

SCHWEBSTOFFUNTERSUCHUNG UNTER CHEMISCHEN ASPEKTEN

Wolfgang Calmano

Vortrag gehalten am 23.06.1992

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	122
2	Bindung von Schwermetallen in Sedimenten	125
3	Mechanismen der Metallfreisetzung aus Sedimenten	131
4	Säurebildungskapazität und Säureneutralisierungskapazität	136
5	Transfer von Schwermetallen	144
6	Veränderung der phasenspezifischen Schwermetallbindungsformen	150
7	Literatur	154

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Bild 1:	Ursachen der Schadstoffbelastung von Sedimenten	123
Bild 2:	Physiko-chemische Wechselwirkungen in natürlichen Gewässern	126
Bild 3:	Zusammensetzung natürlicher Feststoffe in Gewässern (JENNE, 1977)	127
Bild 4:	Charakteristische Porenwasserzusammensetzung in oxidischen, postoxidischen, sulfidischen und methanogenen Sedimenttypen	130

Bild 5:	Cadmiumgehalte im Elbewasser (unterer Teil) und Salinitätswerte der Probenahmeorte (oberer Teil) (AHLF, 1983)	132
Bild 6:	Einfluß der Salinität auf die Aufnahme von Cd und Cu in Algen	133
Bild 7:	pH- und Redoxpotentialentwicklung während der Oxidation eines anoxischen Sedimentes	134
Bild 8:	Titrationenkurven verschiedener Flußsedimente	139
Bild 9:	Veränderung der Säurebildungskapazität in periodischen Redoxprozessen	141
Bild 10:	Freisetzung von Cd und Cu aus einem Elbesediment bei unterschiedlichen Redox- und pH-Bedingungen	143
Bild 11:	Schematische Ansicht des Mehrkammernsystems	146
Bild 12:	Mobilisierung von Cd aus Hafenschlick durch Meerwasser und Re-Adsorption an verschiedene Modellsedimentkomponenten	148
Bild 13:	Mobilisierung von Cu aus Hafenschlick durch Meerwasser und Re-Adsorption an verschiedene Modellsedimentkomponenten	149
Bild 14:	Sequentielle Extraktion eines anoxischen und oxidierten Elbesediments	151
Bild 15:	Veränderung der phasenspezifischen Bindungsformen von Zn in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen	152
Tab. 1:	Wichtige säurebildende Oxidationsreaktionen in Gewässern mit Säurebildungskoeffizient f	136
Tab. 2:	Wichtigste Pufferreaktionen in Gewässersedimenten	137
Tab. 3:	Zusammensetzung oxischer und anoxischer Porenwässer in Hamburger Baggergut-Spülfeldern (Maaß & Miehlich, 1985)	140
Tab. 4:	Sequentielles Extraktionsschema zur Bestimmung phasenspezifischer Metallbindungsformen	150

1 Einführung

Die Belastung von Sedimenten mit Schadstoffen kann sehr unterschiedliche Ursachen haben (vgl. Bild 1) (SHEA, 1988). Schadstoffe werden über die Luft durch nasse bzw. trockene Deposition in die Gewässer eingetragen. Oberflächenabschwemmungen von Böden, insbesondere auch von landwirtschaftlich genutzten Flächen, sind eine wichtige Komponente der sogenannten diffusen Quellen.

Diesen gegenüber stehen die punktförmigen Quellen, d.h. Einträge aus Industriebetrieben, kommunalen Quellen, Deponiesickerwässern, Baggergutspülfeldern und -verklappungsgebieten und aus Bergwerkshalden, die vor allem lokal eine sehr bedeutende Art des Eintrags von Schwermetallen verursachen. Im Oberlauf der Flüsse fallen die belasteten Sedimente in Stauseen, Rückhaltebecken und Staustufen an. Hafengebiete sind besonders vielfältig von der Sedimentproblematik betroffen. Zum einen liegen die Ursachen in der traditionellen Art der Abfallbeseitigung aus der Schiffsindustrie, den Anlegern und durch Schiffsabfälle und zum anderen in den zunehmenden Baggeraktivitäten, da immer tiefere Schiffahrtsrinnen gefordert werden. Schließlich spielt auch die verstärkte Nutzung der Küstenbereiche, z.B. durch die Öl- und Gasgewinnung, eine nicht unbedeutende Rolle bei der Kontamination von Sedimenten. Diese sehr unterschiedlichen Herkunftsarten von kontaminierten Sedimenten deuten bereits darauf hin, daß es sehr schwer sein wird, generelle Qualitätskriterien für alle Bereiche zu erstellen.

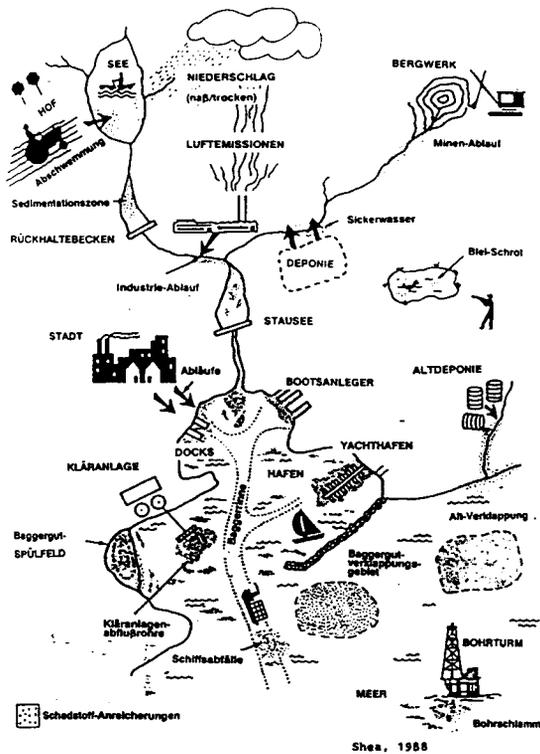


Bild 1: Ursachen der Schadstoffbelastung von Sedimenten

Will man die Gütequalität eines Gewässers beurteilen, dann darf man sich nicht auf die schon seit vielen Jahren intensiv untersuchte Wasserphase beschränken, sondern muß auch die Qualität der im Wasser vorkommenden Feststoffe - also der Sedimente und Schwebstoffe - mit einbeziehen. Im Hinblick auf die Schadstoffgehalte in einem Gewässer haben die Feststoffpartikel mehrere Funktionen:

- Die Schwebstoffe transportieren toxische oder belastende Substanzen.

- Die Sedimente dienen als Zwischen- oder Endlager für diese Stoffe.
- Diese Schadstoffe, und das wird zunehmend erkannt, können unter bestimmten Bedingungen auch wieder freigesetzt werden und dann verstärkt den Organismen zur Verfügung stehen.

Angesichts der Probleme bei der Beseitigung von kontaminierten Sedimenten und den Diskussionen über nachteilige Auswirkungen von Sedimentumlagerungen in Gewässern gewinnt der Aspekt der Sedimentqualität daher eine zunehmende Bedeutung. In letzter Zeit setzt sich immer mehr die Erkenntnis durch, daß es nicht genügt, Grenzwerte - also Totalgehalte - für die Einleitungsgenehmigungen von Schadstoffen oder die Handhabung kontaminierter Sedimente festzulegen. Die vorhandenen Wasserqualitätskriterien müssen als langfristiges Ziel "integrierte Strategien" vorsehen, bei denen die verschiedenen Einflüsse und Prozesse in einem Gewässer gegeneinander abgewogen werden. Auf diese Fragestellungen wird später noch ausführlich eingegangen.

2 Bindung von Schwermetallen in Sedimenten

Zunächst war man bestrebt, die Konzentrationen der Schadstoffe, ihre Verteilung zwischen Feststoffen und Lösung zu messen sowie die Schadstoffquellen aufzuzeigen. Inzwischen haben sich die Schwerpunkte der Untersuchungen mehr in Richtung "Mechanismen" verschoben, welche die Mobilität und Bioverfügbarkeit der einzelnen Schadstoffverbindungen bestimmen. Dabei wird immer deutlicher, daß das Umweltverhalten oder die Toxizität eines Schadstoffes nur im Zusammenhang mit seiner jeweiligen chemischen Form verstanden werden kann. Es wurde der Begriff "Speziation" geprägt, der - etwas unscharf - sowohl für die Anwendung der entsprechenden Analysemethoden zur Bestimmung typischer Schadstoffspezies als auch für die Beschreibung der Verteilung und Umwandlung solcher Spezies in den verschiedenen Umweltdisziplinen verwendet wird.

Ich möchte mich im folgenden auf die Schwermetalle als typische Vertreter persistenter Schadstoffe beschränken. Probleme in der Speziation von Schwermetallen ergeben sich insbesondere in den komplexen heterogenen Gewässersystemen. Viele Schwermetalle sind nur bedingt löslich und lagern sich an die Schwebstoffe und Sedimente an. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu wissen, daß bereits bei einer Schwebstoffkonzentration von ca. 100 mg/l, eine Durchschnittskonzentration für Fließgewässer, über 90% der Metalle mit den Schwebstoffen transportiert werden. Damit besteht die Möglichkeit, daß sich in den Sedimenten allmählich, selbst wenn die Lösungskonzentrationen gering sind, Schadstoffpotentiale aufbauen, aus denen bei veränderten hydrochemischen Bedingungen Schwermetalle mobilisiert werden können. Um Informationen über die mögliche Freisetzung der in den Sedimenten gebundenen Metalle zu erhalten, sind u.a. detaillierte Untersuchungen über die Formen der Metallbindungen sowie über die Wirkung typischer Umweltfaktoren erforderlich.

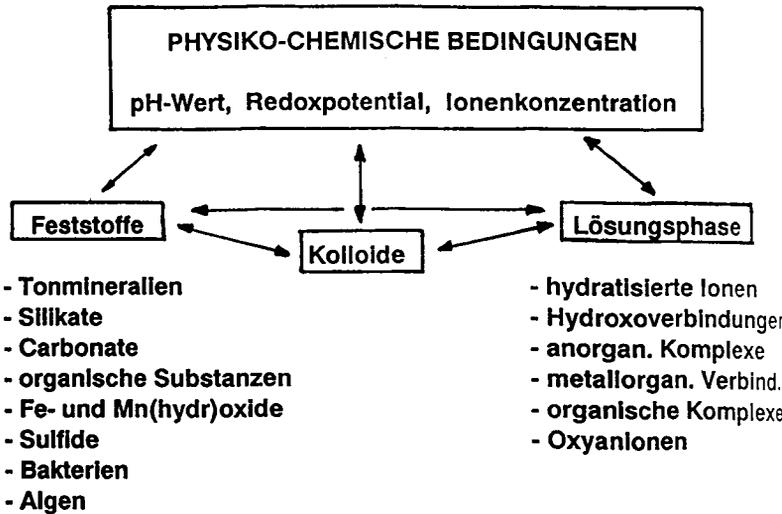


Bild 2: Physiko-chemische Wechselwirkungen in natürlichen Gewässern

Diese Wechselwirkungen sind sehr komplex (vgl. Bild 2). Die partikulären Phasen in Gewässern setzen sich zusammen aus Tonmineralen, Silikaten, Carbonaten, organischem Material (Humussubstanzen), biologischem Material (Algen, Bakterien), Eisen- und Manganoxiden und -oxidhydraten sowie Sulfiden (in anoxischen Sedimenten). Die Bindungsformen von Schwermetallen an diesen Sedimentkomponenten sind das Produkt von Wechselwirkungsprozessen, die nicht nur durch die physiko-chemischen Bedingungen im System und die chemischen Formen der gelösten Spezies, sondern auch durch die Zusammensetzung, Konzentration und Bedingungen der Feststoffkomponenten geprägt werden. Die Desorption oder Remobilisation von Schwermetallen aus diesen Feststoffkomponenten hängt in hohem Maße von der Art der chemischen Bindung und vom Redoxpotential, dem pH-Wert, der Ionenstärke sowie von der Feststoffkonzentration ab.

Die Untersuchung dieser Wechselwirkungsprozesse wird dadurch erschwert, daß die Metalle in Lösung nicht in einer einheitlichen chemischen Form, sondern z.B. als hydratisierte Ionen, Hydroxoverbindungen, anorga-

nische und organische Komplexverbindungen und Oxyanionen vorliegen, und daß die einzelnen Feststoffkomponenten nicht fein säuberlich voneinander getrennt existieren, sondern ein komplexes, unauflösbares heterogenes Gemisch bilden. Ein typisches Beispiel für ein Partikel in einem Gewässer zeigt Bild 3.

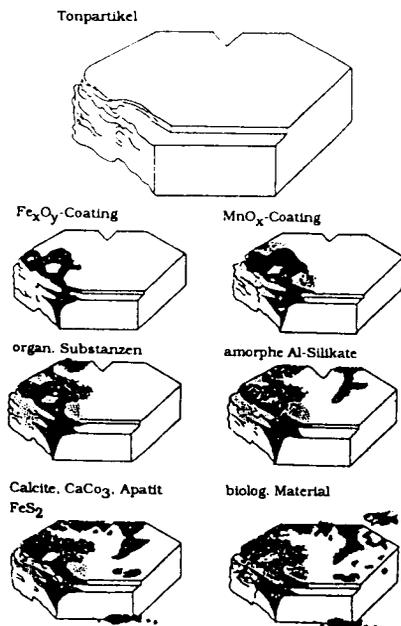


Bild 3: Zusammensetzung natürlicher Feststoffe in Gewässern (JENNE, 1977)

Betrachtet man ein Tonmineralpartikel als Matrix, an dem ein Teil der Schwermetalle gebunden ist, dann kann dieses mit den unterschiedlichsten, mehr oder weniger stabilen und auch thermodynamisch labilen Komponenten verbunden sein, in denen die Schwermetalle wegen der reaktiven Oberflächen zum Teil stark angereichert sein können. Vor allem Mangan- und Eisenoxidhydrat-Coatings sowie organische Oberflächen sind die bevorzugten Sorptionsmedien in diesem System.

Organische Substanzen werden über Bodenabschwemmungen oder mit Abwässern eingetragen, oder sie bilden sich im Gewässer. Sie führen dazu, daß die Schwebstoffe und das Sediment kein stabiles System darstellen, sondern sich zum Teil sehr dynamisch entwickeln. Organische Oberflächen können auf verschiedenen Wegen gebildet werden:

- durch Zersetzung von pflanzlichem und tierischem Material;
- infolge der Aggregation niedermolekularer organischer Substanzen;
- durch niedermolekulares organisches Material, das an Ton- oder Metalloxid-Partikeln sorbiert wird;
- durch Mikroorganismen, wie z.B. Bakterien und Algen.

Bei der Umbildung und Zersetzung organischer Substanzen im Sediment spielen Mikroorganismen eine entscheidende Rolle. Sie vermehren sich durch Teilung und bilden mit der Zeit einen sogenannten Biofilm. In diesem Biofilm finden fast alle wichtigen Reaktionen statt, die zur Anreicherung, Umwandlung und Mobilisierung von Schadstoffen führen. Obwohl die Unterschiede zwischen den verschiedenen organischen Oberflächen in Bezug auf die Metallbindung bisher noch nicht vollständig erklärbar sind, stimmt man darin überein, daß die wichtigsten funktionellen Gruppen aus phenolischen Hydroxyl-, Carboxyl- und Aminogruppen bestehen. Besonders feste Bindungen bilden salicylsäureanaloge Chelatkomplexe.

Mineralische Phasen als Sorptionssubstrate für Schwermetalle lassen sich auf zwei Hauptquellen zurückführen:

- Die *endogenen* Fraktionen der Feststoffe enthalten Minerale, die bei Prozessen gebildet werden, welche direkt im Wasserkörper stattfinden. Die Entstehung solcher Mineralverbindungen wird durch das Absetzverhalten der Partikel, durch wasserfiltrierende Organismen und durch Flockungsprozesse beeinflusst. Endogene Prozesse zeigen einen deutlich zeitabhängigen Charakter und werden zudem oft durch die biologische Produktivität gesteuert.
- *Authigene* (oder *diagenetische*) Fraktionen umfassen die Minerale, die durch die Prozesse im Sediment gebildet werden. Bei der Zersetzung von organischem Material durch Mikroorganismen wird gelöster Sauerstoff verbraucht. In den tieferen Sedimentschichten bilden sich verschiedene anoxische Zustände aus. Die treibende Kraft sind dabei Mikroorganismen, die auch unter

anoxischen Bedingungen organische Stoffe abbauen können. In ihrem Stoffwechsel dienen an Stelle des Sauerstoffs die Anionen Nitrat und Sulfat, oxidische Eisen- und Manganminerale und die organische Substanz als terminale Elektronenakzeptoren.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung der Sedimente werden durch diese Prozesse zum Teil verändert. So werden bestimmte Minerale wie Eisen- und Manganoxidhydrate aufgelöst. Andererseits kommt es durch die mikrobielle Produktion der Anionen Carbonat, Phosphat und Sulfid zu Mineralneubildungen. Diese durch mikrobielle Prozesse bewirkte Sedimentumwandlung wird als "Frühdiagenese" bezeichnet. Ein großer Teil des Sedimentes, wie etwa die Tonminerale, wird dabei überhaupt nicht oder nur wenig verändert.

Am deutlichsten hinterläßt die Frühdiagenese ihre Spuren im Porenwasser der Sedimente. Es ist deshalb ein ganz wichtiges Medium, wenn man die biologischen und chemischen Umsetzungsprozesse in einem Gewässer untersuchen möchte (vgl. Bild 4).

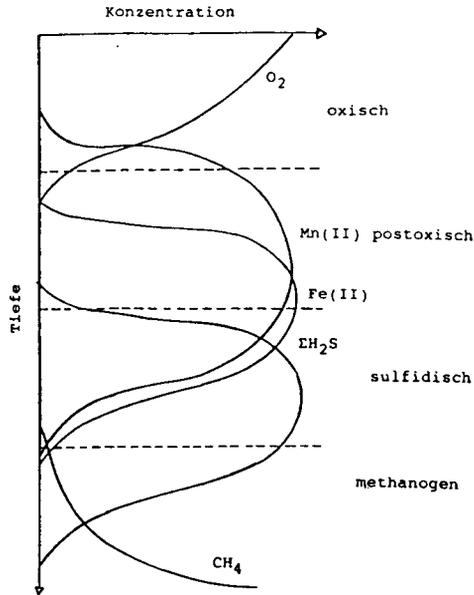


Bild 4: Charakteristische Porenwasserzusammensetzung in oxischen, postoxischen, sulfidischen und methanogenen Sedimenttypen

Man unterscheidet oxische, postoxische, sulfidische und methanogene Sedimenttypen (BERNER, 1981). In oxischen Sedimenten enthält das Porenwasser gelösten Sauerstoff. Im postoxischen Bereich liegen der Sauerstoff- und Sulfidgehalt unter der üblichen Nachweisgrenze von $1 \mu\text{M/l}$, und es treten aufgrund der reduktiven Auflösung oxischer Mangan- und Eisenminerale hohe Mn(II)- und Fe(II)-Konzentrationen im Porenwasser auf. Im sulfidischen Milieu liegen kaum noch reduzierbare Minerale vor, so daß die Sulfatreduktion beim Abbau der organischen Substanz dominiert. Das Porenwasser enthält viel Sulfid und wenig gelöstes Eisen und Mangan, da die Metalle als Sulfide gefällt werden. In methanogenen Sedimenten ist schließlich auch das Sulfat verbraucht, so daß Methan durch die Reduktion organischer Verbindungen gebildet wird.

3 Mechanismen der Metallfreisetzung aus Sedimenten

Der Eintrag von belasteten Sedimenten in die Küstenregionen ist eine neue und beunruhigende Erfahrung. Sie zeigt auch, wie nachteilig auf längere Sicht solche Aktionen wie das Schlickeggen im Hamburger Hafen sind. Dies alles wäre weniger problematisch, wenn die Schadstoffe an den Schwebpartikeln fest gebunden blieben, diese abgelagert und vielleicht mit sauberen Sedimenten zugedeckt würden. Leider gibt es jedoch Vorgänge, die zu einer Freisetzung der Schadstoffe und damit zum Übergang in die Wasserphase führen.

Abgesehen von Eisen und Mangan sind die Schwermetalle im allgemeinen nicht direkt an den mikrobiellen Umsetzungen beteiligt. Durch die Änderung der Feststoff- und Porenwasserzusammensetzung und der physikochemischen Parameter wird jedoch die Mobilität und damit die Verteilung der Metalle zwischen gelöster und fester Phase verändert. Betrachtet man die potentielle Freisetzung von Schwermetallen aus Sedimenten, dann steht an erster Stelle die Veränderung des pH-Wertes, insbesondere, wenn bei chemischen Umsätzen Säure produziert wird. Komplexbildner wie NTA, als Ersatzstoff für die Waschmittelposphate eingesetzt, können ebenfalls Metalle gut in Lösung halten. Bei der Diskussion um NTA hatte man lange übersehen, daß die Einträge von EDTA viel problematischer sind, weil diese Substanz im Gegensatz zu NTA nur schwer abgebaut wird.

Weitere Effekte, die besonders beachtet werden müssen, sind Veränderungen der Redoxbedingungen und der Anstieg der Salzgehalte. In Ästuarien, z.B. im Bereich der Tide-Elbe, ist vor allem mit zwei Faktoren zu rechnen, die mobilisierend wirken können:

Da ist zunächst der Salzgradient, je nach Oberwasserführung der Elbe ungefähr zwischen km 680 und km 700. Durch diesen Salzeinfluß und die hydrodynamischen Bedingungen wird u.a. auch die Schwebstoffkonzentration verändert, und es kann sich eine Trübungswolke ausbilden. Die erhöhten Feststoffgehalte sind auch Ursache für Baggerarbeiten in diesem Flußabschnitt.

Zum anderen hat sich herausgestellt, daß die Veränderung der Sauerstoffgehalte von besonderem Interesse sein könnte. Diese sind jahreszeitlich bedingt sehr starken Schwankungen unterworfen. Der Begriff des "Sauerstofflochs" unterhalb von Hamburg, das sich im Sommer einstellt, ist bekannt. Im Frühjahr gibt es ein weiteres Sauerstoffloch weiter flußabwärts. Letztes Jahr war es wegen der niedrigen Oberwasserführung extrem ausgeprägt, und es wurden Werte unter 1 mg/l Sauerstoff gemessen. Wir wissen noch nicht, welche Auswirkungen diese Schwankungen der Redoxbedingungen auf die Gehalte von Schadstoffen, insbesondere von Schwermetallen, im Sediment insgesamt haben.

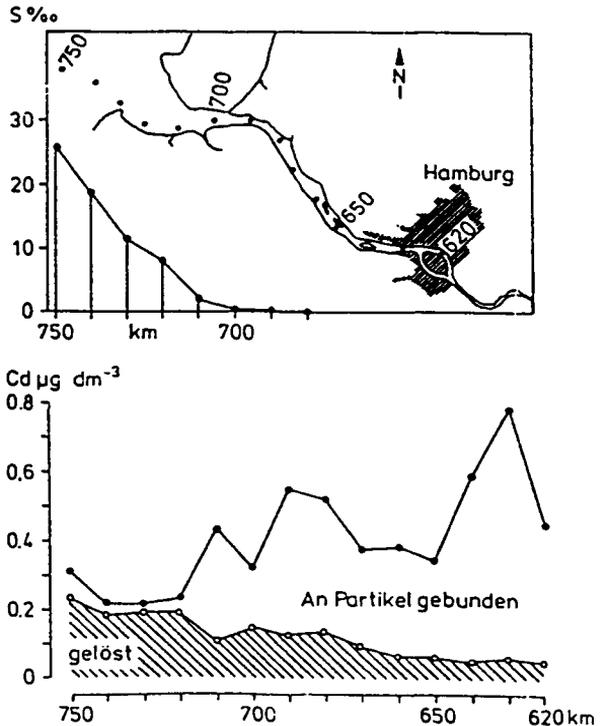


Bild 5: Cadmiumgehalte im Elbewasser (unterer Teil) und Salinitätswerte der Probeorte (oberer Teil) (AHLF, 1983)

Der Einfluß dieser Bedingungen auf das Verhalten von Metallen wurde unter anderem im Sonderforschungsbereich "Tide-Elbe" untersucht. In der ersten Phase wurden die Einflüsse der erhöhten Salinität betrachtet, nicht nur auf die Verteilung zwischen gelösten und festen Phasen, sondern auch hinsichtlich der biologischen Verfügbarkeit von Metallen. Beispielsweise konnte unter sehr günstigen Bedingungen im Frühjahr gezeigt werden, daß die Gehalte von Cadmium an den Feststoffen der Tide-Elbe abnehmen, die gelösten Anteile zum äußeren Ästuar hin jedoch ansteigen (AHLF, 1983). Während der erste Befund auch durch die Vermischung mit wenig belastetem Nordseeschwebstoff erklärt werden kann, ist der Anstieg in der Wasserphase ein eindeutiger Hinweis auf eine verstärkte Freisetzung von Cadmium (vgl. Bild 5).

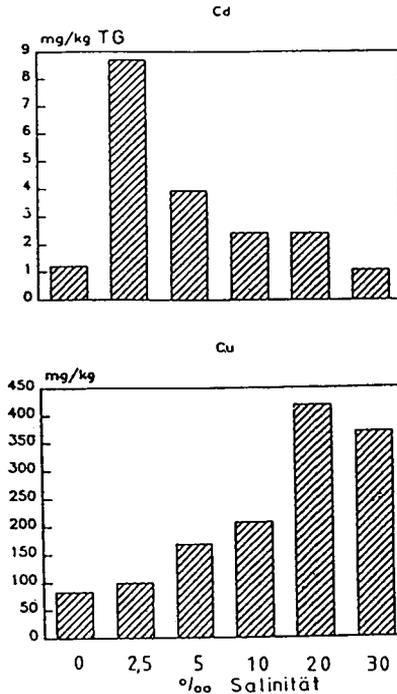


Bild 6: Einfluß der Salinität auf die Aufnahme von Cd und Cu in Algen

Für die Untersuchung dieser Freisetzungseffekte und vor allem, um festzustellen, in welchem Ausmaß die Schwermetalle in die biologischen Systeme übertragen werden, wurden ganz einfache Laborsysteme eingesetzt. Beispielsweise ein Zweikammernsystem, das aus zwei gegeneinandergesetzten, gläsernen Halbkugeln besteht, die durch eine $0.45\ \mu\text{m}$ -Membran voneinander getrennt sind, so daß nur gelöste Verbindungen hindurchtreten können. In der einen Kammer befindet sich das Sediment, in der anderen der Bioindikator, z.B. Algenzellwände oder lebende Algen. Die äußeren Bedingungen, pH-Wert, Redoxpotential, Salzgehalte, usw. lassen sich in diesem System problemlos variieren, so daß deren Einfluß auf die Mobilität und die Bioverfügbarkeit der Metalle gezielt untersucht werden kann.

In Bild 6 sind Beispiele für den Einfluß unterschiedlicher Salzkonzentrationen auf die Aufnahme von Metallen wiedergegeben, die aus Sedimenten freigesetzt wurden. Die Anreicherung von Cadmium an Algen erfolgt bei wesentlich niedrigeren Salzgehalten als die Aufnahme von Kupfer. Auf der anderen Seite nimmt die Metallaufnahme mit steigender Salinität wieder ab. Diese Beispiele geben einen ersten Eindruck dafür, daß die Bedingungen im Tidebereich die Freisetzung aus den Sedimenten und die biologische Aufnahme einzelner Spurenelemente auf sehr unterschiedliche Weise beeinflussen können.

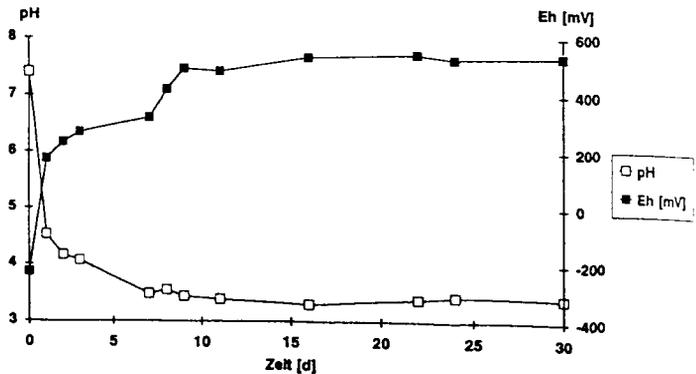


Bild 7: pH- und Redoxpotentialentwicklung während der Oxidation eines anoxischen Sedimentes

Noch wesentlich intensiver sind die Einflüsse von Oxidationsprozessen auf die Metallfreisetzung. In vielen Flüssen, Stauhaltungen und vor allem in den großen Häfen muß zur Aufrechterhaltung der Schifffahrt gebaggert werden. Bei den Baggararbeiten werden in der Regel anoxische Sedimente in sauerstoffreichem Flußwasser suspendiert, vom Grund des Gewässers entfernt, an Land deponiert oder im Gewässer umgelagert. Dabei ändern sich die Redoxbedingungen. Veränderungen des Redoxpotentials führen immer zu einer Änderung des pH-Wertes, auch wenn davon in einem gut gepufferten Sediment vorübergehend nur Mikrozonon oder -bereiche betroffen sind und die Änderung nicht direkt meßbar sein muß. Man kann solche Prozesse im Labor simulieren, indem man anoxische Sedimentsuspensionen belüftet und dabei die Veränderungen mißt. Ein besonders deutliches Beispiel zeigt Bild 7, in der die Veränderung des Redoxpotentials zusammen mit den resultierenden pH-Werten während der Belüftung einer anoxischen Schlickprobe aus dem Hamburger Hafen wiedergegeben ist.

Nachdem die anoxische Schlicksuspension dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt wurde, stieg das Redoxpotential von ca. -100 mV konstant an und erreichte nach einer Woche einen Wert von +500 mV. Parallel dazu sank der pH-Wert aus dem neutralen Bereich auf einen Wert von 4 und im weiteren Verlauf bis fast auf pH 3. Diese deutliche pH-Absenkung ist nicht alleine auf chemische Oxidationsprozesse zurückzuführen, sondern wird auch in erheblichem Maße durch die Tätigkeit von Thiobakterien (*T. thiooxidans* und *T. ferrooxidans*) verstärkt (CALMANO und AHLF, 1988).

4 Säurebildungskapazität und Säureneutralisierungskapazität

Die wichtigsten chemischen Oxidationsreaktionen, die zu einer Senkung des pH-Wertes führen können, sind in Tabelle 1 aufgelistet (HONG et al., 1991).

Elemente	Reaktionen	f
anorganisch	S $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
	S $\text{S}^0 + 3/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
	S, Fe $\text{FeS} + 9/4 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2
	S, Fe $\text{FeS}_2 + 15/4 \text{O}_2 + 5/2 \text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	4
	Fe $\text{Fe}^{2+} + 1/4 \text{O}_2 + 5/2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}^+$	2
	N $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	2
organisch	N $\text{NO}_x + 1/4(5-2x)\text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	1
	N $\text{R-NH}_2 + 2 \text{O}_2 = \text{R-OH} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	1
	S $\text{R-SH} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_2 = \text{R-OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2

Tab. 1: Wichtige säurebildende Oxidationsreaktionen in Gewässern mit Säurebildungskoeffizient f

Im System Sediment/Wasser sind die bedeutendsten Komponenten, bei deren Oxidation Wasserstoffionen freigesetzt werden, vor allem anorganische und organische Schwefel-, Stickstoff- und Eisenspezies. Sie bilden die *Säurebildungskapazität* (engl.: *acid producing capacity = APC*) des Systems.

Die Versauerung eines Sediment/Wasser-Systems führt zur Freisetzung von Schwermetallen. Ob und in welchem Ausmaß ein solches System versauert und damit Schwermetalle in Lösung gehen, hängt von der *Säureneutralisierungskapazität* (engl.: *acid neutralization capacity = ANC*) ab. Die Säureneutralisierungskapazität (ANC) eines natürlichen Gewässers setzt sich zusammen aus der Säureneutralisierungskapazität der Feststoffe ANC_s und derjenigen der gelösten Phase ANC_{aq} :

$$\text{ANC} = \text{ANC}_s + \text{ANC}_{\text{aq}}$$

Die ANC_{aq} der gelösten Phase läßt sich durch die Bruttogleichung

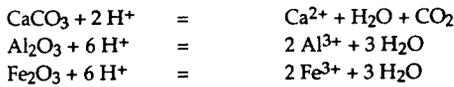
$$ANC_{aq} = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + 2 [S^{2-}] + [HS^-] + [NH_3] - [H^+]$$

beschreiben.

Entsprechend gilt für die ANC_s der Feststoffe im pH-Bereich > 5 :

$$ANC_s = 2 [CaO] + 2 [MgO] + 2 [Na_2O] + 2 [K_2O] + 2 [MnO] + 2 [FeO] - 2 [SO_3] - 2 [P_2O_5] - [HCl]$$

In Gewässern ist ANC_s immer sehr viel größer als ANC_{aq} . Die wichtigsten Pufferreaktionen, die in Sedimenten stattfinden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.



Tab. 2: Wichtigste Pufferreaktionen in Gewässersedimenten

Aus den beiden Parametern Säureneutralisierungskapazität (ANC) und Säurebildungskapazität (APC) läßt sich für die Praxis eine "effektive Säurebildungskapazität (APC_{eff})" ermitteln, die bei der Aufstellung von Sedimentqualitätskriterien sehr hilfreich sein kann. Für die effektive Säurebildungskapazität (APC_{eff}) einer Sedimentsuspension gilt:

$$APC_{eff} = V / W ([H^+]_e - [H^+]_o),$$

mit: (APC_{eff}) = effektive Säurebildungskapazität

V = Volumen der Suspension

W = Gewicht des Feststoffes

$[H^+]_{o,e}$ = Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung vor bzw. nach Oxidation der Suspension.

Beispielsweise wurde mit Hilfe dieser Beziehung bei einem Elbesediment nach einer Oxidationszeit von 35 Tagen, einem Anfangs-pH-Wert von $pH_o = 7.03$ und einem pH-Wert nach der Oxidation von $pH_e = 3.29$ eine ef-

fektive Säurebildungskapazität von $APC_{\text{eff}} = 5.12 \text{ mmol kg}^{-1}$ erhalten. Solche einfachen Testverfahren erlauben bessere Aussagen über die Sedimentqualität als einfache Grenzwertbetrachtungen.

Eine andere Möglichkeit zur Voraussage von pH-Effekten ist die Titration eines Sedimentes mit Säure. Dabei erhält man Aussagen zur Säureneutralisierungskapazität. Wir haben versucht, hier ein einfaches, praktikables Verfahren aufzustellen und die Säureneutralisierungskapazität mit dem Begriff " pH_{diff} " zu quantifizieren. Stellt man z.B. eine 10%-ige Suspension eines getrockneten Sediments in destilliertem Wasser her, mißt den pH-Wert (pH_0) und führt das gleiche auch mit 0.1 N Säure durch, in welcher der pH-Wert nach einstündigem Schütteln gemessen wird (pH_x), dann lassen sich 3 Kategorien für $pH_{\text{diff}} = pH_0 - pH_x$ aufstellen:

$pH_{\text{diff}} < 2$ = gut gepuffert

$pH_{\text{diff}} 2-4$ = mittelmäßig gepuffert und

$pH_{\text{diff}} > 4$ = schwach gepuffert.

Eine kurzfristige Mobilisation von Schwermetallen ist immer dann zu erwarten, wenn die Puffer- oder Säureneutralisierungskapazität eines Sediments gering und die effektive Säurebildungskapazität hoch ist.

Bild 8 zeigt in einem Vergleich die Titrationskurven von Sedimenten aus 5 deutschen Flüssen. Während bei dem Neckarsediment ein ausgeprägtes Plateau im pH-Bereich zwischen 5 und 6 zu erkennen ist, was auf eine gute Pufferung dieses Sediments durch CaCO_3 hindeutet, und bei dem Rhein- bzw. Mainsediment dieses Plateau bereits deutlich abnimmt, zeigen das Elbe- und Wesersediment kaum noch Puffereigenschaften.

Sedimente mit hohen Sulfidgehalten aus dem Hamburger Binnenhafen erreichen schon nach kurzem Kontakt mit der Luft pH-Werte zwischen 4 und 5. Ähnliche bzw. noch niedrigere pH-Werte wurden auf Hamburger Hafenschlick-Spülfeldern gemessen. Wegen der sehr geringen Säureneutralisierungskapazität des Schlicks, die bereits im Zeitraum von einigen Monaten bis wenigen Jahren verbraucht ist, wurden Schwermetalle infolge der pH-Absenkungen freigesetzt und in hohem Maße in Nutzpflanzen angereichert, die auf diesen Spülfeldern angebaut wurden.

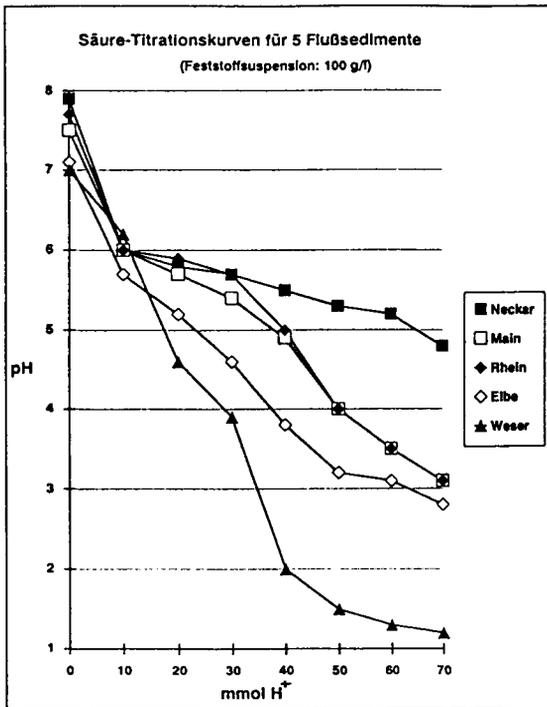


Bild 8: Titrationskurven verschiedener Flußsedimente

Ebenfalls hohe Schwermetallkonzentrationen finden sich in den Spülfeldporenwässern, vor allem in den älteren, oxidierten Flächen, und bilden somit eine Gefahr für das Grundwasser. Die Tabelle 3 zeigt einige typische Komponenten in Spülfeldporenwässern und vergleicht die Konzentrationen in anoxischen Porenwässern von neuen Schlickauflagen mit denen bereits oxidierte Sedimente (MAAß und MIEHLICH, 1985). Beim Übergang von anoxischem zu oxischem Porenwasser nehmen die Nitratkonzentrationen deutlich zu, und Ammonium geht entsprechend zurück. Die Eisen- und Arsengehalte nehmen ebenfalls ab, während die Zink- und Cadmiumkonzentrationen stark ansteigen.

	anoxisches Porenwasser	oxisches Porenwasser
Nitrat	< 3 mg/l	120 mg/l
Ammonium	125 mg/l	< 3 mg/l
Eisen	79 mg/l	< 3 mg/l
Zink	< 30 µg/l	> 5000 µg/l
Cadmium	< 0.1 µg/l	80 µg/l
Arsen	150 µg/l	15 µg/l

Tab. 3: Zusammensetzung oxischer und anoxischer Porenwässer in Hamburger Baggergut-Spülfeldern (Maaß & Miehlich, 1985)

Ähnliche Effekte lassen sich auch in den tide-beeinflußten Süßwasserwattflächen der Elbe feststellen, die periodisch trockenfallen und überflutet werden. Durch den Eintrag von sauerstoffreichem Porenwasser während der Flutphase wird ein Teil der Metallverbindungen in leichter lösliche Formen überführt und über das Porenwasser an das Flußwasser abgegeben. Wir haben diesen Vorgang als "oxidatives Pumpen" bezeichnet. Welche Mengenanteile er an der Gesamtbilanz ausmacht, ist noch nicht bekannt und wird weiter untersucht (KERSTEN et al., 1985).

Bei periodischen Änderungen des Redoxpotentials kann sich unter bestimmten Bedingungen die Säurebildungskapazität eines Sediment/Wasser-Systems verändern. Bei der Betrachtung eines geschlossenen Systems kann man davon ausgehen, daß sich die Gesamt-Säurebildungskapazität nicht ändert. Während der Oxidation findet ein Transfer von Wasserstoffionen in die Wasserphase statt. Diese Wasserstoffionen werden bei darauffolgenden Reduktionsprozessen wieder verbraucht, so daß die Bilanz insgesamt ausgeglichen ist.

Ganz anders können die Verhältnisse in einem offenen System, z.B. einem Fließgewässer, aussehen. Je nach spezifischen Eigenschaften des Systems und den Reaktionsbedingungen können säureproduzierende bzw. säurekonsumierende Komponenten ausgetragen und somit die Gesamt-Säurebildungskapazität bzw. -neutralisierungskapazität irreversibel verändert werden.

Ohne auf die Vielzahl der möglichen Reaktionen näher einzugehen, soll dies an zwei Beispielen erläutert werden (vgl. Bild 9). Die erste Reaktion ist charakterisiert durch die Reduktion von Sulfat. Das gebildete Sulfid wird im Sediment fixiert und führt dort zu einem Anwachsen der Säurebildungskapazität (APC_s). Gleichzeitig steigt die Säureneutralisierungskapazität in der Lösung (ANC_{aq}) durch die Bildung von HCO_3^- an, und da sie mobil ist, kann sie durch Diffusion oder Advektion in das überliegende oder überströmende Wasser ausgetragen werden. Es findet eine Aufspaltung in eine mobile ANC_{aq} und immobile APC_s statt. Diese immobile APC_s führt bei der folgenden Oxidation zu einer weiteren Verminderung der ANC_{aq} , da Wasserstoffionen produziert werden, die mit HCO_3^- zu flüchtigem CO_2 und H_2O reagieren, und es kann zu einer dauerhaften Versauerung des ganzen Systems kommen.

Beispiel: die gebildete $ANC(aq)$ ist mobil und wird aus dem System ausgetragen

oxische Bedingungen

anoxische Bedingungen

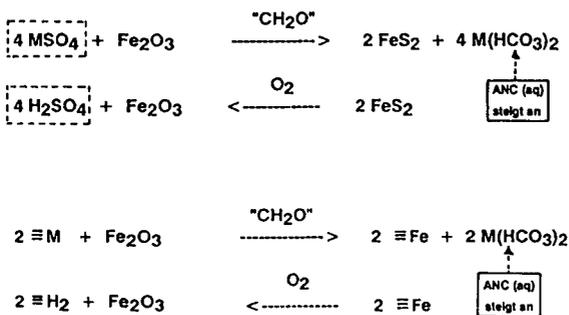


Bild 9: Veränderung der Säurebildungskapazität in periodischen Redoxprozessen

Im zweiten Reaktionsbeispiel verdrängt das bei der Reduktion von Eisenoxiden gelöste Fe^{2+} andere Kationen, z.B. Ca^{2+} oder Mg^{2+} , von der Feststoffoberfläche. Wieder findet ein Austrag der gelösten Kationen und HCO_3^- durch Diffusion und Advektion statt. Im folgenden

Oxidationsprozeß wird Fe^{2+} zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ umgewandelt, und dabei entstehen Wasserstoffionen, die ihrerseits andere adsorbierte Kationen verdrängen können und zur Versauerung des Systems beitragen.

Wir haben untersucht, wie sich Veränderungen des Redoxpotentials auf die Mobilisierung von Schwermetallen auswirken (CALMANO et al., 1992). Wie bereits erwähnt, sind solche Veränderungen in einem schwach gepufferten Sediment immer von pH-Wert-Änderungen begleitet. Es ist daher von Interesse, sowohl den Einfluß des Redoxpotentials als auch des pH-Wertes zu ermitteln. Dazu wurden in einem anoxischen Sediment aus dem Hamburger Hafen und in derselben, aber oxidierten Probe verschiedene pH-Werte fest eingestellt und die Freisetzung von Cd, Cu, Pb und Zn gemessen. Bild 10 zeigt die Ergebnisse für Cd und Cu.

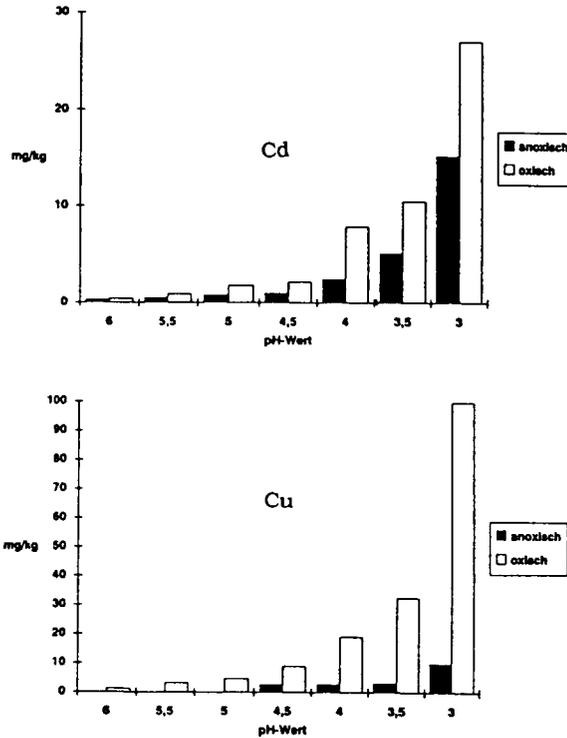


Bild 10: Freisetzung von Cd und Cu aus einem Elbesediment bei unterschiedlichen Redox- und pH-Bedingungen

Wie erwartet, war bei beiden Metallen der pH-Wert der dominierende Faktor für die Freisetzung. Bei pH-Werten unter 4,5 tritt dieser Effekt immer stärker in den Vordergrund. Allerdings werden in dem oxidierten Sediment deutlich höhere Metallanteile mobilisiert als in der anoxischen Probe. Bei gleichen pH-Werten liegen in der oxischen Sedimentprobe die freigesetzten Anteile Cu (ähnlich verhält sich Pb) um den Faktor 10 höher. Für Cd (und Zn) sind die Unterschiede nicht ganz so hoch (ca. Faktor 2). Die Ergebnisse zeigen, daß beide Einflußgrößen, sowohl der pH-Wert als auch das Redoxpotential, die Freisetzung von Schwermetallen aus Sedimenten beeinflussen.

5 Transfer von Schwermetallen

Um das Verhalten von Schwermetallen in Sedimenten und Porenwasser sowie ihren potentiellen Transfer in Richtung biologisches Material besser zu verstehen, sind Untersuchungen zur Speziation der Metalle in Lösung und vor allem zur Bestimmung der Feststoffbindungen notwendig. Nur so hat man die Möglichkeit, die Verhältnisse realistisch zu modellieren. Dazu benötigt man vor allem Daten:

- zu Bindungsfestigkeiten und -kapazitäten an den wichtigen Sedimentkomponenten;
- zu relativen Häufigkeiten dieser Komponenten;
- zum Einfluß von "coatings" auf den Partikeln;
- zum Einfluß der Partikelaggregation;
- zu wichtigen physiko-chemischen Parametern;
- zur Kinetik von Sorptions-/Desorptionsprozessen und zum Metalltransfer zwischen den einzelnen Sedimentkomponenten.

Bis heute ist es aber noch nicht gelungen, befriedigende Modelle für diese Prozesse zu entwickeln. Das hat verschiedene Gründe:

- In natürlichen Gewässern ändern sich laufend die Oberflächeneigenschaften der Partikel durch die unterschiedlichsten Prozesse, wie z.B. Koagulation oder Ausfällung.
- Der Einfluß organischer Liganden und funktioneller Gruppen ist bisher nur unbefriedigend zu bestimmen.
- Es können starke Konkurrenzeffekte zwischen den verschiedenen Sorptionsplätzen auf einer Partikeloberfläche auftreten.
- Die Reaktionskinetik der einzelnen Verbindungen läßt sich in einer Mischung verschiedener Komponenten, wie sie ein natürliches Sediment darstellt, nicht ermitteln.

Diese Einschränkungen wurden von HONEYMAN und SANTSCHI (1988) eingehend diskutiert. Sie kamen zu dem Schluß, daß in Gewässern mit geringen Partikelkonzentrationen "... diese Wechselwirkungen und Effekte im allgemeinen die Ermittlung von Verteilungskoeffizienten um 1 bis 3 Grö-

Benordnungen nach oben bzw. unten beeinflussen können". In Bezug auf Systeme mit höheren Feststoffgehalten wie Fließgewässer oder Sedimente erscheint dies um so schwieriger.

Eine Möglichkeit, den Feststoff-/Lösungs-Wechselwirkungen in solchen komplexen Systemen zumindest qualitativ näherzukommen, führt über direkte, experimentelle Untersuchungsansätze. Um mehr über die Mechanismen zu erfahren, aber auch um speziell Aussagen über Transferprozesse von Schwermetallen zu erhalten, haben wir das Zweikammersystem zu einem sogenannten Mehrkammersystem weiterentwickelt (vgl. Bild 11), (CALMANO et al., 1988; CALMANO, 1989).

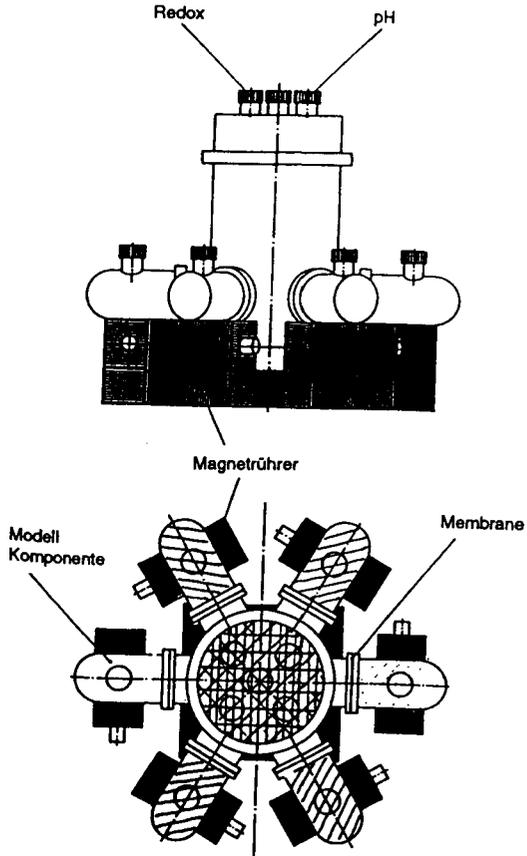


Bild 11: Schematische Ansicht des Mehrkammersystems

Es besteht aus einer zentralen Kammer, die durch $0,45\ \mu\text{m}$ -Membrane von 6 äußeren Kammern getrennt ist. Damit kann das Konkurrenzverhalten verschiedener fester Modellschubstanzen bei der Wiederadsorption von Schadstoffen bestimmt werden, die z.B. aus einer Schlickprobe in der zen-

tralen Kammer unter den experimentellen Bedingungen freigesetzt wurden. Dies war bei den üblichen Versuchsansätzen bisher nicht möglich, da die Metalle nach einer Mobilisation infolge einer Änderung der Milieubedingungen größtenteils wieder von den Feststoffen gebunden werden. Als Modellsubstrate wurden solche Feststoffe eingesetzt, die auch in einem natürlichen Sediment vertreten sind, z.B. Quarz, Tonminerale, Aluminiumoxid, Eisen- und Manganoxid und als organische Komponente Algenzellwände. Auch die Mengenanteile wurden so gewählt, wie sie etwa in einem Sediment vorliegen können.

Der praktische Bezug liegt darin, daß man mit Hilfe dieses Systems z.B. die Auswirkungen von Baggerarbeiten, Schlickeggen oder Verklappung von Sedimenten in fluviatilen und marinen Bereichen abschätzen kann. Dabei spielen Redox- und die damit verbundenen pH-Veränderungen neben Salinitätseinflüssen die bedeutendste Rolle.

Beispielweise simulierten wir die Verklappung von Hamburger Hafenschlick in Meerwasser. Dazu wurde in die zentrale Kammer anoxischer Hafenschlick eingesetzt und mit Meerwasser in Suspension gebracht. Während des Kontakts oxidierte der Schlick, und die einzelnen Metalle wurden dadurch und aufgrund der erhöhten Ionenkonzentration (Verdrängung durch Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und Komplexbildung durch Cl^-) in unterschiedlichem Maße freigesetzt; z.B. blieben ca. 16 % vom ursprünglich im Sediment enthaltenen Cadmium in Lösung. Im Vergleich zu den anderen Modellkomponenten wurden aber auch relativ hohe Anteile von den Algenzellwänden wieder gebunden (vgl. Bild 12).

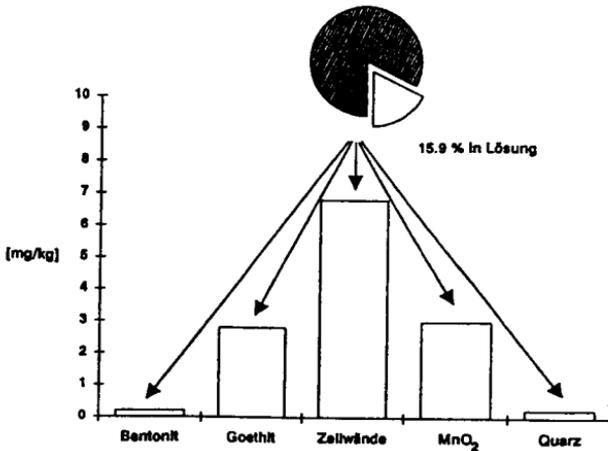


Bild 12: Mobilisierung von Cd aus Hafenschlick durch Meerwasser und Re-Adsorption an verschiedene Modellsedimentkomponenten

Ganz anders sieht die Bilanz für Kupfer aus (vgl. Bild 13). Nur etwa 1% wurden aus dem Schlick unter denselben Bedingungen freigesetzt. Im Wasser ist dieser Effekt praktisch nicht nachzuweisen, aber in den Algenzellwänden, die nur einen relativ kleinen Anteil des Modellsediments ausmachen, wird Kupfer stark angereichert (beinahe bis zur Konzentration des Originalschlicks). Man kann sich die weiteren Konsequenzen so vorstellen, daß aufgrund der unterschiedlichen Dichte die organischen Anteile an der Sedimentoberfläche abgelagert werden. Dort können sie bevorzugt von Organismen aufgenommen werden und eine weitere Anreicherung in der Nahrungskette bewirken.

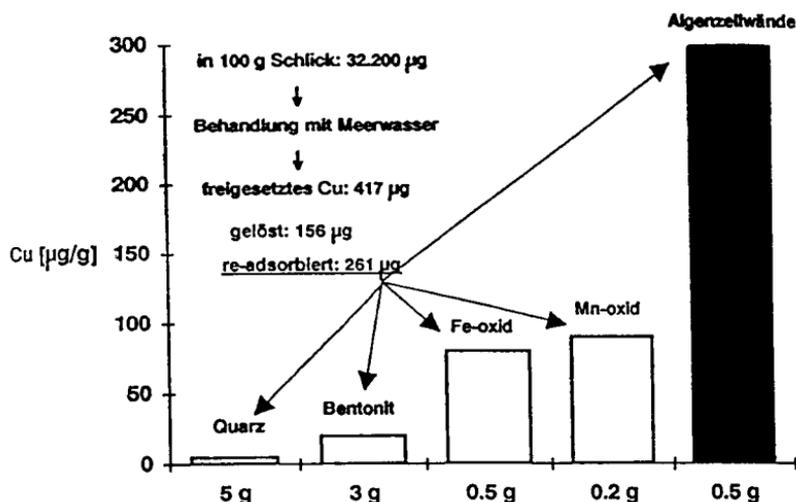


Bild 13: Mobilisierung von Cu aus Hafenschlick durch Meerwasser und Re-Adsorption an verschiedene Modellsedimentkomponenten

Weitere Experimente wurden zur Simulation solcher Effekte durchgeführt, wie sie dann auftreten, wenn schwach gepufferte anoxische Sedimente bei Baggerarbeiten oder beim Umlagern in sauerstoffreichem Flußwasser suspendiert werden. Auch hier bestätigten sich die bereits oben erwähnten Befunde. Durch die Oxidation werden Schwermetalle, die z.B. im anoxischen Sediment als Sulfide relativ fest gebunden sind, freigesetzt und als Ionen oder komplexiert durch gelöste organische Säuren transportiert und dann zum Teil an reaktivere Oberflächen (z.B. an frisch gefälltem Eisenhydroxid oder biologischem Material) wieder adsorbiert. Alle diese Effekte können bislang nicht in Freilanduntersuchungen verfolgt werden. Es handelt sich also um qualitative Befunde, die aber dennoch im Sinne des Vorsorgeprinzips bei den Diskussionen um die Sedimentumlagerung eine Rolle spielen sollten.

6 Veränderung der phasenspezifischen Schwermetallbindungsformen

Die Freisetzung von Schwermetallen findet im allgemeinen über längere Zeiträume hinweg statt. Das macht die Untersuchung solcher Effekte relativ schwierig. Eine Möglichkeit, langfristige Veränderungen schon im Vorfeld einer Maßnahme abschätzen zu können, bietet die Untersuchung phasenspezifischer Bindungsformen mit Hilfe sequentieller Extraktionsverfahren. Solche Extraktionsverfahren sind geeignete Methoden, um die wichtigsten Anreicherungsphasen für Schwermetalle und ihre diagenetische Umwandlung in kontaminierten Sedimenten zu bestimmen. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Reagenzien und extrahierbaren Komponenten.

Fraktion	Reagenz	extrahierte Komponente
austauschbar	1 M NH_4OAc , pH 7	austauschbare Kationen
carbonatisch	1 M NaOAc , pH 5	Carbonate
leicht reduzierbar	0.1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, pH 2	Manganoxide
mäßig reduzierbar	0.1 M Oxalat-Puffer, pH 3	amorphe Eisenoxide
organisch/sulfidisch	30% H_2O_2 , pH 2 + 1M NH_4OAc	Sulfide, organ. Material
residual	konz. HNO_3/HCl	lithogenes Material

Tab. 4: Sequentielles Extraktionsschema zur Bestimmung phasenspezifischer Metallbindungsformen

Ein sequentielles Extraktionsverfahren ist keine "Speziation" in dem Sinne, daß damit die chemische Form der Metalle am Feststoff bestimmt werden kann. Der Einsatz dieser Methode ist jedoch immer dann von großem Nutzen, wenn man Veränderungen der phasenspezifischen Metallbindungsformen untersuchen möchte.

Die Bild 14 zeigt ein Beispiel aus der Elbe. Cadmium wird unter anoxischen Bedingungen im Sediment nahezu quantitativ in der H_2O_2 -Fraktion gefunden. Dies bestärkt die Hypothese, daß dieses Element im anoxischen Schlück hauptsächlich als amorphes Sulfid vorliegt. Wird die Sedimentprobe belüftet, dann findet sich das Cadmium in den leicht reduzierbaren bzw. carbonatischen Fraktionen wieder oder wird teilweise nur noch oberflächlich adsorbiert. Es ist zu erwarten, daß es aus diesen Phasen bei einer Änderung der pH-Bedingungen oder Salzgehalte relativ rasch in Lösung geht.

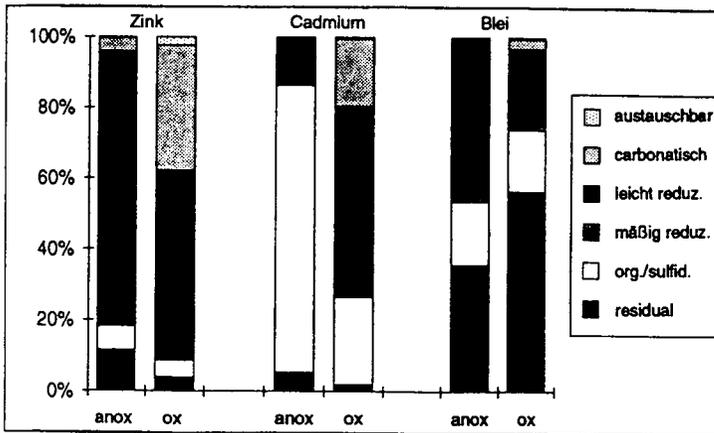


Bild 14: Sequentielle Extraktion eines anoxischen und oxidierten Elbesediments

Noch deutlicher dürften solche Prozesse in Systemen zu beobachten sein, die einem periodischen Wechsel im Redoxpotential unterworfen sind, z.B. bei:

- saisonalen Überflutungen;
- tidebeeinflussten Gewässern, in denen Wattflächen regelmäßig überschwemmt werden und wieder trockenfallen;
- Stauseen, die als Wasserreservoir dienen und deren Wasserspiegel einem ständigen Wechsel unterliegt;
- Flüssen, in denen anoxische Sedimente z.B. bei Schneeschmelze durch Hochwasser aufgewirbelt, oxidiert und dann wieder abgelagt

gert werden (besondere Bedeutung bei kontaminierten Altablagerungen);

- künstlichen Eingriffen durch Baggerarbeiten oder Umlagerungen von Sedimenten im Gewässer.

Bisher waren noch keine Untersuchungen über die Veränderung der phasenspezifischen Metallbindungsformen während periodischer Oxidations- und Reduktionsprozesse bekannt. Wir führten dazu Experimente an Hamburger Hafenschlick durch (CALMANO et al., 1992), den wir in bestimmten Zeitabständen belüfteten und wieder anoxisch werden ließen. Während der Oxidationszyklen wurde kontinuierlich Luft durch die Suspension gepumpt. Zu Beginn der Reduktionszyklen wurde auf Stickstoff umgeschaltet. Jeder Redoxzyklus dauerte 70 Tage, jeweils 35 Tage für oxidierende bzw. reduzierende Bedingungen. Die Experimente wurden unter Lichtausschluß durchgeführt.

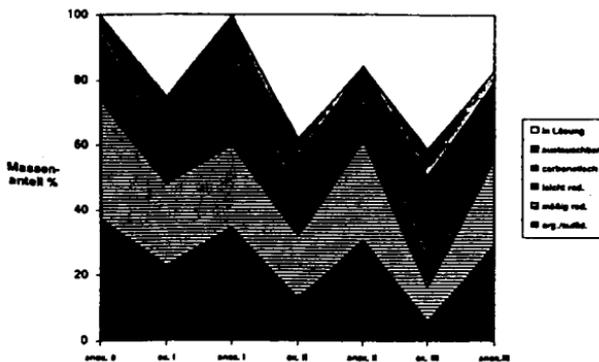


Bild 15: Veränderung der phasenspezifischen Bindungsformen von Zn in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen

Während der drei Redoxzyklen findet eine deutliche Veränderung der phasenspezifischen Metallbindungsformen im Sediment statt. Bild 15 zeigt die Ergebnisse für Zink. In der Originalprobe finden sich ca. 40 % des Zinks in der sulfidisch/organischen Fraktion, am Ende des Experimentes sind es nur noch ca. 30 %. Noch deutlicher ist der Effekt am Ende der einzelnen Oxidationszyklen zu erkennen, wobei die Zink-Anteile in dieser Fraktion von Zyklus zu Zyklus kontinuierlich abnehmen. Die größten Veränderungen ma-

chen sich in der Lösung bemerkbar. Nach jedem Oxidationszyklus steigt die gelöste Zink-Konzentration weiter an, und während nach dem ersten Reduktionszyklus noch kein Zink in der Lösung gemessen wurde, sind bei den beiden folgenden Zyklen ca. 20 % gelöst. Die leicht reduzierbaren Bindungsanteile nehmen im Laufe des Experimentes ab, während die carbonatischen und austauschbaren Anteile zunehmen. Insgesamt findet eine Umverteilung in weniger stabile Phasen statt.

Durch wiederholte Redoxänderungen kann ein schwach gepuffertes Sediment stark verändert werden, da während der Oxidation Puffersubstanzen verbraucht bzw. ausgetragen werden. Wie die Ergebnisse zeigen, ergeben sich dabei signifikante Änderungen der Schwermetallbindungsformen. Es findet, vor allem nach der Oxidation des Sedimentes, eine Verschiebung in labilere Bindungspositionen statt. Besonders betroffen von diesen Prozessen sind stark kontaminierte Ablagerungen, wie sie z.B. im Bereich der Oberelbe vorliegen. Bei Planungen von Bagger- oder Umlagerungsarbeiten sollten daher diese Erkenntnisse mit einbezogen werden. Im Rahmen eines Verbund-Projektes "Umweltverhalten von Sedimenten" werden von uns Untersuchungen dieser Art auch an anderen, besser gepufferten Fließgewässern durchgeführt.

7 Literatur

- AHLF, W. (1983): The River Elbe: Behaviour of Cd and Zn during estuarine mixing. *Environ. Technol. Letts.* 4: 405-410
- BERNER, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Petrol.* 51: 359-365
- CALMANO, W., W. AHLF, U. FÖRSTNER (1988): Study of metal sorption/desorption processes on competing sediment components with a multichamber device. *Environ. Geol. Water Sci.* 11: 77-84
- CALMANO, W. (1989) Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen - Chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen. Verlag TÜV Rheinland, Köln, 237 S.
- CALMANO, W., J. HONG, U. FÖRSTNER (1992): Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten. *Vom Wasser* 78: 245-257
- HONEYMAN, B.D., P.H. SANTSCHI (1988): Metals in aquatic systems - Predicting their scavenging residence times from laboratory data remains a challenge. *Environ. Sci. Technol.* 22: 862-871
- HONG, J., W. CALMANO, U. FÖRSTNER (1991): Effects of redox processes on the acid production potential and metal mobilities in sediments. *Research Report*, 35 p.
- KERSTEN, M., U. FÖRSTNER, W. CALMANO, W. AHLF (1985): Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen - umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung. *Vom Wasser* 65: 21-35
- MAAB, B., G. MIEHLICH (1985): Die Wirkung des Redoxpotentials auf die Zusammensetzung der Porenlösung in Hafenschlickspülfeldern. *Mitt. Dt. Bodenkdl. Ges.* 56: 289-294

SHEA, D. (1988): Developing national sediment quality criteria - equilibrium partitioning of contaminants as a means of evaluating sediment quality criteria. Environ. Sci. & Technol. 22: 1256-1261