

Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen – umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung

Release of Metals during Oxidation of Sludges – Environmental-Chemical Aspects of Dredged Material Disposal

Michael Kersten, Ulrich Förstner, Wolfgang Calmano und Wolfgang Ahlf*

Summary

Oxidation of sulfide minerals and organic substances, partially mediated by bacteria, affects mobilization of critical trace elements such as cadmium from reduced sludges both in terrestrial and aquatic environments. Chemical extraction experiments indicate, that during short-term aeration of sediment slurries a transformation takes place for cadmium from sulfidic/organic to easily reducible phases; after freeze drying or oven drying (60 °C) carbonatic and exchangeable associations are formed, which are easily soluble under various hydrochemical conditions. Investigations on a vertical profile of a tidally affected freshwater mud flat in the Elbe estuary suggest that Cd is in part remobilized from surface sediments by processes involving oxidative pumping. At higher salinity cadmium contents remobilized were partly kept in solution by the mechanism of chloro-complexation. The rates of mobilization depend upon the availability of Cd from the binding sites, formed after the oxidation of the sulfidic phases.

Disposal of reduced sludges in estuaries should be avoided as well as areal dispersal of contaminated sediments in shallow marine areas due to remobilization effects. Chemical stabilization of critical metal components can be achieved by addition of calcium carbonate (land disposal of less buffered sludges) or by storage under permanently anoxic conditions out of the range of productive zones, e. g. in near-coast sub-sediment deposits.

Zusammenfassung

Die Oxidation von sulfidischen Mineralien und organischen Substanzen, teilweise vermittelt durch Bakterien, bewirkt eine Mobilisierung kritischer Spurenelemente wie Cadmium aus reduzierten Schlämmen sowohl in terrestrischen als auch aquatischen Milieus. Chemische Extraktionsexperimente zeigen bei kurzfristiger Belüftung typischer Schlicksedimente in Suspension einen Übergang von sulfidisch/organischen zu leicht reduzierbaren Phasen; bei Gefrier- oder Ofentrocknung (60 °C) werden carbonatische und austauschbare Bindungsformen gebildet, die unter veränderten hydrochemischen Bedingungen relativ leicht löslich sind. Untersuchungen an einem Vertikalprofil in gezeitenbeeinflussten Süßwasserablagerungen des Elbe-Ästuars deuten darauf hin, daß eine teilweise Cd-Mobilisierung aus Oberflächensedimenten stattfindet, begünstigt durch das oxidative Pumpen. Bei höherer Salinität werden die freigesetzten Cadmiumanteile zum Teil durch Chloro-Komplexierung in Lösung gehalten, wobei die Remobilisierung wesentlich von der zeitabhängigen Verfügbarkeit aus den Bindungsformen bestimmt wird, in der die Cadmiumanteile nach der Oxidation vorliegen.

Eine Umlagerung reduzierter Schlämme in Ästuarien führt ebenso zu einer Remobilisation von Schwermetallen wie eine flächenhafte Dispersion kontaminierter Sedimente in Flachmeergebieten. Die chemische Stabilisierung kritischer Metalle läßt sich durch Zugabe von Kalk (Landdeponie gering gepufferter Schlämme) oder durch stabile Einlagerung unter permanent anoxischen Bedingungen außerhalb produktiver Zonen, z. B. in einer küstennahen Untersedimentdeponie, erreichen.

* Dipl.-Ing. M. Kersten, Prof. Dr. U. Förstner, Dr. W. Calmano, Dr. W. Ahlf, Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Eissendorfer Straße 38, D-2100 Hamburg 90.

1 Einleitung

Die Beseitigung von Abfallschlämmen stößt wegen ihrer Schadstoffgehalte und wegen des zunehmenden Mangels an Ablagerungsflächen auf Schwierigkeiten. Dies gilt vor allem für Baggergut, das zum einen seit der Vertiefung der Schifffahrtswege in den sechziger Jahren in wesentlich größeren Mengen als früher anfällt und dem zum anderen wegen seiner Schwermetallgehalte in den vergangenen Jahren traditionelle Beseitigungsmöglichkeiten entzogen oder stark eingeschränkt wurden. So hat die Anwendung der Abfall- und Klärschlammverordnung [1] mit ihren Grenzwerten für Cadmium und Quecksilber zur Folge, daß feinkörniger Baggerschlämme trotz seiner hohen Fertilität wegen erhöhter Cd- und Hg-Gehalte praktisch nicht mehr als Bodenverbesserungsmittel eingesetzt werden kann. Das „Umlagern im Gewässer“ wurde von uns kritisiert [2] und wird für die Schlämme des Hamburger Hafens selbst von der Bundesanstalt für Gewässerkunde als nicht empfehlenswert angesehen [3]. Auch die noch verbliebenen Lösungsalternativen (Tab. 1 [4]) werden kontrovers diskutiert. Eine zentrale Rolle spielt dabei das Verhalten von Schwermetallen bei der technisch oder biochemisch vermittelten Oxidation der überwiegend reduzierten Schlämme. Dieser Einflußfaktor und die dabei beteiligten Umsetzungsmechanismen werden in dem folgenden Beitrag an mehreren Beispielen aus der Baggergutproblematik dargestellt.

Tabelle 1. Ablagerungsalternativen für kontaminiertes Baggergut (nach [4]).

Landdeponie

- A: Langfristige Ablagerung mit weitgehender Wasser-Abdichtung oder als wasserdurchlässige Konstruktion für Entwässerung
- B: Zwischenlagerung mit seitlicher Begrenzung zur Entwässerung vor allem vor einem Abtransport zum Endlager bzw. für eine Weiterverwendungs-Maßnahme
- C: Offene Landdeponie (Aufspülung)
- D: Einsatz zur Flächengewinnung (z. B. Auffüllen von Senken)

Lagerung im Gezeitenbereich

- A: Nicht-eingedeichte Ausbringung, z. B. auf Wattflächen
- B: Ausbringung in begrenzenden Strukturen, z. B. an Deichen oder als Wälle für eine Biotop-Entwicklung

Unterwasser-Ablagerung

- A: Verklappung im offenen Wasser
 - B: Einlagerung in natürlichen Senken bzw. künstlichen Vertiefungen, ggf. anschließende Abdeckung mit Inertmaterial
-

2 Materialien und Methoden

2.1 Entwicklung anoxischer Schlämme

Die Feststoffe in Gewässern bestehen aus Ton-, Carbonat-, Quarz- und Feldspatmineralien aus dem Gesteinsabrieb und aus Böden, organischen Substanzen unterschiedlicher

Herkunft (u. a. Abwasserschwebstoffe) sowie – meist in geringerem Umfang – aus Mineralneubildungen. Die komplexe Zusammensetzung der Sedimentpartikel zeichnet sich zudem noch durch das Auftreten von vielfältigen Überzügen aus Eisen- und Manganoxiden bzw. organischen Oberflächenfilmen aus. In diesem besonders reaktiven Bereich spielen sich die Wechselwirkungen – Bindung und Mobilisierung – mit gelösten und kolloidalen Metallkomplexen ab [5]. Vor allem nach der Sedimentation der Gewässerschwebstoffe setzen biogene Reduktionsvorgänge ein, die bei der Zersetzung organischer Substanzen durch Mikroorganismen verursacht werden. Sie laufen normalerweise in einer definierten Folge ab, die mit einer verstärkten heterotrophen Sauerstoffzehrung beginnt und über die Mangan-, Nitrat- und Eisenreduktion zur Reduktion von Sulfat führen kann (Bild 1 [6]). Die Bedeutung dieser Vorgänge für den Stoffhaushalt eines Gewässers wird dadurch belegt, daß in einem Zentimeter oberflächennaher Sedimente dieselbe Menge an organischem Kohlenstoff enthalten ist wie in den darüber liegenden 10 bis 100 m Wassersäule [7, 8]; eine ähnliche Relation besteht für Ammonium, organischen Stickstoff und Phosphor [7]. Von den einzelnen Reaktionsschritten weist die Sulfatreduktion die höchste Abbauraten für organisches Material auf (Tab. 2 [9, 10]) und ist daher in sulfathaltigen, insbesondere marinen Milieus die verbreitetste biochemische Sukzessionsstufe in Sedimenten [11]. Die Bildung von freien Sulfidionen führt zunächst zur Ausfällung der reduzierbaren Eisenanteile sowie anderer Schwermetalle. Ist der Gehalt an abbaubarem organischen Detritus hoch, läuft die biochemische Reaktion weiter, bis die Kapazität an reduzierbarem Eisen zur Bindung von Sulfidionen in dem entsprechenden Sedimenthorizont erschöpft ist [12]. Die weitere Sulfatreduktion führt dann zur Bildung freier Sulfidionen und Polysulfidkomplexe, die die Löslichkeit der Schwermetallsulfide wieder erhöhen können [13, 14]. Die biochemische Sukzession in Sedimenten mündet, nachdem kein Sulfat mehr zur Verfügung steht, in die methanogene Fermentation des noch abbaubaren organischen Materials.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Süßwasser- und Meerwassersedimenten besteht darin, daß die Sulfatgehalte im Süßwasserbereich gering sind und deshalb frühzeitig eine Methanbildung einsetzt (Bild 1). Das reduzierbare Eisen wird in Carbonat umgesetzt

Tabelle 2. Reihenfolge und Ausbeute der alternativen bakteriellen Mineralisierungsreaktionen von organischem Detritus in marinen Sedimenten und die ungefähre Tiefe, in der die betreffenden Reaktionen bevorzugt ablaufen (nach [10]).

Reaktion	Eh (mV)	Energieausbeute (kJ/mol CH ₂ O)	Oxidationskapazität berechnet für CH ₂ O (mmol/l Sediment)	Lage der Horizonte in typischen Sedimenten mit wenig CH ₂ O	viel
O ₂ -Reduktion	720–740	–475	0 – 0,85	0–1 cm	} > 1 m } 1–5 cm
Denitrifikation	710	–448	0 – 0,03	15 cm	
Mn(IV) → Mn(II)	470	–349	2,2–21,6	15–30 cm	
Fe(III) → Fe(II)	60	–114	14 – 28	20 cm	
Sulfat-Reduktion	–200	– 77	56,4		> 10 cm
Methanogenese (Fermentation)	–250	– 58	(?)		> 25 cm

und wirkt damit als Puffer gegen einen pH-Wert-Absenkung. Jedoch reicht hier die Sulfidionkonzentration i. allg. aus, um Spurenmetalle, insbesondere Cu, Ag, Zn, Cd und Pb, als Sulfide zu fällen.

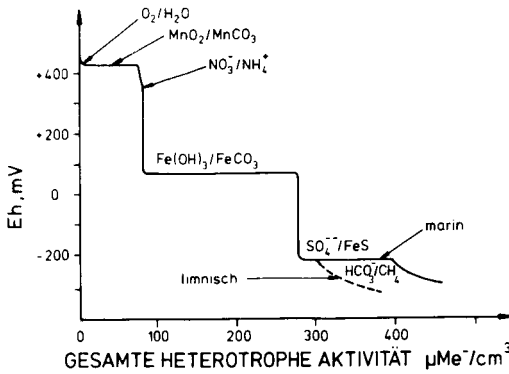


Bild 1. Redox-Titrationskurve für eine marine Sedimentprobe (durchgezogene Linie). Die Berechnungen nach [6] basieren auf folgenden Konzentrationen: Porenwasser: 300 µM/l O₂, 50 µM/l NO₃⁻, 28 000 µM/l SO₄²⁻/5000 µM/l Carbonat; Feststoffe: 40 mM/kg MnO₂/200 mM/kg Fe(OH)₃/2000 mM/kg Carbonate. Die gestrichelte Linie gibt eine Abschätzung für den Redoxititrationsverlauf einer limnischen Sedimentprobe wieder.

Da alle Oxidationsmittel aus dem Wasser in die Sedimente diffundieren, entstehen im Porenwasser mehr oder weniger steile Oxidationsmittel- und damit Redoxgradienten. Sind die einzelnen Redoxzonen gut ausgebildet, so lassen sie sich anhand der charakteristischen sekundären Mineralneubildungen ansprechen (Tab. 3 [15]).

Tabelle 3.

Sediment-Milieu	und charakteristische Phasen (nach [15]).
Oxidisch	MnO ₂ , FeOOH, ((O ₂) > 10 ⁻⁶)* ¹
Post-oxidisch	MnCO ₂ , FeOOH/FeCO ₃
Sulfidisch	FeS ₂ , MnCO ₃ /MnS
Methanisch	FeCO ₃ , Fe-Phosphat, ((H ₂ S) < 10 ⁻⁶)* ¹

*¹ Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf mmol/l gelöste Gase im Porenwasser

2.2 Unterscheidung von Schwermetallbindungsformen

Obwohl es in besonders günstigen Fällen gelungen ist, die chemische Bindung von Schwermetallen (Cd, Cu, Zn) an Schwefel in Sedimentproben mit Hilfe von elementspezifisch elektronenmikroskopischen Methoden nachzuweisen [16 – 19], wird die Abschätzung der

Anteile wichtiger Schwermetallbindungsformen in der Praxis vorteilhaft durch eine sequentielle Extraktion durchgeführt (Bild 2). Die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methoden bei Baggergutuntersuchungen sind in einem früheren Beitrag dargestellt worden [20]. Zwischenzeitlich haben unsere Arbeiten bestätigt, was bereits in den ersten Untersuchungen zu dieser Fragestellung vermutet wurde [21]: Bei der Analyse anaerober Sedimente müssen einige Stufen der Extraktionssequenz unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt werden. Wir extrahieren und zentrifugieren die frischen Proben in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre mit entsprechend vorbehandelten Lösungsmitteln.

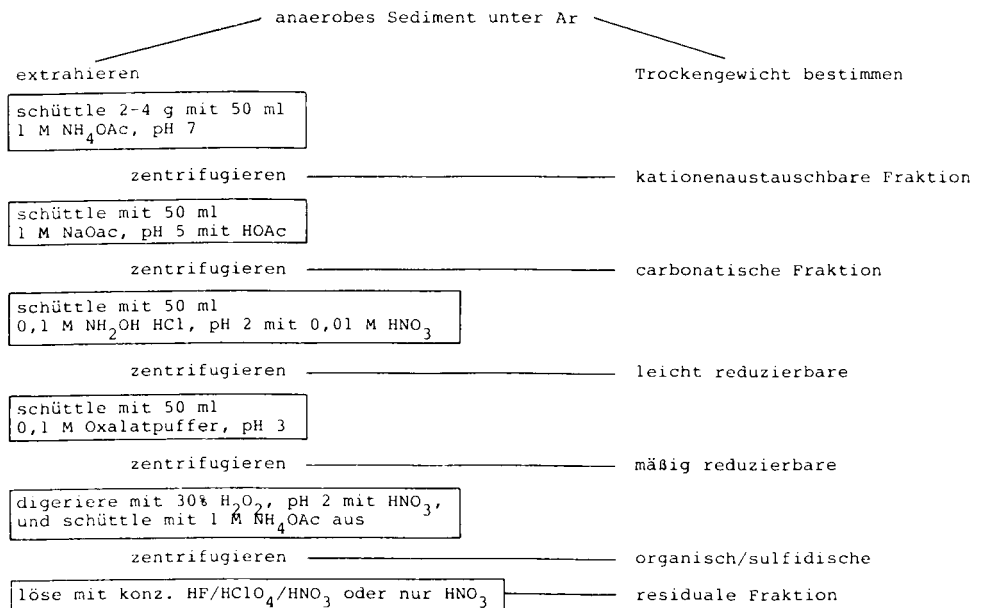


Bild 2. Extraktionssequenz für die Abschätzung von Schwermetallbindungsformen ([20], modifiziert).

Ein Beispiel für sehr leicht oxidierbare Metallverbindungen, die nach dieser Arbeitsvorschrift in Proben aus verschiedenen frühdiagenetischen Milieus ermittelt wurden, ist in Bild 3 dargestellt: Sulfidische Mn-Anteile finden sich nur in dem entsprechenden Milieu; der Übergang vom post-oxischen zum methanischen Milieu, der im Süßwasserbereich vorherrscht, ist mit einer typischen Verstärkung der carbonatischen Mn-Anteile verbunden. Eine ähnliche Entwicklung zeigen die Eisen-Bindungsformen, bei denen auch eine Koexistenz von carbonatischen und hydroxidischen Phasen im methanischen Milieu beobachtet wird.

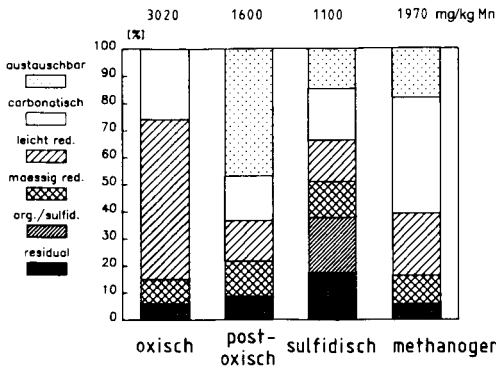


Bild 3. Ergebnisse der sequentiellen Extraktion von Mangan aus Sedimenten verschiedener geochemischer Milieus.

3 Ergebnisse

3.1 Veränderung der Cadmium-Bindungsformen

Ergebnisse einer Serie von Laborexperimenten, bei denen eine Schlammprobe aus dem Hamburger Hafen jeweils (a) 1 Stunde lang in Wassersuspension belüftet, (b) gefriergetrocknet, (c) bei 60 °C im Ofen getrocknet und anschließend der Extraktionssequenz unterworfen wurde, sind für das Beispiel des Cadmiums in Bild 4 wiedergegeben.

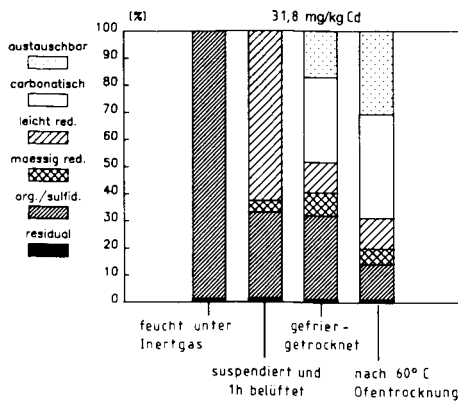


Bild 4. Ergebnisse der sequentiellen Extraktion von Cadmium in einer anaeroben Schlickprobe aus dem Hamburger Hafen nach unterschiedlicher Vorbehandlung.

Während der rasch ablaufenden chemischen Sauerstoffzehrung zeigt sich zunächst ein Übergang der Sulfidbindung in leicht reduzierbare Cd-Phasen, die bei weitergehender Behandlung in labilere carbonatische und kationenaustauschbare Bindungsformen übergehen. Die Oxidation der sulfidischen Fraktion von Cadmium (ähnliches gilt für Kupfer, Blei und Zink), wie sie u. a. bei der Landdeponie von anoxischen Baggerschlämmen zu erwarten ist, führt somit zu einer Änderung der Feststoffbindung dieser Metalle hin zu

Phasen mit erhöhter Löslichkeit. Wenn dazu noch durch geringe Carbonatgehalte im Baggergut eine Absenkung der pH-Werte tritt, ist mit einer nachhaltigen Mobilisierung von toxischen Schwermetallen zu rechnen.

3.2 pH-Wert-Senkung und bakterielle Laugung

Im regionalen Maßstab ist saurer Niederschlag der wichtigste Einflußfaktor für die Mobilisierung von Schwermetallen. Lokal können durch die Oxidation von Sulfiden, z. B. in Minenabfällen und in anoxischen Schlämmen, die pH-Werte noch nachhaltig absinken und – wie die Beispiele von älteren Hafenschlickaufspülungen in Hamburg zeigen – eine verstärkte Schwermetallaufnahme in Nutzpflanzen bewirken [22].

Die Geschwindigkeit der Sulfidoxidation wird entschieden durch mikrobielle Aktivitäten beeinflusst, da die Oxidation von Eisensulfid in Anwesenheit von Bakterien um etwa 1 Million mal schneller abläuft als in einem rein anorganischen System [23]. Unsere Experimente zur Laugung von Hamburger Hafenschlick mit dem Ziel einer „Entgiftung“ der Feststoffphase zeigen, daß eine Kombination von schwefeliger Säure und bakterieller Tätigkeit für einige Metalle sehr effizient ist (Cd, Zn, Cu), doch lassen sich z. B. Blei und Quecksilber nicht auf Werte absenken, die eine weitere landwirtschaftliche Nutzung dieser Schlämme ermöglichen könnten [24].

3.3 Oxidation von Schlämmen im Gezeitenbereich

Durch die Gezeitenbewegung wird ein Teil der Schlammablagerungen in Flußmündungen periodisch überflutet und fällt anschließend wieder trocken. Dieser Einfluß eines „Gezeitenpumpens“ [25] scheint für die Verteilung von Nährstoffen in Ästuarien bedeutsam zu sein [26].

Für eine Abschätzung des Effektes auf die Mobilität von Spurenmetallen wurden im Bereich des Süßwasser-Watts „Heukenlock“ in der Elbe nahe Hamburg (mittlerer Gezeitenhub 3 m) ca. 30 cm lange Sedimentkerne entnommen, im Handschuhkasten unter Argon in 2-cm-Intervalle aufgeteilt und der Extraktionssequenz unterworfen.

Bild 5 zeigt die Profile der Gesamtgehalte und Hauptbindungsformen von Cadmium und Eisen sowie den Verlauf der Redoxwerte in den Porenlösungen (1-cm-Abstände). Aus den Konzentrationsverläufen der Stickstoffverbindungen (NH_4^+ , NO_3^-) in den Porenwässern, den Redoxwerten und den Bindungsformen von Eisen können nach *Berner* [15] folgende diagenetischen Faziesstufen unterteilt werden: 0 bis 4 cm: Pflanzendetritus, 4 bis 11 cm: oxische Stufe, 11 bis 20 cm: post-oxische Stufe und unterhalb 20 cm Tiefe: anoxische Sedimentfazies. Eisen ist im oxischen Bereich überwiegend in reduzierbare Phasen gebunden, doch treten im postoxischen und vor allem im anoxischen Bereich zunehmend carbonatische Anteile hinzu. Gegenläufig verhält sich Cadmium, bei dem im postoxischen und oxischen Bereich die austauschbaren und carbonatischen Bindungsformen auf Kosten der sulfidischen Komponenten der anoxischen Stufe zunehmen. Die Zunahme der labileren Bindungsformen fällt mit einem deutlichen Rückgang der Gesamtgehalte von Cadmium im oberen Abschnitt des Sedimentprofils zusammen. Aufgrund der besonderen hydrologischen Gegebenheiten in Watten mit ihrer periodischen Überflutung und Trockenlegung vermuten wir, daß durch diesen Vorgang des „oxidativen Pumpens“ im Gezeitenbereich Cadmium gelöst wird und mit dem Porenwasser teilweise in die tieferen

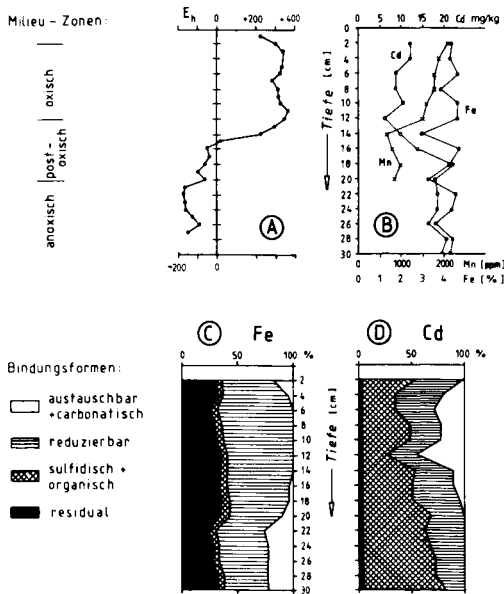


Bild 5. Tiefenprofile in einem Sedimentkern aus dem Süßwasserwatt „Heukenlock“ bei Hamburg für E_h -Werte (A), Schwermetallkonzentrationen aus Gesamtsedimentaufschlüssen (B), sowie für die Bindungsformen von Eisen (C) und Cadmium (D) nach sequentieller Extraktion.

anoxischen Horizonte gelangt und dort angereichert wird, teilweise aber auch in das Oberflächenwasser überführt wird. Ein weiterer von uns in diesen Vordeichgebieten beobachteter Effekt der oxidativen Remobilisierung ist der Eintrag von Sauerstoff in die Wurzelzone von Schilfpflanzen, die zu entsprechend erhöhter Cadmiumaufnahme aus diesen Schlämmen führt.

4 Diskussion

Die nachfolgende Diskussion zur Metallmobilisierung bei der Oxidation von Schlämmen wird im Hinblick auf die alternativen Optionen bei der Baggergutbeseitigung und -lagerung geführt.

4.1 Baggertätigkeit; Aufbereitung von Baggergut

Die Auswirkungen der Baggerarbeiten im Gewässer auf eine mögliche Remobilisierung von Metallen sind kaum bekannt [27]. In den Standard-Auslaugungstests wird im allgemeinen nur eine Freisetzung von Mangan beobachtet [28]. Fischttests zeigten aus belüfteten Sedimenten eine höhere Aufnahme von Zn, Fe und Se, als aus nichtbelüftetem Material, was auf eine Veränderung von Liganden und Chelatbildnern zurückgeführt wird [29]. Die Aufnahmeprozesse von sedimentgebundenen Schadstoffen, z. B. für Phytoplankton, stellen ein wichtiges Gebiet der zukünftigen Forschung dar. Erste Ergebnisse sind in einem eigenen Beitrag dargestellt [30].

Ein entscheidender Fortschritt in der Baggergutproblematik ist die Abtrennung von Inertkomponenten, z. B. von Quarzsanden, durch Hydrozyklon- und Aufstromklassierung [31]. Bislang liegen keine Daten über die damit verbundenen chemischen Effekte vor, doch sind insbesondere die längerfristig unter oxidierenden Bedingungen durchgeführten Trennvorgänge, z. B. die in Hamburg gängige Praxis der „Längsstromklassierung“ auf Spülfeldern, unter diesem Aspekt kritisch zu überprüfen. Aus unserem Vergleich der an frischen und an suspendierten, belüfteten Schlickern ermittelten Bindungsformen von Cadmium sind hier nachteilige Effekte zu erwarten. Bereits eine frühere Arbeit hat gezeigt, daß in den abfließenden Suspensionsströmen im Vergleich zu den zufließenden ein signifikanter Übergang von sulfidischen zu carbonatischen Bindungsformen zu beobachten ist, verbunden mit einer Erhöhung der gelösten Cadmiumkonzentrationen [32].

4.2 Landdeponie von Baggergut

Längerfristig dürfte für eine terrestrische Ablagerung die Hochdeponie eine bevorzugte Problemlösung darstellen. Es interessiert dabei vor allem die Beeinflussung der Grundwasserqualität. Qualitative Befunde von Lysimeter- und Feldstudien [33] zeigen, daß im unterliegenden Boden erhöhte Schwermetallgehalte aus den Sickerwässern signifikant verringert wurden, vermutlich durch eine erneute Ausfällung von Sulfiden. Für Arsen und Chrom wurde allerdings bereits gezeigt, daß auch in Gegenwart von Sulfidionen die Sorptions- gegenüber den Fällungsvorgängen überwiegen können, so daß dann deren Konzentration im Porenwasser von der Konzentration im Sediment und nicht vom Löslichkeitsprodukt der entsprechenden sulfidischen Phasen abhängt [13]. Eine wesentliche Erhöhung der Arsenkonzentration in Spülfeldsohlwässern wurde bereits beobachtet [34], während für die meisten anderen Beispiele von Schwermetallen die Gehalte in den Spülfeldwässern unkritisch zu sein scheinen.

Die Senkung der pH-Werte im Verlauf der Sulfidoxidation beeinflusst die Metallmobilisierung, insbesondere von Cadmium, meist stärker als die Veränderung der Redoxbedingungen [35]. Die Pufferkapazität des festen Abfalls ist deshalb von entscheidender Bedeutung. Bild 6 zeigt die unterschiedliche pH-Senkung bei Säure-Zugabe (hier H_2SO_4) zu Suspensionen von Baggerschlämmen aus dem Neckar und aus der Elbe. Da die Titrations-

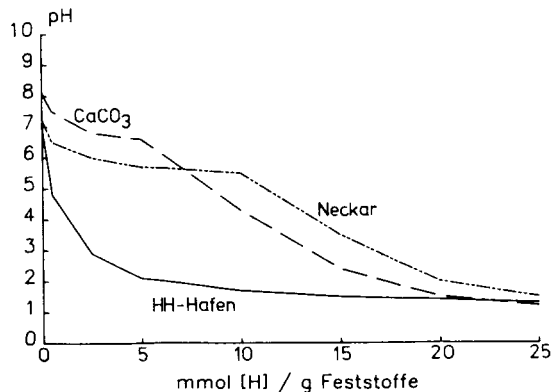


Bild 6. pH-Titrationskurven für Suspensionen von Calciumcarbonat und von Schlammproben aus dem Neckar und dem Hamburger Hafen.

kurven des Neckarsediments weitgehend der Kurve einer CaCO_3 -Suspension (10 g/l CaCO_3) folgt, dürfte die Anwesenheit großer Carbonat-Mengen (etwa 100 g/kg TS) den Hauptunterschied zum Verhalten des Hafenschlicks aus der Elbe ausmachen. Man kann den Verlauf dieser Titrationskurve für eine Quantifizierung der Pufferkapazität von Baggergutproben heranziehen. Für gut gepufferte Schlämme wird die pH-Absenkung bei einer Feststoffsuspension (100 g/l) in Schwefelsäure ($c = 0,05 \text{ mol/l}$) bei weniger als 2 pH-Stufen liegen, während mäßig gepufferte Systeme zwischen 2 und 4 pH-Wert-Stufen, gering gepufferte Schlämme um mehr als 4 pH-Wert-Einheiten gesenkt werden.

Eine langfristige Sicherung der chemischen (und mechanischen) Stabilität gering gepuffertter Schlämme kann durch verschiedene Zuschlagsstoffe erreicht werden. Bild 7 zeigt die Titrationskurven von Hamburger Hafenschlamm nach Zugabe einer Zement/Flugasche-Mischung (je 100 g/kg TS) und von Calciumcarbonat (200 g/kg TS als Kreidekalk). Die günstigsten Ergebnisse werden durch die Zugabe von Kalk erreicht, der über einen weiten Bereich des Säureeintrags (sowohl aus der Atmosphäre als auch durch Umsetzung von Sulfiden) pH-Werte um den Neutralpunkt gewährleistet und gleichzeitig die hohen Anfangs-pH-Werte, z. B. von Zement oder Calciumhydroxid, vermeidet, bei denen sich lösliche Metallbasen bilden können. Damit werden auch Geruchsprobleme durch austretendes Ammoniak vermieden.

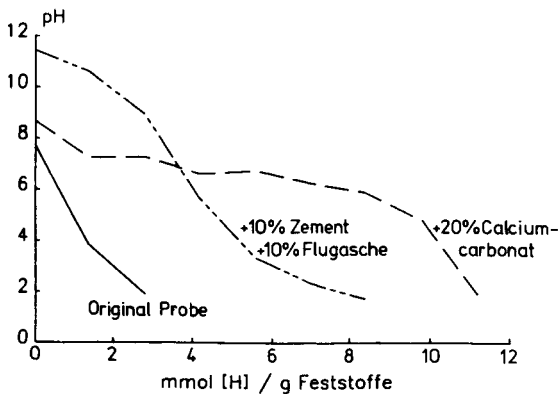


Bild 7. pH-Titrationskurven für Suspensionen von Schlammproben aus dem Hamburger Hafen (Originalprobe und nach Zusatz von Zement/Flugasche (je 100 g/kg TS) bzw. Calciumcarbonat (200 g/kg TS)).

4.3 Subaquatische ästuarine Baggergutablagerung

Untersuchungen mit abgegrenzten Wasserkörpern und verschiedenen hydrologischen Bedingungen haben gezeigt, daß die Freisetzungsraten von Schwermetallen (z. B. von Cu und Pb) aus kontaminierten Sedimenten größer sind als aus wenig belasteten Sedimenten [36]. Die Extrapolation der Freisetzungsraten ergab, daß zudosierte Metalle nach 44 Jahren (Cu) bzw. 400 Jahren (Pb) vollständig remobilisiert werden.

Die Freisetzung von Schwermetallen aus Oberflächensedimenten in das überstehende Wasser scheint primär ein Effekt der Oxidation von Sulfidkomponenten und organischen Substanzen zu sein. Bereits die Beobachtungen in einer Bucht des Golfs von Mexiko zeigten bei einem fehlenden Wasseraustausch während der Sommermonate eine Ausfäll-

lung von Schwermetallsulfiden, die im Winter bei Zirkulation teilweise wieder aufgelöst wurden und z. B. zu erhöhten Cadmiumgehalten im Wasser führten [37]. Auch der temporäre Anstieg der Schwermetallgehalte in landfernen Gebieten der Nordsee läßt sich mit einer Remobilisierung aus den Sedimenten durch Oxidation erklären [38]. Porenwasseranalysen in Flachwassersediment-Profilen des Puget Sound Ästuars zeigten in den ersten Zentimetern oberhalb des reduzierten, H_2S -haltigen Bereiches erheblich erhöhte Gehalte an gelösten Cu, Ni und Cd [39]. Durch Tracer-Experimente konnte nachgewiesen werden, daß die biologische Aktivität in diesen Sedimenten die Remobilisierung der Schwermetalle durch Eintrag von oxischem Oberflächenwasser in die reduzierten, sulfidhaltigen Horizonte erhöht. Untersuchungen zur jahreszeitlichen Abhängigkeit der Porenwasserkonzentrationen von Fe, Mn, Mo und Cu zeigten dann auch, daß in produktiven Ästuarsedimenten die gelösten Metallgehalte infolge Bioturbation im Frühjahr und Sommer höher sind als in den Wintermonaten [40].

Als Sekundäreffekt für eine erhöhte Löslichkeit bestimmter Schwermetalle, z. B. von Cadmium, spielt die Salinität eine wichtige Rolle – teils durch Komplexierung der freigesetzten Metalle durch Chloride, teils durch Konkurrenz von Erdalkalien um Sorptionsplätze an Feststoffen [41, 42]. Während bei der Oxidation anoxischer Schlämme die Schwermetalle aus der schwerlöslichen Sulfidbindung in labilere partikuläre Bindung überführt werden, wird die Quantität des freigesetzten Cadmiums in der Wasserphase vom Salinitätsgehalt bestimmt. Wird ein bereits getrocknetes und so oxidiertes Süßwassersediment in einen Meerwassergradienten gebracht, ist eine Mobilisierung von etwa 60 % des Cd-Gehaltes bei einem Salzgehalt von 30 ‰ nach 4 Tagen erreicht. Die Cadmiumkonzentration im Wasser ist dabei linear abhängig von der Meerwasserkonzentration (Bild 8).

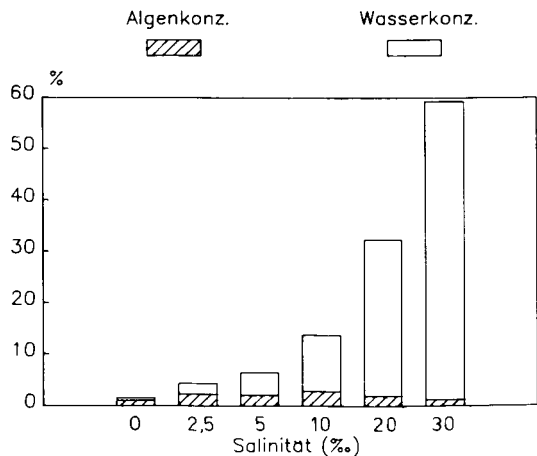


Bild 8. Freisetzung von Cadmium aus einer Suspension von gefriergetrocknetem Schlamm (Hamburger Hafen) in Abhängigkeit von der Salinität. Die Versuche wurden in einem Zweikammern-Algentestsystem durchgeführt [30].

Zur Frage der biologischen Verfügbarkeit wurde zusätzlich ein organischer Adsorbent (Algenzellwände) in das System eingebracht. Prozentual ist der Salinitätseinfluß auf die Sorption nur bei niedrigen Meerwasseranteilen entscheidend, obwohl der kombinierte Effekt von Sediment und Salzwasser bei allen Versuchsansätzen zu einer Erhöhung der

Cadmiumkonzentration in den Algenzellwänden führt. Die Chloro-Komplexierung von Cadmium führt überwiegend zu neutralen CdCl_2 -Komplexen, die für Adsorbenten wenig verfügbar sind.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Remobilisation von Cadmium aus anoxischen Sedimenten scheint weder in der chemischen Oxidation noch in der Chloro-Komplexierung zu liegen. Die Beobachtung, daß die maximale Freisetzungsrates für Cadmium aus belüfteten Suspensionen von frischen anaeroben Schlämmen erst nach ca. 6 Wochen erreicht wurde, hat zu kontroversen Interpretationen über die wirksamen Remobilisierungsmechanismen geführt: Während *Salomons* u. a. [13] eine langsame chemische Oxidation von Metallsulfiden bei den relativ hohen pH-Werten für wahrscheinlich halten, vermuten *Prause* u. a. [43] nach Versuchen mit Bakterizidbehandlung einen dominierenden Einfluß von Bakterien bei der Freisetzung von Cadmium. Aus der bakteriellen Tätigkeit hervorgehende organische Liganden könnten das durch Oxidation freigesetzte Cadmium binden und damit katalytisch auf die Chloro-Komplexierung wirken. Entscheidend für die Remobilisierung von Cadmium scheint daher die Verfügbarkeit aus den Bindungsformen zu sein, durch die das Metall im Zwischenschritt zwischen der Oxidation und der Bildung von löslichen Komplexen eingebunden wird.

4.4 Untersedimentdeponie im Küstenvorfeld

Die Literaturdaten und die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen eine Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von kontaminierten Sedimenten in Ästuarien, Küsten- und Flachmeergebieten. Die stärkste Freisetzung scheint in gezeitenbeeinflussten Bereichen stattzufinden. *Davey* [44] und *Khalid* [45] haben besonders darauf hingewiesen, daß der Eintrag von Cadmium-reichen Sedimenten in ökologisch produktive, strömungsintensive, ufernahe und ästuarine Zonen unbedingt zu vermeiden ist.

Längerfristig dürfte die Ablagerung in eingefaßte Becken unter stabilen anoxischen Bedingungen und unter Vermeidung von Wasseraustausch eine wirksame Methode für die Beseitigung großer Mengen an Schwermetall-kontaminierten Schlämmen darstellen [46]. Das marine Milieu ist dabei besonders günstig wegen der Bildung sulfidischer Schwermetallphasen und ihrer geringen Löslichkeit gegenüber carbonatischen und phosphatischen Bindungsformen. Für Quecksilber-kontaminierte Schlicker wie diejenigen aus dem Hamburger Hafen ist ein typisch mariner Vorgang von Bedeutung, bei dem Monomethylquecksilber, eine der giftigsten Substanzen im Gewässer, in leichtflüchtiges Dimethylquecksilber und sehr schwerlösliches Quecksilbersulfid umgewandelt [47, 48].

Als Problemlösung für große Baggerschlamm-Mengen wurde vorgeschlagen, diese in Vertiefungen auf dem Meeresboden abzulagern und mit inerten Sedimenten abzudecken [49]. In den Niederlanden läuft z. Zt. das Genehmigungsverfahren für den Bau einer künstlichen Halbinsel an der Küste vor Rotterdam [50]: In einer 20 m tiefen, ca. 300 Hektar großen und mit einem 20 m hohen Ringdeich eingefaßten Ausgrabung sollen während 15 Betriebsjahren ca. 150 Mill. m³ Baggerschlamm aus dem Hafen von Rotterdam abgelagert werden. Mit der Entscheidung für diese Alternative, die zwischen ca. 130 Mill. und 200 Mill. DM kosten wird, und der Bereitstellung der entsprechenden Technologie, werden die Pläne für eine Untersedimentdeponie für feinkörniges, kontaminiertes Baggergut im norddeutschen Küstenvorfeld weiter in der Diskussion bleiben.

Literatur

- [1] Klärschlammverordnung – AbfKlärV vom 25. Juni 1982. Bundesgesetzblatt I, S. 734 (1982).
- [2] Förstner, U., Calmano, W. u. Schoer, J.: Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen – aktuelle Fragen der Gewässergüte-Praxis an die Sedimentforschung. *Vom Wasser* 64, 1–16 (1985).
- [3] Knöpp, H.: Baggergutprobleme an den Bundeswasserstraßen. In: Fachseminar Baggergut – Ergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm. Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Wirtschaft, Verkehr und Landwirtschaft, Strom- und Hafenausbau, S. 49–59 (1984).
- [4] Gambrell, R. P., Khalid, R. A. u. Patrick, W. H. jr.: Disposal alternatives for contaminated dredged material as a management tool to minimize environmental effects. U. S. Army Engineer Waterways Experiment Station. Technical Report DS-78-8. Corps of Engineers, Vicksburg, Miss. (1978).
- [5] Förstner, U.: Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 604–611 (1983).
- [6] Mackenzie, F. T. u. Wollast, R.: Thermodynamic and kinetic controls of global chemical cycles of the elements. In: W. Stumm (Hrsg.) *Global Chemical Cycles and their Alterations by Man*. Dahlem Konferenzen, Physical and Chemical Sciences Report 2, S. 45–59. Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- [7] Avnimelech, Y., McHenry, J. R. u. Ross, J. D.: Decomposition of organic matter in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* 18, 5–11 (1984).
- [8] Van Es, F. B.: Decomposition of organic matter in the Wadden Sea. In: R. W. P. M. Laane u. W. J. Wolff (Hrsg.) *Proc. 4th Intern. Wadden Sea Symposium „The Role of Organic Matter in the Wadden Sea“*. Neth. Inst. Sea Res., Publ. Ser. No. 10–1984. S. 133–144 (1984).
- [9] Sørensen, J., Jørgensen, B. B. u. Revsbech, N. P.: A comparison of oxygen, nitrate and sulfate respiration in coastal marine sediments. *Microb. Ecol.* 5, 105–115 (1979).
- [10] Reeburgh, W. S.: Rates of biogeochemical processes in anoxic sediments. *Ann. Rev. Earth and Planet. Sci.* 11, 269–298 (1983).
- [11] Jørgensen, B. B.: Mineralization of organic matter in the sea bed – the role of sulphate reduction. *Nature* 296, 643–645 (1982).
- [12] Williamson, K. J. u. Bella, D. A.: Estuarine sediments: successional model. In: *Journal of the Environmental Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers* 106, No. EE4, 695–710 (1980).
- [13] Salomons, W., de Rooij, N. M., Kerdijk, H. u. Bril, J.: Sediments as a source for contaminants? In: R. L. Thomas (Hrsg.) *The Ecological Effects of In-Situ Sediment Contaminants*. Proc. Workshop Aberystwyth/Wales, August 19–24, 1984. National Oceanic and Atmospheric Administration, U. S. Department of Commerce (1985, im Druck).
- [14] Boulegue, J., Lord, C. J. u. Church, T. M.: Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 453–464 (1982).
- [15] Berner, R. A.: A new geochemical classification of sedimentary environment. *J. Sediment. Petrol.* 51, 359–365 (1981).
- [16] Luther, G. W., Meyerson, A. L., Krajewski, J. J. u. Hires, R.: Metal sulfides in estuarine sediments. *J. Sediment. Petrol.* 50, 1117–1120 (1980).
- [17] Skei, J.: Geochemical and sedimentological considerations of a permanent anoxic fjord – Framvaren, south Norway. *Sediment. Geol.* 36, 131–145 (1983).
- [18] Lee, F. Y. u. Kittrick, J. A.: Electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 548–554 (1984).

- [19] Lee, F. Y. u. Kittrick, J. A.: Elements associated with the cadmium phase in a harbor sediment as determined with the electron beam microprobe. *J. Environ. Qual.* 13, 337-340 (1984).
- [20] Förstner, U. u. Calmano, W.: Bindungsformen von Schwermetallen in Bagerschlamm. *Vom Wasser* 59, 83-92 (1982).
- [21] Engler, R. M., Brannon, J. M., Bigham, G. u. Rose, J.: A practical selective extraction procedure for sediment characterization. In: T. F. Yen (Hrsg.) *Chemistry of Marine Sediments*. Ann Arbor Sci. Publ., S. 163-171 (1977).
- [22] Tent, L.: Auswirkungen der Schwermetallbelastung von Tidegewässern am Beispiel der Elbe. *Wasserwirtschaft* 72, 60-62 (1982).
- [23] Singer, P. C. u. Stumm, W.: Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167, 1121-1123 (1970).
- [24] Calmano, W., Ahlf, W. u. Förstner, U.: Heavy metal removal from contaminated sludges with dissolved sulfur dioxide in combination with bacterial leaching. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, 6.-9. Sept. 1983, Heidelberg, S. 952-955. CEP Consultants, Edinburgh 1983.
- [25] Riedl, R. J., Huang, N. u. Machan, R.: The subtidal pump, a mechanism of intertidal water exchange by wave action. *Mar. Biol.* 13, 210-221 (1972).
- [26] Morris, A. W., Mantoura, R. F. C., Bale, A. J. u. Howland, R. M. J.: Very low salinity regions of estuaries: important sites for chemical and biological reactions. *Nature* 274, 678-680 (1978).
- [27] Hebert, P. u. Schwartz, S.: Great Lakes Dredging in an Ecosystem Perspective - Lake Erie. Bericht für das Dredging Subcommittee of the Water Quality Board, Juni 1983, 73 S. (1983).
- [28] Lee, G. F. u. Plumb, R. H.: Literature review on research study for the development of dredged material disposal criteria. U.S. Army Corps of Engineers, Dredged Material Research Program, Report D-74-1, 145 S., Vicksburg, Miss. (1974).
- [29] Seeyle, J. G., Hesselberg, R. J. u. Mac, M. J.: Accumulation by fish of contaminants released from dredged sediments. *Environ. Sci. Technol.* 16, 459-464 (1982).
- [30] Ahlf, W.: Verhalten sedimentgebundener Schwermetalle in einem Algentestsystem, charakterisiert durch Bioakkumulation und Toxizität. *Vom Wasser* 65, 183-188 (1985).
- [31] Werther, J., Dreuscher, H. u. Hilligardt, R.: Aufstromklassierung und maschinelle Entwässerung des Hamburger Hafenschlicks. In: *Fachseminar Baggergut - Ergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm*. Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Wirtschaft, Verkehr und Landwirtschaft, Strom- und Hafenbau, S. 183-202 (1984).
- [32] Hoeppe, R. E., Meyers, T. E. u. Engler, R. M.: Physical and chemical characterization of dredged material influents and effluents in confined land disposal areas. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Technical Report D-78-24, Corps of Engineers, Vicksburg, Miss. (1978).
- [33] Mang, J. L., Lu, J. C. S., Lofy, R. J. u. Stearns, R. P.: A study of leachate from dredged material in upland areas and/or in productive uses. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Contract Report D-78-20, Corps of Engineers, Vicksburg, Miss. (1978).
- [34] Grönröft, A., Maaß, B. u. Michlich, G.: Grundwassergefährdung durch Hafenschlickspülfelder - Methodische Ansätze und erste Ergebnisse. In: *Fachseminar Baggergut - Ergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm*. Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Wirtschaft, Verkehr und Landwirtschaft, Strom- und Hafenbau, S. 89-110 (1984).
- [35] Gambrell, R. P., Khalid, R. A., Verloo, M. G. u. Patrick, W. H. jr.: Transformation of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxidation and reduction potential and pH. II. Materials and methods/results and discussion. U. S. Army Corps of Engineers, Dredged Material Research Program, Report D-77-4, 309 S., Vicksburg, Miss. (1977).
- [36] Hunt, C. D. u. Smith, D. L.: Remobilization of metals from polluted marine sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40, 132-142 (1983).
- [37] Holmes, C. W., Slade, E. A. u. McLerran, C. J.: Migration and redistribution of zinc and cadmium in marine estuarine systems. *Environ. Sci. Technol.* 8, 255-259 (1974).
- [38] Kremling, K.: Trace metal front in European shelf waters. *Nature* 303, 225-227 (1983).

- [39] Emerson, S., Jahnke, R. u. Heggie, D.: Sediment - water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.* 42, 709-730 (1984).
- [40] Hines, M. E., Berry Lyons, W. M., Armstrong, P. B., Orem, W. H., Spencer, M. J. u. Gaudette, H. E.: Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire. *Mar. Chem.* 15, 173-187 (1984).
- [41] Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. u. Sellhorn, C.: Schwermetall/Feststoff-Wechselwirkungen in Ästuargewässern: Sorptionsexperimente mit organischen Partikeln. *Vom Wasser* 63, 141-156 (1984).
- [42] Ahlf, W.: The River Elbe: Behaviour of Cd and Zn during estuarine mixing. *Environ. Technol. Letts.* 4, 405-410 (1983).
- [43] Prause, B., Rehm, E. u. Schulz-Baldes, M.: The remobilization of Pb and Cd from contaminated dredge spoil after dumping in the marine environment. *Environ. Technol. Letts.* 6, 261-266 (1985).
- [44] Davey, E. W.: Trace metals in the oceans: problem or not? In: *Water Quality Criteria Research of the U. S. Environmental Protection Agency*. U. S. EPA-600/3-76-079, S. 13-22, Corvallis, Or. (1976).
- [45] Khalid, R. A.: Chemical mobility of cadmium in sediment-water systems. In: J. O. Nriagu (Hrsg.) *Cadmium in the Environment*, Bd. 1: Ecological Cycling, S. 257-304. Wiley, New York 1980.
- [46] Kester, D. R., Ketchum, B. H., Duedall, I. W. u. Park, P. K. (Hrsg.): *Wastes in the Ocean*. Bd. 2: Dredged Material Disposal in the Ocean. Wiley, New York, 299 S. (1983).
- [47] Wood, J. M. u. Wang, H.-K.: Microbial resistance to heavy metals. *Environ. Sci. Technol.* 17, 582A-590A (1983).
- [48] Craig, P. J. u. Moreton, P. A.: The role of sulphide in the formation of dimethyl mercury in river and estuary sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 15, 406-408 (1984).
- [49] Morton, R. W.: "Capping" procedures as an alternative technique to isolate contaminated dredged material in the marine environment. In: *Dredge spoil disposal and PCB contamination: hearings before the Committee on Merchant Marine and Fisheries, House of Representatives, Ninety-sixth Congress, second session, on exploring the various aspects related to the dumping of dredged spoil material in the ocean and the PCB contamination issue*, March 14, May 21, 1980. U. S. G. P. O. Serial no. 96-43, S. 623-652, Washington D. C. (1980).
- [50] Berggren, H.: Depot für verunreinigten Hafenschlamm soll Rotterdam von heiklem Problem befreien. *Rotterdam Europoort Delta* 1/85, S. 8-13 (1985).