochemistry. J. Hydrol.* 63, 131-167.
- Padberg, S., May K. (1992): Occurrence and behaviour of mercury and methyl mercury in the aquatic and terrestrial environment. In: Rossbach, M., Schlodt, J.D., Oscapeczuk, P. (eds.) *Specimen Banking - Environmental Monitoring and Modern Analytical Approaches*. Chap. 6.5, 195-215.
- Peiffer, S. (1989): Biogeochemische Regulation der Spurenmetalllöslichkeit während der anaeroben Zersetzung fester kommunaler Abfälle. Dissertation Universität Bayreuth, 197 S.
- Salomons, W., Förstner, U. (1984): *Metals in the Hydrocycle*. Springer Verlag Berlin.
- Salomons, W., Förstner, U. (eds.) (1988): *Chemistry and Biology of Solid Waste - Dredged Material and Mine Tailings*. Springer Verlag Berlin.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P. (1989): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 5. Auflage, überarbeitet von Blume et al. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schoer, J., Förstner, U. (1987): Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallhaltiger Feststoffe. *Vom Wasser* 69, 23-32.
- Selenka, F. (1986): Typische Industriestandorte und ihre Altlastenprobleme. In: Jessberger, H.L. (Hrsg.) *Altlasten und kontaminierte Standorte - Erkundung und Sanierung*. Tagung in Bochum am 2. April 1986. S. 37-38.
- Stigliani, W.M. (1991): *Chemical Time Bombs: Definition, Concepts, and Examples*. Executive Report 16 (CTB Basic Document), IILASA, Luxemburg/Österreich, 23 S.
- Stigliani, W.M. (1992): Chemical time bombs, predicting the unpredictable. In: *Chemical Time Bombs. European State-of-the-Art Conference on Delayed Effects of Chemicals in Soils and Sediments*. Veldhoven/Niederlande, 2.-5. September 1992, S. 12.
- Stumm, W. (1987): *Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley & Sons, New York.
- Tauchnitz, J. et al. (1983): Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 27. Mitt. Zum Verhalten von Schwermetallionen in Deponiestandorten. *Z. Angew. Geol.* 29, 311-317.

- Tucker, S.P., Carson, G.A. (1985): Deactivation of hazardous chemical wastes. *Environ. Sci. Technol.* 19, 215-220.
- Wienberg, R., Förstner, U. (1990): Chemische Umwandlungsvorgänge in Altlasten/Mobilisierung von Schadstoffen. In: Franzius, V., Stegmann, R., Wolf, K. (Hrsg.) *Handbuch der Altlastensanierung*. 6. Lieferung 8/90, Kap. 1.2.1. R.v.Decker's Verlag, G. Schenck Heidelberg.
- Wiles, C.C., Barth, E., de Percin, P. (1988): Status of solidification/stabilization in the United States and factors affecting its use. In: Wolf, K., Van den Brink, W.J., Colon, F.J. (eds.) *Contaminated Soil '88*. Band 1, Kluwer Academic Publ., Dordrecht/Niederlande, S. 947-956.
- Wilken, R.D. (1992): Mercury analysis: Especial examples of species analysis. *Fres. J. Anal. Chem.* 342, 795-801.
- Wilmoth, R.C., Hubbard, S.J., Burckle, J.O., Martin, J.F. (1991): Production and processing of metals: Their disposal and future risks. In: Merian, E. (Hrsg.) *Metals and their Compounds in the Environment - Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. Kapitel I.2, VCH Verlag Weinheim, S. 19-65.