

Dr.-Ing. Wolfgang Calmano

Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen

**Chemische Reaktionen, Bewertung
der Umweltverträglichkeit,
Behandlungsmethoden am Beispiel
von Baggerschlämmen**

Verlag TÜV Rheinland

Die vorliegende Schrift über chemische Reaktionen von Schwermetallen in kontaminierten Feststoffen beruht auf meiner Forschungstätigkeit an der TU-Hamburg-Harburg, die 1982 mit der Einrichtung des Arbeitsbereiches Umweltschutztechnik begann. Dem Leiter des Arbeitsbereiches, Herrn Prof. Dr. U. Förstner, möchte ich für seine umfangreiche Unterstützung und Anregungen ganz besonders danken. Viele Resultate aus unseren gemeinsamen Publikationen sind in diese Schrift mit eingeflossen.

Ein Teil der Ergebnisse stammen aus Untersuchungen und Forschungsvorhaben, die gemeinsam mit meinen Kollegen Herrn Dr. W. Ahlf und Herrn Prof. Dr. R. Khorasani durchgeführt wurden. Ihnen gilt mein Dank für ihre Kooperationsbereitschaft und die vielen anregenden und kritischen Diskussionen, für die ich mich auch bei Herrn Dr. M. Kersten und Herrn Dr. C. Tauber bedanke.

Mein Dank gilt nicht zuletzt meiner Assistentin Frau I. Brauer, die mich tatkräftig bei den Experimenten und Analysen unterstützte, sowie allen Diplomanden und anderen Kolleginnen und Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINFÜHRUNG.....	5
ZUSAMMENFASSUNG.....	6
I. HERKUNFT, VERWENDUNG UND EINTRAG KRITISCHER SCHWER- METALLSPEZIES.....	8
II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN: CHEMISCHE REAKTIONSMECHANI- SMEN UND WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN FESTSTOFFEN UND LÖSUNG	
2.1. SPEZIATION UND CHEMISCHE BINDUNG.....	19
2.1.1. Metalle in Lösung.....	20
2.1.1.1. Aquatische Systeme.....	20
2.1.1.2. Porenwasser.....	27
2.1.1.3. Bodenlösung.....	28
2.1.2. Metalle in Feststoffen.....	30
2.1.2.1. Gewässersedimente.....	30
2.1.2.2. Böden.....	31
2.1.2.3. Abfallstoffe.....	33
2.1.3. Phasenspezifische Metallbestimmung.....	40
2.1.3.1. Instrumentelle physikalische Verfahren.....	40
2.1.3.2. Chemische Extraktionsverfahren.....	44
2.2. FESTSTOFF/LÖSUNGS-WECHSELWIRKUNGEN.....	55
2.2.1. Fällung.....	55
2.2.2. Mitfällung.....	57
2.2.3. Sorption.....	60
2.2.3.1. Sorptionsmodelle.....	60
2.2.3.2. Konkurrenzreaktionen.....	77
2.2.3.3. Sorption an organischen Oberflächen.....	82
2.3. UMWANDLUNGS- UND MOBILISIERUNGSPROZESSE.....	87
2.3.1. Einfluß der Ionenstärke.....	88
2.3.2. Einfluß des pH-Wertes.....	89
2.3.3. Einfluß der Redoxverhältnisse.....	93
2.3.4. Einfluß von Komplexbildnern.....	101
2.3.5. Mikrobielle Aktivitäten.....	108

III. METHODISCHE ANSÄTZE ZUR BEWERTUNG DER UMWELTVERTRÄGLICHKEIT

3.1. ENTWICKLUNG VON SEDIMENTQUALITÄTSKRITERIEN.....	110
3.1.1. Background-Ansatz.....	112
3.1.2. Wasserqualitäts-/Porenwasseransatz.....	112
3.1.3. Wasser/Sediment-Gleichgewichtsansatz.....	113
3.1.4. Sediment/Organismen-Gleichgewichtsansatz.....	114
3.1.5. Bioassay-Ansatz.....	115
3.1.6. Desorptions-/Elutions-Ansatz.....	116
3.2. AUSLAUGTESTVERFAHREN.....	117
3.2.1. Auslaugung von Flugaschen.....	123
3.2.2. Auslaugung von Müll und Industrierückständen.....	130
3.2.3. Auslaugung von Klärschlämmen auf Böden.....	137
3.2.4. Auslaugung stabilisierter Abfallstoffe.....	139
3.3. ENTWICKLUNG EINES MEHRKAMMERSYSTEMS ZUR UNTERSUCHUNG DES METALLTRANSFERS BEI ÄNDERUNG DER CHEMISCHEN BEDINGUNGEN.....	148

IV. BEHANDLUNGSVERFAHREN FÜR SCHWERMETALLKONTAMINIERTE MASSENABFÄLLE (UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER BAGGERGUTPROBLEMATIK)

4.1. DEPONIEKONZEPTE FÜR MASSENABFÄLLE.....	159
4.2. BAGGERGUTPROBLEMATIK.....	163
4.2.1. Umlagerung im Gewässer.....	163
4.2.2. Deponierung an Land.....	171
4.2.3. Deponierung unter Wasser.....	176
4.3. PROBLEMLÖSUNGEN ZUR BEHANDLUNG VON BAGGER-SCHLÄMMEN.....	180
4.3.1. Mechanische Aufbereitung.....	180
4.3.2. Chemische Laugung.....	185
4.3.3. Bakterielle Laugung.....	189
4.3.4. Immobilisierung der Metalle.....	199

V. AUSBLICK.....	210
------------------	-----

VI. LITERATUR.....	212
--------------------	-----

EINFÜHRUNG

In den modernen Industriegesellschaften ist der Anfall an schadstoffbelasteten Abfallmaterialien zu einem immer dringlicheren Problem geworden. Hinzu kommen die ca. 33.000 zur Zeit registrierten Altablagerungen und Altlasten aus früheren Jahren, in denen das ökologische Bewußtsein noch nicht so ausgeprägt wie heute war, und die technischen Möglichkeiten der Schadstoffrückhaltung bzw. -vermeidung noch in den Anfängen der Entwicklung steckten. Erst in der letzten Zeit wurden, ausgelöst durch die Befunde über zunehmende Beeinträchtigungen der Qualität von Grund- und Oberflächenwässern, größere Anstrengungen unternommen, das Ausmaß der Schäden einzugrenzen und neue Strategien (Recycling), Rückhaltevorrichtungen und Sanierungstechniken zu entwickeln.

Ein besonderes Augenmerk richtete sich dabei auf die persistenten Schadstoffe wie Schwermetalle, die nicht mehr abgebaut werden können, wenn sie erst einmal in die Umwelt eingebracht worden sind. In einer Veröffentlichung der U.S. Library of Congress von 1980 wurde berichtet, daß 1360 Grundwasserentnahmestellen in den vergangenen 30 Jahren wegen überhöhter Schadstoffkonzentrationen aufgegeben werden mußten; in 619 Fällen waren Schwermetallkontaminationen die Ursache für die Schließung (Anon., 1980). Bei einer ersten Bestandsaufnahme von 700 Altlasten (zwischenzeitlich liegt die Zahl bei 6.000) in den Niederlanden zeichneten sich ca. 200 Böden durch besonders starke Schwermetallbelastungen aus (de Kreuk, 1986). Für diese Einträge sind vor allem metallverarbeitende Betriebe verantwortlich; Härtesalze und Galvanikabfälle sowie staubförmige Abluftstoffe sind charakteristische Begleitkontaminanten dieser Produktionszweige (Selenka, 1986).

Der Eintrag von Schwermetallen auf Böden und in die Gewässer ist umso problematischer, da sie bereits in relativ geringen Konzentrationen toxisch wirken und über Pflanzenaufnahme in die Nahrungskette gelangen können. Nachdem in den sechziger und siebziger Jahren neue und empfindlichere Nachweisverfahren entwickelt wurden, beschäftigten sich wissenschaftliche und administrative Institutionen mit einer Bestandsaufnahme in den verschiedenen Umweltbereichen, einer Verbesserung der existierenden Bestimmungsmethoden und mit der Festlegung von Richt- und Grenzwerten. Dabei wurde teilweise übersehen, daß nicht die Konzentration eines Schadstoffes allein entscheidend ist, sondern die toxische Wirkung in hohem Maße von seiner chemischen Form bestimmt wird, die wiederum, neben vielen anderen Faktoren, von den jeweils herrschenden Milieubedingungen im System abhängt. Erst in den letzten Jahren haben sich in dieser Hinsicht die Forschungsschwerpunkte gewandelt, wobei immer deutlicher wurde, daß wir von einem umfassenden Verständnis der komplexen Zusammenhänge noch weit entfernt sind, und daß diese Aufgaben nur interdisziplinär gelöst werden können.

Die neuen Erkenntnisse führten zu einer Weiterentwicklung von Bewertungsverfahren zur Beurteilung schadstoffhaltiger Materialien und ihrer Auswirkungen auf die Umwelt. Bislang galten (und gelten immer noch) Grenzwerte als Hauptentscheidungskriterien für gesetzliche Regelungen des Schadstoffeintrags, wobei oft überse-

hen wird, daß diese Kriterien das "Verdünnungsprinzip" geradezu herausfordern. Obwohl mit hohem wissenschaftlichen Aufwand an der Aufstellung von Grenzwerten gearbeitet worden ist, sollten diese soweit wie möglich durch Testverfahren ersetzt werden, welche die aktuellen und potentiellen Auswirkungen eines schadstoffhaltigen Materials über mittel- bis langfristige Zeiträume erfassen. Solche Tests sollten möglichst einfach aber so umfassend wie nötig sein, sowie die natürlichen Gegebenheiten realistisch simulieren. Dabei sind - vor allem für die Bewertung kurzfristiger Effekte - ökotoxikologische Biotestverfahren genauso notwendig wie chemische Testmethoden zur Beurteilung von Langzeiteffekten.

In einigen Fällen werden die neu erkannten Zusammenhänge über das Verhalten bestimmter Schadstoffgruppen und die mit Hilfe von realistischen Testverfahren gewonnenen Erkenntnisse ihrer Umweltverträglichkeit dazu führen, daß geeignete Behandlungsverfahren für kontaminierte Materialien entwickelt werden müssen. Dies gilt nicht nur für Altlasten, sondern auch für die heute noch vielfach angewandten Praktiken, schädliche Abfallstoffe mehr oder weniger unkontrollierbar in der Umwelt abzulagern. Die Entwicklung wirksamer Behandlungsmethoden hängt in entscheidendem Maße von einer umfassenden Kenntnis der chemischen Reaktionsmechanismen und Wechselwirkungen sowie der ökologischen Zusammenhänge ab. Mit dieser Arbeit soll daher sowohl dem grundlagenorientierten Wissenschaftler als auch dem anwendungsorientierten Ingenieur die Möglichkeit gegeben werden, Überlegungen für zukünftige Problemlösungen auf dem Teilgebiet der schwermetallbelasteten Feststoffe auf eine breitere Basis zu stellen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über das chemische Verhalten von Schwermetallen und die Wechselwirkungen, die zwischen kontaminierten Feststoffen und ihrer Umgebung unter natürlichen Verhältnissen bzw. den gegebenen Ablagerungsbedingungen stattfinden. Sie gliedert sich in vier Abschnitte. Zunächst wird auf die Herkunft, die Verwendung und den Eintrag einiger toxischer Metalle (Blei, Quecksilber, Cadmium, Chrom, Nickel, Arsen) unter besonderer Berücksichtigung der dabei vorkommenden und gebildeten chemischen Formen (Spezies) eingegangen. Der anschließende theoretische Teil beschäftigt sich mit den grundlegenden chemischen Reaktionsmechanismen und Wechselwirkungen zwischen Feststoffen und Lösung. Es werden die Bindungsformen für Schwermetalle in Abfallstoffen, Böden und insbesondere in aquatischen Systemen behandelt sowie physikalische und chemische Verfahren zur phasenspezifischen Metallbestimmung in Feststoffen vorgestellt. Weitere Kapitel behandeln die Feststoff/Lösungs-Wechselwirkungen unter ausführlicher Betrachtung der heterogenen Sorptionsprozesse an natürlichen Materialien sowie die Umwandlungs- und Mobilisationsprozesse, welche die Bioverfügbarkeit und das Transportverhalten in der Umwelt entscheidend prägen.

Im dritten Teil folgen methodische Ansätze zur Bewertung der Umweltverträglichkeit kontaminierter Feststoffe. Es werden verschiedene biologisch/chemische Test-

methoden zur Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien behandelt und anschließend am Beispiel schwermetallkontaminierter Massenabfälle unterschiedliche Auslaugtestverfahren beschrieben, die nach der Ablagerung oder Deponierung eine spezifische Bewertung ermöglichen, wobei auch hier besonderer Wert auf realistische Bedingungen und tatsächlich stattfindende Prozesse gelegt wurde. Außerdem wird ein eigens entwickeltes Mehrkammersystem vorgestellt, das die Untersuchung von Transportvorgängen an konkurrierenden Feststoffphasen bei Änderung der chemischen Bedingungen, wie z.B. pH-Wert, Redoxpotential oder Ionenstärke ermöglicht.

Der abschließende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Behandlungsverfahren für schwermetallkontaminierte Massenabfälle. Insbesondere am Beispiel von Baggergutmaterialien, die in den Häfen und Ästuarien der großen Flüsse - vor allem in der norddeutschen Region - große Probleme aufwerfen, werden angewandte und geplante Verfahrenspraktiken diskutiert. Es werden neue, teilweise selbst entwickelte Lösungsmöglichkeiten zur Behandlung der schadstoffbelasteten Sedimente vorgestellt (chemische und bakterielle Laugung, Immobilisierungstechniken), deren Anwendung ohne die zuvor behandelten Grundlagen nicht möglich gewesen wäre.

I. HERKUNFT, VERWENDUNG UND EINTRAG KRITISCHER SCHWERMETALLSPEZIES

Die schädlichen Einwirkungen der Schwermetalle auf Gewässer und Böden sowie die Folgen, die daraus für Pflanzen, Tiere und Menschen resultieren, hängen im besonderen Maße von der Herkunft der Metalle, der Verteilung und den Umwandlungsprozessen im Ökosystem ab. Ein bestimmtes Metall kann in der Umwelt in verschiedenen chemischen Formen (Spezies) vorkommen, die sich auf seinem Ausbreitungspfad bis zur Aufnahme in einem Organismus stark verändern können (Jaworski et al., 1984). Es gibt einfache Pfade, auf denen Speziesumwandlungen keine große Rolle spielen, z.B. wenn ein Metall in die Luft emittiert und über den Luftweg zum Empfänger transportiert wird, wo es direkt inhaliert und anschließend absorbiert wird. Es existieren aber auch komplexere Pfade in der Umwelt, auf denen ein Metall mehrfach seine physiko-chemische Form ändert. Beispielsweise können Metalle, welche in ein Gewässer emittiert wurden, über Bewässerungs- oder Bodenverbesserungsmaßnahmen in die Böden und von dort über Wurzelaufnahme in Nutzpflanzen und damit in die menschliche Nahrungskette gelangen. Ein anderer Weg zum Menschen wäre der Pfad über die aquatische Nahrungskette.

Ein wichtiges Kriterium für das Gefährdungspotential und die Toxizität von Schwermetallen ist die **Aufnahme durch Organismen**. Sie hängt unmittelbar von der physiko-chemischen Form und der Bindungsart der Metalle ab und läßt sich durch die folgenden Faktoren beschreiben (Jaworski et al., 1984; Jenne et al., 1986):

1. Die **Verfügbarkeit** umfaßt die Menge eines Elementes oder einer Verbindung, die einem Organismus zugänglich ist. Sie ist z.B. eine Funktion der

- Ausbreitungsmechanismen auf den verschiedenen Pfaden von der Emissionsquelle zum Organismus;
- Korngröße (z.B. werden Schwermetalle an sehr kleinen Partikeln über weite Strecken durch die Luft transportiert, leichter über die Atemwege aufgenommen oder direkt auf Nahrungsmitteln abgelagert);
- gelösten Konzentration eines Metalles;
- Pools in Form von feststoffgebundenen Metallen, die gelöst werden und somit die Konzentration in Lösung beeinflussen können;
- gelösten Konzentration an komplexierenden Liganden (bestimmte Komplexe können sehr leicht durch die Zellmembrane diffundieren, in anderen Fällen kann der Transfer stark behindert sein).

2. Die **Bioaufnahme** (Aufnahme - Ausscheidung = Bioakkumulation) hängt vor allem ab von der

- Konzentration ganz bestimmter Metallspezies, die von einem Organismus aufgenommen werden können;
- den physiologischen und ökologischen Eigenschaften des betreffenden Organismus (z.B. den relativen Absorptionsraten der jeweiligen Metallspezies über

Lunge, Darm oder Haut und den Transportraten im Organismus von der Stelle, an der das Metall aufgenommen wurde zu der Stelle, an der es seine schädliche Wirkung entfaltet).

3. Die Bioaufnahme durch Ingestion von Feststoffen wird beeinflusst von

- Freßgewohnheiten;
- Verdauungsprozessen;
- der chemischen Form des Metalles im Feststoff.

Es wird deutlich, daß die Bioaufnahme von Schwermetallen nicht nur über die Lösungsphase erfolgt, sondern auch die Wechselwirkungen mit den Feststoffen eine bedeutende Rolle spielen. Die Ermittlung dieser Faktoren kann sehr komplex sein, denn Eintrag, Ausbreitungsmechanismen und physiko-chemische Formen der Metallspezies werden zusätzlich durch menschliche Aktivitäten zum Teil stark beeinflusst.

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. Schwermetalle stammen aus industriellen und gewerblichen Anlagen, aus der Landwirtschaft, aus privaten Haushalten, aus kommunalen Kläranlagen und aus dem Straßenverkehr. Sie gelangen entweder unmittelbar über Einleitungen in die Gewässer, über Emissionen aus der Luft in den Boden oder werden über sekundäre Einträge, z.B. durch Bodenverbesserungsmittel, Düngemittel, durch Bewässerung und Pflanzenschutzmittel eingebracht. Daneben finden sich Einträge aus Abfallstoffen wie Klärschlämme, Müllkomposte, Minenabfälle, Flugaschen und Baggerschlämme.

Die Ablagerung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen ist zunächst wegen der Düngewirkung und der Verbesserung der Bodentextur gefördert worden. Später haben die zunehmenden Einschränkungen der Klärschlammverbringung in anderen Bereichen, z.B. bei der Verklappung im Meer und Ablagerung auf Landdeponien vor allem die wirtschaftlichen Aspekte dieser Beseitigungsform in den Vordergrund gerückt. Es gibt inzwischen eine Reihe von Erfahrungen über die Auswirkungen erhöhter Schwermetallgehalte, insbesondere von Cadmium, in geringerem Ausmaß von Kupfer, Blei und Zink. Die Auswertung einer Arbeitsgruppe der Weltgesundheitsorganisation hinsichtlich der Gesundheitsrisiken aus Chemikalien in Klärschlämmen ergaben in erster Linie nachteilige Effekte von Cadmium, das aus kontaminierten Böden relativ leicht in die Nahrungskette übergeht, während bei den anderen untersuchten Metallen die Probleme geringer sein sollten, solange der Stickstoffbedarf der Pflanzen nicht unterschritten wird (Dean & Suess, 1985). Ähnliche und meist noch größere Probleme wie bei Klärschlämmen und ebenso vor allem verursacht durch Cadmium finden sich bei der Anwendung von Müllkomposten in der Landwirtschaft. Untersuchungen aus der Schweiz haben festgestellt, daß die Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von kritischen Metallen im Müllkompost derjenigen von Klärschlamm vergleichbar ist (Häni & Klötzli, 1984).

Bislang nur wenig praktiziert wird bei uns die Aufbringung von Flugaschen auf landwirtschaftliche Flächen, die als positive Effekte die Neutralisation von Bodenversauerungen, die Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit und eine bessere Durchlüftung zur Folge hat. Außerdem wird die Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen wie Calcium und Magnesium verbessert (Adriano et al., 1980). Auf der anderen Seite stehen beträchtliche Vorbehalte wegen einer möglichen Versalzung, zu hoher Aufnahmen von Molybdän, Bor und Selen aus einigen Kohleflugaschen, und insbesondere wegen des Eintrags toxischer Schwermetalle (Page et al., 1979; Petruzelli et al., 1986). Flugaschen aus Kohlekraftwerken können auch eine wichtige Quelle für Radionuklide darstellen (Mattigod & Page, 1983).

Baggerschlämme können lokal Probleme mit sich bringen, ebenso die Ablagerungen aus Fließgewässern, die bei Überflutungen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen gelangen (Förstner, 1986). In den Poldergebieten der Niederlande wurden sowohl überhöhte Aufnahmeleistungen in Tieren als auch negative Auswirkungen auf die Grundwasserqualität festgestellt (Salomons et al., 1982; Kerdijk, 1981).

Nachteilige und zum Teil katastrophale Auswirkungen besitzen die Abschwemmungen aus Minengebieten wegen der hohen und leicht verfügbaren Schwermetallgehalte. Im japanischen Jinstu-Flußgebiet haben solche Abwässer die Reisfelder überflutet und die Itai-Itai Katastrophe verursacht (Kobayashi, 1971; Asami, 1981).

Der Beitrag atmosphärischer Niederschläge auf die Schwermetallbelastung des Bodens ist in hochindustrialisierten Gebieten besonders signifikant für die Elemente Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Blei und Zink (Nürnberg et al., 1983). Wichtige Emissionsquellen finden sich in der Stahlindustrie und in NE-Metallhütten, die täglich tausende Kilogramm an Eisen, Mangan, Zink und anderen Schwermetallen emittieren können. Der Transport über größere Entfernungen ist lange unterschätzt worden, doch gibt es jetzt Daten von Untersuchungen aus Norwegen (Steinness, 1986), die eine überregionale Verbreitung von Schwermetallen aus Hochtemperaturprozessen zeigen. Vor allem Blei, Cadmium und Arsen werden als flüchtige Komponenten bei diesen Prozessen an sehr feine Partikel angelagert und besitzen eine sehr lange Verweilzeit in der Atmosphäre. Die Erhöhung der Bleigehalte in norwegischen Böden und in den Sedimenten der Nordsee ist zu einem wesentlichen Anteil auf den Ferntransport zurückzuführen (Allen & Steinness, 1979).

Die Verarbeitung von Schwermetallen in einigen wichtigen Industriezweigen zeigt die Tabelle 1.

Bisher gibt es relativ wenige Untersuchungen, die sich mit der chemischen Identifizierung der Metallverbindungen während der Verarbeitung, Emission, des Transportes und nach der Ablagerung in der Umwelt beschäftigen. Solche Kenntnisse sind die Voraussetzung zur Beurteilung der Umweltrelevanz von Schwermetallen. Meßergebnisse, die nur die Frachten, Emissionsraten, Konzentrationen oder Gesamtgehalte von Schadstoffen angeben, spiegeln daher nur Teilaspekte der Problematik wider.

Tabelle 1: Verwendung von Schwermetallen in wichtigen Industriezweigen (nach Craig, 1986)

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn	Ti	Al
Papierproduktion		x	x		x	x	x		x		
Petrochemie	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Düngemittel	x	x	x	x	x	x	x		x		
Erdölraffinerien	x	x	x	x		x	x		x		
Gießereien	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Fahrzeugbau, Veredlung	x	x	x		x		x			x	x
Leder		x									

Craig (1986) beschreibt die Metallspezies, die in wichtigen industriellen Prozessen anfallen und in die Umwelt gelangen können. Sie werden im folgenden an einigen Beispielen für umweltrelevante Metalle wiedergegeben.

BLEI kommt in der Natur hauptsächlich als Blei(II)carbonat, Sulfid oder Oxid vor. Unbelastete Böden enthalten ca. 10 mg kg^{-1} Blei. In der Nähe von Straßen oder Bleihütten können Böden mit mehr als 200 mg kg^{-1} und bis zu $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ belastet sein. In Klärschlämmen finden sich Werte zwischen 2 und 8.000 mg kg^{-1} . In den Ozeanen und in unbelasteten Oberflächengewässern liegen die Konzentrationen bei 0.1 g L^{-1} bzw. 0.5 g L^{-1} , während Flüsse in industrialisierten Regionen bis zu 100 g L^{-1} enthalten können.

Tabelle 2 zeigt, daß Blei hauptsächlich in elementarer Form, als anorganische Blei(II)- und -(IV)salze sowie in Form flüchtiger, hydrophober Alkylverbindungen in die Umwelt gelangt.

Da Bleiverbindungen für Mikroorganismen toxisch sind, werden sie in der Natur nur in geringem Umfang biologisch umgewandelt. Dagegen können Pflanzen hohe Bleigehalte tolerieren und zweiwertige Blei-Ionen über das Wurzelsystem transportieren. Die toxikologischen Wirkungen organischer und anorganischer Bleiverbindungen sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden (Grandjean & Neilson, 1979).

Die Hauptursachen für die weitgestreute Verbreitung von Blei in der Umwelt beruhen auf dem Transport bleihaltiger Aerosole über die Luft, der Oxidation und Auflösung von elementarem Blei, der Auflösung von relativ säureempfindlichen, anorganischen Blei(II)verbindungen und der Verdunstung hydrophober, gesättigter Bleialkylverbindungen.

Tabelle 2: Herkunft und Eintrag von Bleiverbindungen in die Umwelt (nach Craig, 1986)

Herkunft	Chemische Spezies	Jährl. Tonnage weltweit
Erze, Schrott	PbS, PbCO ₃ , PbSO ₄ , Pb	4.3 Mio
Batterien, Kabel, Platten	Pb, PbO	2.0 Mio
Antiklopfmittel	Pb(CH ₃) ₄ , Pb(C ₂ H ₅) ₄ und Gemische, umgewandelt durch Verbrennung in PbX ₂ , Pb(OH)X, PbO, PbSO ₄ (X = Cl, Br)	340.000
Farbpigmente	PbCO ₃ , PbCrO ₄	400.000
Rostschutz Glasuren PVC Stabilisatoren	Pb ₃ O ₄ , Ca ₂ PbO ₄ Blei-bisilicat } Dreibasisches PbSO ₄	480.000
Legierungen		300.000
Fossile Verbrennung	Verschied. unbekannte Formen	300 (USA)

QUECKSILBER kommt in der Natur hauptsächlich als Quecksilber(II)sulfid vor. Die durchschnittlichen Gehalte in Böden liegen im Bereich zwischen 0.01 mg kg⁻¹ und 2 mg kg⁻¹. Die Konzentrationen in Meerwasser sind mit ca. 1 - 10 ng L⁻¹ sehr gering (Bernhard & George, 1986), in Küstengewässern liegen sie bis um den Faktor 10 darüber. Da Quecksilber ein flüchtiges aber schwerlösliches Element ist, gehört der Transport über die Atmosphäre zu den wichtigsten Verbreitungspfaden. Elementares Quecksilber in der Atmosphäre stammt aus Vulkantätigkeit und diffundiert aus Gewässern und Böden.

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. In der Bildung des hochtoxischen Monomethylquecksilber(II)kations

aus verschiedenen anorganischen Quecksilberverbindungen liegt auch das große Gefährdungspotential dieses Elements.

Tabelle 3 zeigt, daß Quecksilber hauptsächlich in elementarer Form, als anorganisches Quecksilbersulfid sowie in Form organischer Phenylverbindungen in die Umwelt gelangt.

Tabelle 3: Herkunft und Eintrag von Quecksilberverbindungen in die Umwelt (nach Craig, 1986)

Herkunft	Chemische Spezies	Jährl. Tonnage weltweit
Erze	HgS, etwas Hg, HgO, HgCl ₂	6.000
Chlor-Alkali Fabr.	Hg	385 ^a
Elektr. Geräte	Hg	619 ^a
Farben	PhHg ⁺	309 ^a
Zahnfüllung	Amalgam	138 ^a
Landwirtschaft, Papierproduktion, Konserv.mittel	PhHg ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , CH ₃ OCH ₂ CH ₂ Hg ⁺ , RHg ⁺	14 ^a
Laboratorien	unterschiedl.	
Katalysatoren für PVC-, Urethan-, } Acetaldehyd-Prod.	HgCl ₂ , HgSO ₄	29 ^a
Pharmazeutika	HgO, HgCl ₂ , Hg(CN) ₂ , Hg ₂ Cl ₂ , plus organ. Derivate	15 ^a
Zünder	Hg(CNO) ₂	

^a Werte für die USA, 1978

Die Bioaufnahme in Pflanzen, die mit Quecksilberpestiziden behandelt worden sind, scheint gering zu sein. Andererseits ist Quecksilber das einzige Schwermetall, von dem bekannt ist, daß es sich in der Nahrungskette anreichert. Tiere zeigen Biokonzentrationen

zentrationen, die um drei Größenordnungen über den Gehalten in behandelten Böden liegen. Dabei ist die Bioakkumulation von anorganischen Quecksilberverbindungen wegen der geringeren Affinität zur Bildung von Sulfhydrylbindungen weniger ausgeprägt. Methylquecksilber(II) hat, wegen seiner festen Bindung an Schwefelgruppen im Gewebe (z.B. im Gehirn), im menschlichen Körper eine biologische Halbwertszeit von 70 Tagen. Dagegen liegt die biologische Halbwertszeit für anorganische Quecksilber(II)verbindungen bei nur 4 Tagen (Craig, 1982; IAEA, 1972).

Elementares Quecksilber wird wegen seiner Flüchtigkeit sehr leicht in der Umwelt transportiert und verteilt; ähnliches gilt allerdings auch für andere Quecksilber(II)- und Methylquecksilber Spezies. Das Vorhandensein von Schwefel in aquatischen Systemen und die große Affinität von Quecksilber(II) und Methylquecksilber zu diesem Element bedingen den starken Einfluß, den die Bildung von Sulfiden auf die Chemie und den Transport von Quecksilber in solchen Systemen besitzt.

CADMIUM kommt in der Erdkruste hauptsächlich als Sulfid vor. Die natürlichen Gehalte liegen zwischen 0.1 und 0.5 mg kg⁻¹. In Gewässern liegen die durchschnittlichen Konzentrationen bei 0.4 g L⁻¹. Cadmium ist kein essentielles Spurenelement, und sein größtes Gefährdungspotential beruht auf der Inhalation von Rauch und Stäuben. Insgesamt spielt jedoch der Nahrungspfad die bedeutendste Rolle. Im menschlichen Körper wird es hauptsächlich in der Niere angereichert. Es ist bisher kein Mechanismus bekannt, der die Cadmiumkonzentration im Körper regelt, weshalb es immer weiter akkumuliert wird. Diese Tatsachen machen, zusammen mit der langen biologischen Halbwertszeit von 10 - 30 Jahren, das Cadmium zu einem der toxischsten Elemente überhaupt.

Der größte Teil des Cadmiums, der aus industriellen Prozessen in die Umwelt gelangt, stammt aus festen Abfallstoffen wie Kohleflugaschen, Klärschlämmen, Rauchgasstäuben und aus Düngemitteln (2-20 mg kg⁻¹). Transportvorgänge im Boden sind die Auslaugung in das Grundwasser und die Aufnahme durch die Pflanzen (Sauerbeck, 1982). Die Einträge sind stark abhängig vom Standort. Während die Einträge aus Niederschlägen und Klärschlamm reduziert werden könnten, ist praktisch keine technische Lösung für eine Verringerung der Cadmiumgehalte in den Phosphatdüngern in Sicht.

Eine regionale Bestandsaufnahme für Cadmium in Böden wurde von Keller & Brunner (1983) in der Schweiz durchgeführt. Dort werden 129 Tonnen Cadmium jährlich verbraucht. Davon gelangen 25 Tonnen in den kommunalen Müll, 3 Tonnen in das Abwasser und 19 Tonnen in die Atmosphäre. Als Folge der heutigen Abfallwirtschaft (75% Verbrennung, 20% Hausmülldeponien, 5% Kompostierung; 75% des Abwassers wird gereinigt), beträgt der jährliche Eintrag in die Böden der Schweiz 40 Tonnen Cadmium. Davon sind 18 Tonnen in den Deponien konzentriert, 19 Tonnen in der Luft verteilt und 3 Tonnen werden direkt durch Klärschlamm, Kompost und Düngemittel auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht. Es wurde errechnet, daß der Eintrag in die Atmosphäre durch anthropogene Prozesse um den Faktor 100 ge-

genüber den natürlichen Emissionen zugenommen hat und allein mit diesem Betrag bei gleichmäßiger Verteilung über das gesamte Gebiet der Schweiz die oberen 30 cm des Bodens um 0.3 mg kg^{-1} innerhalb von 170 Jahren zunehmen würde. Tabelle 4 gibt eine Spezifizierung der Quellen für den Eintrag von Cadmium in die Umwelt.

In der Umwelt kommt Cadmium vor allem als zweiwertige Verbindung vor, und es besteht nur eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Existenz oder Bildung von organischen Cadmiumspezies. An Feststoffen gebundenes Cadmium ist sehr mobil. Es wird schon bei geringen pH-Wert Absenkungen unter dem Neutralpunkt freigesetzt oder durch Metallionen (Ca^{2+} , Mg^{2+}), die ein chemisch ähnliches Verhalten zeigen, verdrängt und liegt dann in Lösung als hydratisiertes, zweiwertiges Kation vor, wodurch die Bioaufnahme begünstigt ist.

Tabelle 4: Herkunft und Eintrag von Cadmiumverbindungen in die Umwelt (nach Craig, 1986)

Herkunft	Chemische Spezies	Jährl. Tonnage weltweit
Erze	CdS, auch in ZnS	20.000
Galvanik	CdO/NaCN, CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$	1.000 ^a
Batterien u. Legierungen	$\text{Cd}(\text{OH})_2$, Cd, CdS, CdO	
Farben u. Pigmente	CdS, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdS-ZnS-BaSO ₄ , $\text{Cd}(\text{OAc})_2$	2.600 ^b
Stabilisatoren u. Katalysatoren	R_2Cd , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{OCOR})_2$	20.000 ^c
Lithographie u. Gravierungen	CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2	
Halbleiter	CdS, CdSe, CdTe	
Leuchtstoffe in TV-Röhren	CdS	

^a CdO-Verbr. in den USA, ^b CdS-Verbr. in den USA, ^c in den USA

CHROM und **NICKEL** kommen in der Erdkruste mit durchschnittlich 125 mg kg^{-1} bzw. 160 mg kg^{-1} vor. Chrom ist wenig löslich und findet sich daher in Flüssen nur in Konzentrationen zwischen $0.7 - 90 \text{ g L}^{-1}$. Aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeitsstufen, in denen dieses Element vorkommt, sollten eigentlich mikrobiell beeinflusste Oxidationsprozesse stattfinden; bisher gibt es allerdings keine Hinweise für solche Prozesse. Chrom(III)-verbindungen sind wenig toxisch, während das Element in sechswertiger Form Hautgeschwüre und Lungenkrebs verursachen kann (Calcium-, Blei- und Zinkchromate sind carcinogen).

Nickel und seine Verbindungen können allergische Hautkrankheiten verursachen. Besonders toxisch sind Nickelcarbonylverbindungen ($\text{Ni}(\text{CO})_4$). In der natürlichen Umwelt finden sich keine stabilen, metallorganische Derivate der beiden Elemente. Tabelle 5 zeigt die Herkunft und unterschiedlichen Spezies der beiden Metalle.

ARSEN kommt als Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems, wie Phosphor und Antimon, sowohl in nichtmetallischen als auch in metallischen Modifikationen vor. Diese allotrope Eigenschaft zeigt, daß Arsen kein typisches Schwermetall ist. Es kann in Oxidationsstufen von $+5$ über $+3, 0$ bis -3 auftreten. In der Umwelt existiert es hauptsächlich als Arsenat (AsO_4^{3-}) und Arsenit (AsO_2^- , AsO_3^{3-}). Die Konzentrationen in Oberflächengewässern sind im Durchschnitt kleiner als 10 g L^{-1} ; sie variieren jedoch, je nach Gewässertyp und geologischem Untergrund, in einem weiten Bereich. In Sedimenten liegen sie zwischen $3-15 \text{ mg kg}^{-1}$ und in Böden zwischen $1-40 \text{ mg kg}^{-1}$ (Reuther, 1988).

Wegen seiner toxischen Eigenschaften wurde Arsen in der Forst- und Landwirtschaft als Imprägnierungsmittel und Pestizid verwendet, aber der Haupteintrag in die Umwelt erfolgt durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und über Emissionen aus erzverhüttenden Betrieben.

Mikroorganismen, wie Algen, Pilze und Bakterien, sind in der Lage, anorganische Arsenverbindungen zu reduzieren und anschließend in Monomethyl-, Dimethyl und Trimethylverbindungen umzuwandeln. Die biokatalysierte Reduktion und Methylierung von Arsenat wird durch anoxische und schwach saure ($\text{pH } 3.5 - 7.5$) Bedingungen begünstigt. Da Arsen ein ähnliches chemisches Verhalten wie Phosphat zeigt, kann man davon ausgehen, daß die biogeochemische Wechselwirkung dieser beiden Spezies eng miteinander verknüpft ist. Dementsprechend hat Arsen eine große Affinität zu Eisen- und Manganoxidhydraten.

Der Eintrag **METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN** in die Umwelt und deren biochemische Umwandlung (s. unten) darf bei Betrachtungen der Herkunft von Schwermetallen nicht unterschätzt werden. Die meisten organischen Metallverbindungen sind toxischer für Organismen als die anorganischen Formen. Eine Ausnahme bildet Arsen. Der Großteil metallorganischer Verbindungen gelangt entweder direkt, z.B. als Biozide, oder indirekt, z.B. in Form von Kunststoffadditiven in die Umwelt.

Tabelle 5: Herkunft und Eintrag von Chrom- und Nickelverbindungen in die Umwelt (nach Craig, 1986)

Herkunft	Chemische Spezies	Jährl. Tonnage weltweit
Erze	$\text{NiS} \cdot \text{FeS}$, $\text{NiMgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	1.5 Mio (Cr) 750.000 (Ni)
Veredlung	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	
Fossile Verbrennung	verschied. unbekannte Formen	70.000 (Ni)
Legierungen	mit Fe, C, Cu, Zn, Mn, Au, Mo	
Leder, Gerberei	$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Galvan. Überzüge	" CrO_3 ", CrCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NiSO_4 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Pigmente	PbCrO_4 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SrCrO_4 , NiCO_3 , NiO	40.000
Textilien	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
Fungizide	NiX_2 , NiSO_4	
Bohrschlämme	Na_2CrO_4	1 to jr^{-1} und Bohrloch
Batterien		
Holzschutzmittel	Cr , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.000
Feuerfestes Mat.	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	
Korrosionsschutz Antifaulungsmittel	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}	
Katalysatoren	Ni/Al -Legierungen, NiO , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	
Keramik	NiO , Ni_3S , Ni_2Si	

Tabelle 6 zeigt die wichtigsten metallorganischen Verbindungen und Produkte, ihre Verwendung, ihre Umwandlung in der Umwelt sowie angenähert die Mengen, welche jährlich produziert werden.

Tabelle 6: Eintrag wichtiger metallorganischer Produkte in die Umwelt (nach Craig, 1986)

Verbindung, Spezies	Verwendung	Natürlicher Abbau	Jährl. Tonnage weltweit
$RHgX$ ($R=CH_3, C_2H_5; X=Cl, PO_4^{3-}$)	Saatgutbehandlung	langsame Zersetzung zu Hg(O), Hg(II)	21 (USA, 1978)
C_6H_5HgX ($X=CH_3COO^-$)	Saatgutbehandlung, Fungizide	langsame Zersetzung zu Hg(O), Hg(II)	28 (UK, 1976)
$ROCH_2CH_2HgX$ ($R=CH_3, C_2H_5; X=CH_3COO^-, Cl^-$)	Saatgutbehandlung, Fungizide	langsame Zersetzung zu Hg(O), Hg(II)	
$(nC_4H_9)_2SnX_2$	PVC-Stabilisator, Polyurethane Kat., Futteradditive	Zersetzung zu SnO_2	30-35.000; davon 65% für PVC
$(ROCOCH_2)_2SnX_2$ $ROCOCH_2CH_2SnX_3$	PVC-Stabilisator	Zersetzung zu SnO_2	
$(nC_4H_9)_3SnX$ ($X=F, 1/2 O$)	Antifaulungsadditiv	Zersetzung zu SnO_2	
$(nC_8H_{17})_2SnX$ ($X=Maleat$)	PVC-Stabilisator	Zersetzung zu SnO_2	
CH_3SnX_3	PVA-Stabilisator	Zersetzung zu SnO_2	
$(C_6H_{11})_3SnX$ ($X=OH$)	Biozide	Zersetzung zu SnO_2	
$(C_6H_5)_3SnX$ ($X=OH, CH_3COO^-$)	Biozide	Zersetzung zu SnO_2	
$(CH_3)_4Pb, (C_2H_5)_4Pb$	Antiklopfadditiv	In Wasser Zerfall über $R3Pb+$ und $R2Pb+$, auch radikalische Zersetzung in der Atmosphäre; Endprodukt: anorg. Bleioxid	350.000
$(CH_3)_2AsOOH$	Herbizide	Bakterielle Demethylierung	15.000
$CH_3AsO(ONa)_2$ $pNH_2C_6H_4AsO(OH)_2$ und andere substituierte Phenyle	Tierfutteradditive		

Metallorganische Verbindungen sind oft so "konstruiert", daß sie Barrieren (Pflanzenwurzeln, Zellmembrane) leichter überwinden können. Allerdings sind sie in der natürlichen Umwelt nicht persistent und zerfallen schließlich in anorganische Spezies. Dies ist ein wichtiges Kriterium für ihre Anwendung, obwohl nicht immer eine hundertprozentige Zersetzung stattfindet, und die Zeiträume der Zersetzung oft unsicher oder nicht bekannt sind (Craig, 1985).

II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN: CHEMISCHE REAKTIONSMECHANISMEN UND WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN FESTSTOFFEN UND LÖSUNG

2.1. SPEZIATION UND CHEMISCHE BINDUNG

Es ist durch die Arbeiten in verschiedenen Forschungsdisziplinen zunehmend deutlich geworden, daß die chemische Form eines Schwermetalles für die ökologische Relevanz von entscheidender Bedeutung ist. Die Bindungsformen der Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen werden durch die spezifischen, lokalen und physikochemischen Verhältnisse des Systems bestimmt. Die chemischen Zusammenhänge, welche die Verteilung der Metallspezies beeinflussen, sind systemabhängig und verändern sich, ebenso wie die biologischen und physikalischen Bedingungen, mit der Zeit und der Lokalität. Zum Beispiel finden sich in natürlichen Gewässersystemen deutliche Gradienten in den sogenannten Hauptparametern wie pH, Redox, Temperatur, Sauerstoffgehalt, $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, etc., die sich gegenseitig beeinflussen und zusammen mit dem Gehalt an organischer Materie die Biogeochemie der Metalle bestimmen. In Böden ist der pH-Wert von dominierendem Einfluß.

Die Mobilisation, der Transport und die Verteilung eines Metalls hängen von der gelösten und festen Form des jeweiligen Elementes ab, die selbst wiederum durch die biologischen und chemischen Prozesse im System kontrolliert wird. Ob und in welchem Umfang ein Metall in einer gasförmigen, gelösten oder festen chemischen Verbindung vorliegt, wird außerdem durch die chemischen Eigenschaften des Elementes bestimmt, durch die räumliche und zeitliche Veränderungen der biologischen, physikalischen und chemischen Milieubedingungen sowie durch die Energie, die dem System zur Durchführung der Reaktionen zur Verfügung steht. Mechanismen und Prozesse, über welche die Konzentration, Reaktivität, Verfügbarkeit und Bioaufnahme der Metalle in aquatischen Systemen und in Böden geregelt werden, umfassen Sorption/Desorption, Fällung/Auflösung, Flockung, Agglomeration und Komplexbildung (vgl. Abbildung 1).

Die Schwermetalle sind in der Regel an Feststoffen angereichert. Gelangen diese unter den Einfluß veränderter äußerer Bedingungen, besteht die Möglichkeit einer Freisetzung der Metalle und damit einer intensiveren Einwirkung auf die Umwelt. Man kann generell davon ausgehen, daß die ökologische Bedeutung von Schwermetallen stärker von ihrem Mobilisierungs- als von ihrem Akkumulationsverhalten bestimmt wird. Zur Beantwortung der oben angesprochenen Fragestellungen, die sich insbesondere bei den drängenden Problemen der Baggerschlamm-, Müll- und Klärschlammproblematik ergeben, aber auch beispielsweise für die mögliche Freisetzung von Metallen aus verschmutzten Schwebstoffen und Sedimenten in Ästuarien und auf dem Meeresboden von Interesse sind, sind weitreichende Kenntnisse über die chemische Formen der Metalle in Lösung und an Feststoffen erforderlich. Ebenso wichtig ist eine umfassende Kenntnis der biologischen und chemischen Prozesse, welche die Bindungsformen der Metalle verändern.

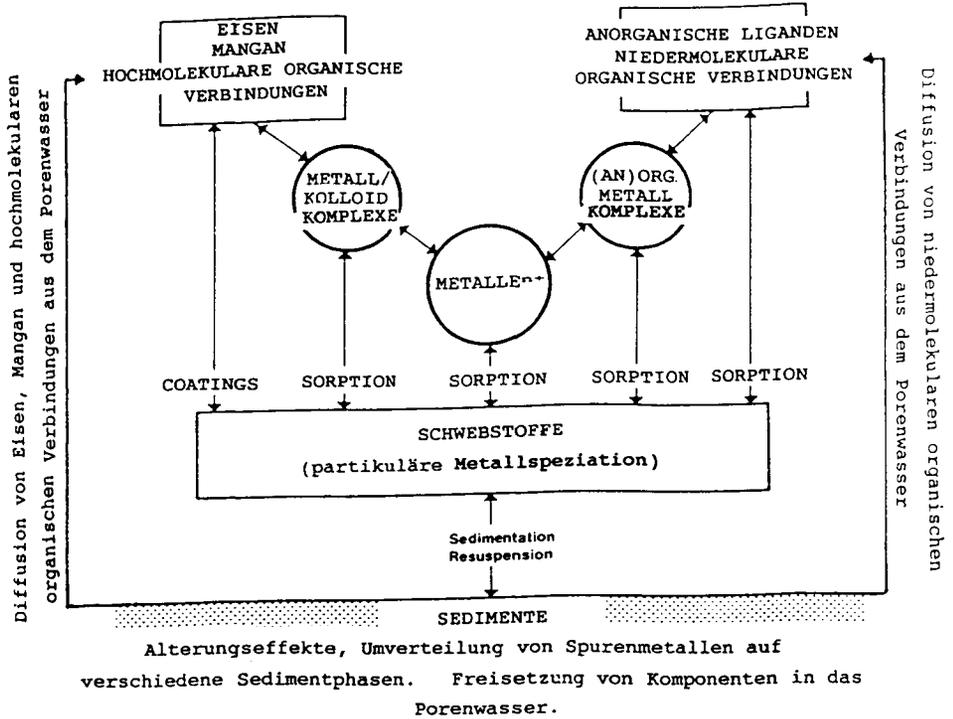


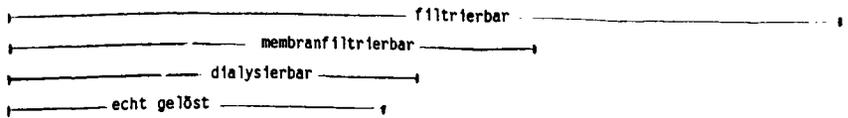
Abbildung 1: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen festen und gelösten Metallspezies in Gewässern (nach Salomons & Förstner, 1984)

2.1.1. METALLE IN LÖSUNG

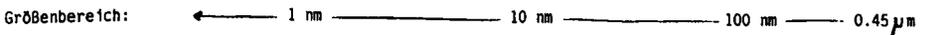
2.1.1.1. AQUATISCHE SYSTEME

Die gelösten Metallspezies, welche an Wechselwirkungen mit den Feststoffphasen in natürlichen Gewässern teilnehmen, umfassen die hydratisierten Ionen, Hydroxoverbindungen, Oxyanionen, anorganische Komplexe, metallorganische Verbindungen, organische Komplexe und Chelate und Verbindungen mit hochmolekularem organischen Material (z.B. Fulvin- und Huminsäurepolymere), wobei letztere zusammen mit den Kolloiden bereits eine Übergangsgruppe im Grenzbereich zwischen Lösung und Feststoffen bilden.

Neben den bereits erwähnten physiko-chemischen und elementspezifischen Faktoren, werden die chemischen Formen der Metalle von der Art des Gewässers geprägt. Wegen der Vielfalt der Faktoren und Wechselwirkungen kann es keine eindeutige Zuordnungen auf eine oder mehrere genau definierte Metallspezies geben. Es treten allerdings charakteristische Unterschiede auf (z.B. zwischen Süß- und Salz-



Freie Metall-Ionen	Anorg. Ionenpaare, anorg. Komplexe organometallische Verbindungen	Organ. Komplexe, Chelate	Me-Spezies an höhermolekul. organ. Material gebunden	Me-Spezies in Form von Kolloiden	Me-Spezies sorbiert an Kolloiden	Präzipitate org. Partikel, Organismenreste
--------------------	---	--------------------------	--	----------------------------------	----------------------------------	--



Beispiele:

$\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	Me-SR	Me-Lipide	FeOOH	$\text{Me}_x(\text{OH})_y$	Metalle in:
$\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$	PbCO_3^0	Me-OOCR	Me-Humate	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{MeCO}_3, \text{MeS}$	Zooplankton
$\text{Pb}^{3+}_{\text{aq}}$	CuCO_3		Seen	Mn(IV)-oxide	auf Ton	Phytoplank.
AgSH	AgSH		"Gelbstoffe"	$\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Mn(IV)	Bakterio-
CdCl^+	CdCl^+		Me-Polysaccharide	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}$	auf Oxiden	plankton
CoOH^+	$\text{Zn}(\text{OH})_3^-$			Ag_2S		CaCO_3
	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}^+$					Fe_3O_4
	$(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$					organ. geb.
						Metalle

Abbildung 2: Schwermetallspezies in Gewässern (nach Stumm & Morgan, 1981)

wasser), welche die chemische Form eines Metalles deutlich beeinflussen bzw. bestimmen.

Über die chemischen Formen gelöster Schwermetallspezies in Süßwassersystemen gibt es bislang relativ wenige Untersuchungen. Viele Flüsse und Seen enthalten gelöste organische Substanzen, welche die Metalle komplexieren. In der Regel unterscheidet sich die Zusammensetzung des Seewassers von der des Flußwassers, besonders in Bezug auf den pH-Wert und die Konzentration an organischen Verbindungen.

dungen. Hinzu kommt, daß Flußwasser eine höhere Fließgeschwindigkeit besitzt. Die Verteilung der Metalle auf Feststoffe und Lösung wird durch diese Faktoren stark beeinflußt. Abbildung 3 zeigt am Beispiel von Cadmium und Zink die Verteilung der gelösten Spezies als Funktion des pH-Wertes. Mit Hilfe solcher Gleichgewichtsbetrachtungen lassen sich saisonelle Veränderungen der Schwermetallkonzentrationen in einem Gewässer vorhersagen.

In Süßwassersystemen, die Carbonate als Puffersubstanzen enthalten, können die pH-Werte zwischen 7 und 9.5 schwanken (Salomons & Baccini, 1986). Die adsorbierten Anteile von Cadmium, Zink und Chrom hängen gerade in diesem Bereich stark vom pH-Wert ab. Eine relativ geringe Veränderung des pH-Wertes kann daher zu einer bedeutenden Zunahme der Metallkonzentration in Lösung führen. Zum Beispiel schwankt der pH-Wert im Ijsselmeer zwischen 7.5 im Sommer und 9 im Winter, was sich deutlich auf die gelöste Zinkkonzentrationen auswirkt, wie Abbildung 4 zeigt.

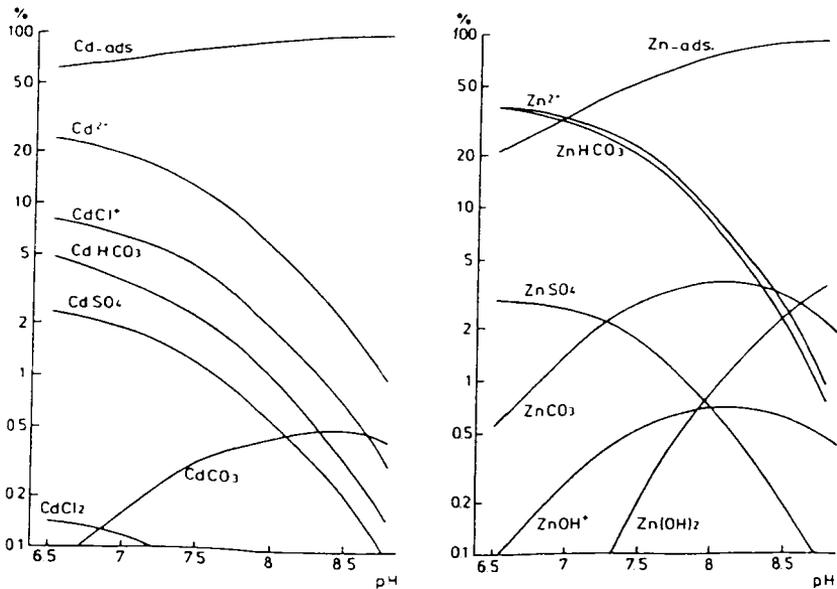


Abbildung 3: Thermodynamische Modellberechnung der Verteilung gelöster Cadmium- und Zink-Spezies als Funktion des pH-Wertes (nach Salomons, 1985). ads = adsorbierte Spezies

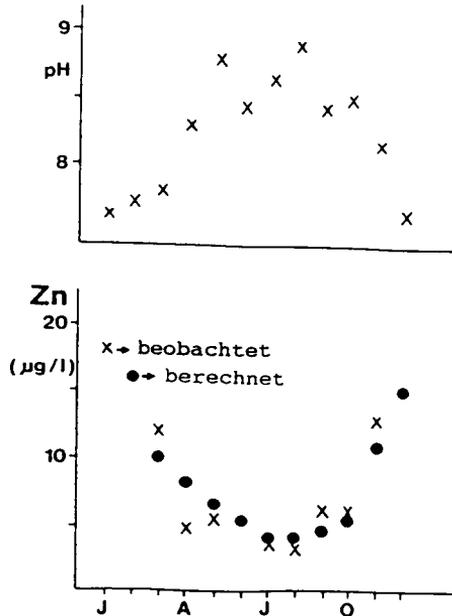


Abbildung 4: Saisonelle Schwankungen des pH-Wertes und der Konzentration an gelöstem Zink im Isselmeer (nach Salomons, 1983)

Im Wasser lebende Organismen (Bakterien, Plankton) sondern über ihren Metabolismus und nach dem Absterben während ihrer Zersetzung eine Reihe organischer Substanzen ab. Hinzu kommen anthropogene organische Chemikalien wie Nitrilotriessigsäure (NTA) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), die mit gelösten Schwermetallen Komplexverbindungen eingehen. Der organisch komplexierte Anteil der gelösten Schwermetallfraktion ist in Flüssen und Seen relativ hoch.

In den Mischungszonen von Ästuarien findet eine Ausflockung von höhermolekularen Huminstoffen sowie von Eisen- und Manganoxidhydraten statt. Diese Prozesse und die in vielen Ästuarien bestehenden Trübungszone mit hohen Schwebstoffgehalten haben zur Folge, daß ein Großteil der gelösten Schwermetalle an Partikel oder kolloidale Teilchen sorbiert wird. In Meerwasser ist die Bildung einfacher, gelöster organischer Komplexe mit zweiwertigen Schwermetallen nicht sehr wahrscheinlich, da die Konkurrenz mit anderen Kationen (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) und Anionen (Cl^-) zu groß ist. Wie Tabelle 7 zeigt, würde selbst ein starker Ligand wie EDTA nur unbedeutende Mengen an Kupfer, Blei, Cadmium und Zink komplexieren, wenn die Konzentrationen nicht unrealistisch hoch sind (Florence, 1982).

Tabelle 7: Berechneter Effekt von EDTA auf die chemischen Spezies von Cu, Pb, Cd und Zn in Meerwasser (pH 8.1) (nach Florence, 1982)

Metallanteil als EDTA-Komplex [%]				
EDTA [Mol L^{-1}]	Cu	Pb	Cd	Zn
2×10^{-9}	0.3	0.3	<0.1	0.2
2×10^{-8}	4.8	5.2	0.7	2.9
2×10^{-7}	35	37	6.8	24

Fe(III) = 2×10^{-9} M, Cr(III) = 1×10^{-9} M.

Die Bestimmung der unterschiedlichen physiko-chemischen Metallspezies in Lösung erfolgt häufig mit elektroanalytischen Methoden (Voltametrie, Polarographie). Sie besitzen hohe Nachweisempfindlichkeiten für die meisten Metalle und ermöglichen in Kombination mit Ionenaustauschverfahren und UV-Bestrahlung zur Zerstörung organischer Metallkomplexe eine Unterscheidung der Ionen und labilen Komplexe, der mäßig stabilen Metallkomplexe, die bei niedrigen pH-Werten gegen Wasserstoffionen austauschen, sowie der stabilen Komplexe (z.B. Nürnberg, 1983).

Mit Hilfe dieser Methoden wurden in den letzten Jahren bei der Speziation von Schwermetallen in Gewässern große Fortschritte erzielt. Die Untersuchungen wurden durch Modellrechnungen ergänzt, so daß für eine Reihe von Metallen relativ gute Vorstellungen über deren chemische Formen in den verschiedenen Gewässersystemen existieren. Einen ausführlichen Überblick geben Florence und Batley (Florence & Batley, 1980; Florence, 1982). Im folgenden wird auf die Speziation einiger besonders umweltrelevanter Schwermetalle näher eingegangen.

KUPFER findet sich in seiner anorganischen Form in Meerwasser hauptsächlich als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (40%) und CuCO_3 (50%) und in Flußwasser zu 95% als CuCO_3 . Insgesamt ist der größte gelöste Anteil jedoch organisch komplexiert, in Meerwasser bis zu 50% und in Flußwasser teilweise mehr als 90%.

BLEI ist in Meerwasser anorganisch hauptsächlich als PbCO_3 (83%) und PbCl_2 (11%) gelöst, während es in Flußwasser überwiegend in seiner carbonatischen Form (91% als PbCO_3) oder in Form von basischen Carbonaten (z.B. $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) vorliegt. Blei wird, ebenso wie Kupfer, bei natürlichen pH-Werten rasch an Feststoffpartikel oder Kolloide sorbiert.

CADMIUM liegt in Meerwasser vor allem (92%) in Form von Chlorokomplexen (CdCl^+ , CdCl_2) vor. In Flußwasser sind die dominierenden Formen CdCO_3 und das hydratisierte Ion Cd^{2+} , wobei der pH-Wert eine wichtige Rolle spielt. In anoxi-

schen Zonen von Gewässern höherer Salinität dürfte die Spezies CdSH^+ von Bedeutung sein.

ZINK findet sich in Meerwasser in drei verschiedenen Formen als Zn^{2+} (27%), in Form von Chlorokomplexen (47%) und als ZnCO_3 (17%). In Flußwasser sind die beiden Hauptspezies Zn^{2+} (50%) und ZnCO_3 (38%). Zink zeigt ein chemisch ähnliches Verhalten wie Cadmium. Die beiden Metalle werden im Gegensatz zu Kupfer und Blei erst bei höheren pH-Werten an Feststoffen sorbiert.

QUECKSILBER ist eines der giftigsten Metalle in der Umwelt, besonders in seiner methylierten Form. Wegen dieser hohen Lipidlöslichkeit kann es in der Nahrungskette angereichert werden. Metallisches Quecksilber wird in aquatischen Sedimenten rasch zu Hg^{2+} oxidiert und in dieser Form von bestimmten Organismen zu Mono- und Dimethylquecksilber methyliert. Aus diesem Grunde konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Unterscheidung der anorganischen und organischen Quecksilberspezies. In Meerwasser liegt anorganisches Quecksilber fast ausschließlich als Chlorokomplex (HgCl_4^{2-}) vor, während in Flußwasser die Hydroxospezies dominiert. Gleichzeitig ist in Ästuarien und Süßwassersystemen ein hoher Anteil organisch gebunden.

ARSEN kann gelöst in zwei Oxidationsstufen vorliegen: Arsen(III) ($\text{As}(\text{OH})_3$) und Arsen(V) (HAsO_4^{2-}). In Meerwasser ist die fünfwertige Form bevorzugt, während in Flußwasser beide Oxidationsstufen vorkommen. Ein bedeutender Anteil findet sich in natürlichen Gewässern auch organisch komplexiert, und Arsen wird, ebenso wie Quecksilber, methyliert.

NICKEL und **KOBALT** liegen größtenteils als hydratisierte Ionen und als Carbonate (NiCO_3 bzw. CoCO_3) vor. In Meerwasser finden sich zusätzlich Chloroverbindungen wie NiCl^+ bzw. CoCl^+ .

CHROM kann, ebenso wie Arsen, in zwei Oxidationsstufen vorkommen: Cr(III) und Cr(VI). Da Chrom(VI) eine sehr viel höhere Toxizität als Chrom(III) besitzt, hat sich das Interesse auf eine analytische Trennung der beiden Spezies gerichtet. Die sechswertige Form ist anionisch (CrO_4^{2-} oder $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), relativ stabil und findet sich bei den natürlichen pH-Werten sowohl in Fluß- als auch in Meerwasser. In der dreiwertigen Form kann Chrom als hydratisiertes Ion, vor allem aber als Hydroxoverbindung ($\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ bzw. $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$) vorliegen. Gleichzeitig bildet Chrom(III) Komplexverbindungen mit Huminsäuren und anderen gelösten organischen Substanzen.

THALLIUM kommt in zwei Oxidationsstufen vor: Tl(I) und Tl(III). In wässriger Lösung ist das einwertige Ion stabiler als Tl^{3+} . Bei den Komplexverbindungen ist es umgekehrt; hier zeigen die dreiwertigen Formen eine höhere Stabilität. In Meerwasser bei pH 8.1 und in Süßwasser bei pH 6.5 sollte die dreiwertige Form des Thalliums dominieren ($\text{Tl}(\text{OH})_3$) und ca. 20% als Thallium(I)spezies (Tl^+ , TlCl) vorliegen.

In der Tabelle 8 sind die wichtigsten gelösten Spezies in Meerwasser und Süßwasser für einige ausgewählte Metalle zusammengefaßt.

Tabelle 8: Chemische Formen gelöster anorganischer Metallspezies in Meerwasser und Süßwasser (zusammengestellt nach Daten von Andreae, 1986 und Sigg, 1987).

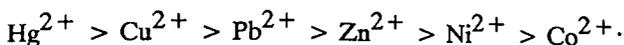
Element	Vorherrschende Metallspezies in Lösung	
	Meerwasser	Süßwasser
Al	$Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_3$	$Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_3$
Cr	CrO_4^{2-}	CrO_4^{2-} , $Cr(OH)_2^+$
Mn	Mn^{2+} , $MnCl^+$	Mn^{2+}
Fe	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$
Co	Co^{2+} , $CoCO_3$, $CoCl^+$	Co^{2+}
Ni	Ni^{2+} , $NiCO_3$, $NiCl^+$	Ni^{2+}
Cu	$CuCO_3$, $CuOH^+$, Cu^{2+}	$CuCO_3$
Zn	Zn^{2+} , $ZnOH^+$, $ZnCO_3$, $ZnCl^+$	Zn^{2+} , $ZnCO_3$
As	$HAsO_4^{2-}$	$HAsO_4^{2-}$, $As(OH)_3$
Se	SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , $HSeO_3^-$	SeO_4^{2-} , $HSeO_3^-$
Ag	$AgCl_2^-$	Ag^+ , $AgCl$
Cd	$CdCl_2$	Cd^{2+} , $CdCO_3$
Sn	$SnO(OH)_3^-$	
Sb	$Sb(OH)_6^-$	
Hg	$HgCl_4^{2-}$	$Hg(OH)_2$, $HgOHCl$
Tl	Tl^+ , $TlCl$, $Tl(OH)_3$	
Pb	$PbCO_3$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbCl^+$	$PbCO_3$

2.1.1.2. PORENWASSER

Aus ökologischer Sicht sind die chemischen Formen von Schwermetallen in Porenwässern von großer Bedeutung, da Porenwässer in enger Wechselwirkung mit den Sedimenten stehen und somit in der Regel erhöhte Metallgehalte aufweisen, die z.T. kurzfristig an den überstehenden Wasserkörper abgegeben werden. Zwischen der Lösung und den kontaminierten Feststoffen stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, das sich in Abhängigkeit von den biochemischen Verhältnissen verändert.

Signifikante Anreicherungen von Schwermetallen in Porenwässern wurden in Sedimentproben aus dem Southern California Basin, dem Saanich Inlet (British Columbia) und Loch Fyne (Schottland) gefunden. Die Autoren erklärten sich diese Effekte mit der Komplexierung von Metallen durch gelöste, organische Substanzen (Brooks et al., 1968; Duchart et al., 1973; Presley et al., 1972).

Nissenbaum und Swaine (1976) fanden einen Zusammenhang zwischen der Anreicherung von Metallen im Porenwasser und Anreicherung in Huminstoffen; Ausnahmen bildeten Eisen, Nickel und Kobalt, die unter anaeroben Bedingungen im marinen Milieu meist als Sulfide vorliegen. In diesem Zusammenhang hat Jonasson (1977) die folgende Anordnung von Metallen mit abnehmender Bindungsfestigkeit an Humin- und Fulvinsäuren vorgeschlagen:



Auf der anderen Seite zeigen Eisenkonzentrationen in Porenlösungen von Sedimenten eine typische, zeitabhängige Entwicklung, die hauptsächlich durch Präzipitations-/Lösungsgleichgewichte kontrolliert wird. Salomons (1985) berichtet über ein Langzeitexperiment (1 Jahr), welches im Rheinästuar mit marinen und Süßwassersedimenten durchgeführt wurde, daß die Eisenkonzentrationen im Porenwasser ihr Maximum nach 40-45 Tagen erreichen. In der Folgezeit sanken die Eisengehalte wieder auf $< 10 \text{ mg L}^{-1}$ aufgrund der Ausfällung als Eisensulfid im marinen Milieu bzw. als Eisencarbonat unter fluviatilen Bedingungen.

Lu und Chen (1977) untersuchten das Migrationsverhalten von Spurenmetallen in Porenwässern von Meeressedimenten. Sie entwickelten ein Gleichgewichtsmodell zur Berechnung der wichtigsten Metallspezies unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen. Für Cadmium, Blei und Quecksilber sind die Sulfidkomplexe die bedeutendsten Spezies in Lösung, bei Mangan sind es die Chlorokomplexe und bei Chrom die Hydroxokomplexe. Eisen und Nickel waren hauptsächlich mit organischen Substanzen komplexiert. Die Berechnungen stimmten gut mit den gemessenen Werten überein, mit Ausnahmen für Zink, Kupfer und Eisen, bei denen Huminkomplexe eine wichtige Rolle spielen, die nicht dem Modell berücksichtigt waren. Unter oxidierenden Verhältnissen wurden, mit Ausnahme von Chrom und Quecksilber, die meisten Metalle aus dem Sediment freigesetzt.

Bisher gibt es nur wenige Untersuchungen zum Einfluß höherer Konzentrationen an organischen Liganden auf die Metall-Speziation in Porenwasser. Untersuchungen an Sedimentproben des Yarra Rivers (Victoria, Australien) zeigten, daß ein Großteil des Cadmiums an labile, kolloidale Spezies und durch Komplexbildner gebunden war (Hart & Davies, 1977). Zink und Blei fanden sich hauptsächlich in der kolloidalen Phase, 20% labil gebunden und 10% fester durch organische Substanzen komplexiert.

Batley und Giles (1980) verglichen die Metallspezies in Oberflächenwasser und Porenwasser von Sedimenten des Woronora Rivers (NSW, Australien). Blei und Kupfer zeigten im anoxischen Porenwasser einen deutlichen Anstieg, der auf die komplexierende Bindung gelöster organischer Substanzen zurückgeführt wurde. Die Unterschiede für Cadmium waren nicht signifikant. Meist liegen die organisch gebundenen Metalle kolloidal vor, was auf höhere Molekulargewichte dieser Substanzen zurückzuführen ist. Elderfield (1981) vermutet, daß sie aus gelösten, organischen Verbindungen während der Diagenese entstehen.

2.1.1.3. BODENLÖSUNG

Zukünftig werden zur Beurteilung schwermetallbelasteter Böden immer mehr die Feststoff/Lösungs-Wechselwirkungen herangezogen. Gerade in diesem Zusammenhang gewinnt die Kenntnis der chemischen Formen von Schwermetallen in der Bodenlösung eine große Bedeutung. Sie werden viel stärker durch pH-Wert-Veränderungen kontrolliert als dies bei Porenwasser in Sedimenten der Fall ist. Auf die Mechanismen der Mobilisierung wird weiter unten eingegangen (vgl. Kap. 2.3.). Die gelösten Konzentrationen von Cadmium und Zink sind im allgemeinen bei den natürlichen pH-Werten von 7-8 niedrig, steigen aber unterhalb pH 6 sehr stark an. Die gelösten Kupfer- und Bleiverbindungen zeigen Minima zwischen pH 5 und 6. Die Konzentrationen steigen unterhalb von pH 4-5 und oberhalb pH 6-7 (Brümmer, 1986). Die pH-Wert Abhängigkeit der Lösungskonzentrationen dieser Metalle zeigt, daß die Mobilität und Verfügbarkeit in versauerten Böden hoch ist. Ein hoher Schwermetalleintrag, besonders in stark versauerten Waldgebieten, kann daher zu toxischen Effekten im Ökosystem führen.

Die relative Mobilität der einzelnen Schwermetalle läßt sich grob über das Verhältnis gelöster/feststoffgebundener Anteile abschätzen (Herms & Brümmer, 1984), bzw. über den prozentualen Anteil eines Schwermetalls, der unterhalb pH 6 in Lösung geht (Cottenie et al., 1982). Im Hinblick darauf und unter Berücksichtigung der Fähigkeit eines Metallions ab einem bestimmten pH-Wert Hydroxokomplexe zu bilden, wodurch die spezifischen Sorptionseigenschaften stark geprägt werden, ergibt sich die folgende Mobilitätsreihe für Schwermetalle in sauren Böden:



Der Einfluß des pH-Wertes auf die Schwermetallkonzentrationen in Bodenlösungen wird teilweise durch den Gehalt und die Art der im Boden vorhandenen organischen Substanzen modifiziert. In Böden mit höheren Anteilen an organischen Substanzen steigen die Kupfer- und Bleikonzentrationen, genauso wie die Cadmium- und Zinkkonzentrationen bei pH-Werten größer 6 oder 7 an, weil lösliche metallorganische Komplexe in diesem pH-Bereich gebildet werden. In Böden mit geringeren Gehalten an organischer Substanz zeigen die Kupfer- und Bleikonzentrationen nur einen leichten Anstieg im neutralen bis alkalischen Bereich (Brümmer & Herms, 1983; Herms & Brümmer, 1984).

Im neutralen pH-Bereich liegt der Hauptanteil der Schwermetalle in der Bodenlösung in Form von metallorganischen Komplexen vor. Die Kupfergehalte sind eng mit den Konzentrationen an organischen Substanzen in Lösung korreliert (Jeffery & Uren, 1983). Bei pH 7 sind 99.5% des Kupfers organisch komplexiert. Mit sinkendem pH-Wert nimmt der komplexierte Anteil an Kupfer ab; gleichzeitig steigt die Konzentration an Cu^{2+} -Ionen. Unterhalb pH 4 sind nur noch sehr geringe Mengen komplexiert (Mc Bride & Blasiak, 1979; McBride & Bouldin, 1984). Blei bildet metallorganische Komplexe von ähnlicher Stabilität aber vermutlich höherem Molekulargewicht (Herms, 1982). Cadmium- und Zinkkomplexe mit natürlichen organischen Substanzen besitzen eine geringere Stabilität. Bei pH-Werten kleiner 6 nimmt der Anteil des organisch komplexierten Zinks rapide ab (Bloomfield et al., 1976; Mc Bride & Blasiak, 1979; Sims & Patrick, 1978).

Die metallorganischen Komplexe in der Bodenlösung sind zum größten Teil negativ geladen (Bloomfield et al., 1976; Sims & Patrick, 1978). Bei pH-Werten unter dem "zero point of charge" (ZPC) (isoelektrischer Punkt) findet Sorption und damit wahrscheinlich auch eine Stabilisierung dieser Komplexe an positiv geladenen Oberflächen von Feststoffbestandteilen statt. Mit sinkenden pH-Werten nimmt auch die Löslichkeit von Huminsäuren ab. Es ist daher wahrscheinlich, daß metallorganische Komplexe an Feststoffen noch unter relativ sauren Bedingungen existieren können. Jedenfalls deuten Untersuchungen von Herms & Brümmer (1984) darauf hin, daß selbst bei pH-Werten um 3 noch beträchtliche Anteile an Blei und Kupfer sowie bei pH 3-4 auch noch Anteile an Cadmium von festem, organischen Material gebunden werden. Offensichtlich besitzen organische Substanzen eine weitaus höhere Bindungskapazität für Schwermetalle als mineralische Bestandteile des Bodens und können so die toxischen Effekte der Metalle in kontaminierten Systemen herabsetzen (Brümmer & Herms, 1983; Herms & Brümmer, 1984; Tiller et al., 1984).

Neben der Komplexierung von Schwermetallen durch gelöste, organische Substanzen können auch anorganische Anionen die Metalle komplexieren und somit die Löslichkeit vergrößern. Mehrere Autoren untersuchten die Bedeutung der anorganischen Komplexierung für die Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden. Insbesondere erhöht Chlorid die Konzentrationen von Cadmium (Bingham et al., 1983; Gerth et al., 1981; Hahne & Kroontje, 1973) und von Quecksilber (Hahne & Kroontje, 1973; Kinniburgh & Jackson, 1978) in Bodenlösungen durch die Bildung von Chlorokomplexen. Nickel (Bowman & O'Connor, 1982) und Cadmium (Garcia-

Miragaya & Page, 1976) bilden auch lösliche Sulfatokomplexe bei einem erhöhten Angebot von Sulfationen.

2.1.2. METALLE IN FESTSTOFFEN

2.1.2.1. GEWÄSSERSEDIMENTE

Die Feststoffphasen, die generell Senken für Schwermetalle im Gewässer darstellen, enthalten Ton-, Carbonat-, Quarz- und Feldspatminerale aus dem Gesteinsabrieb und aus Böden organische Substanzen unterschiedlicher Herkunft. Dazu kommen im Wasserkörper gebildete mineralische und organische Partikel. Im allgemeinen sind die detritischen Mineralkörner mit Überzügen aus Eisen- und Manganoxiden bzw. einem organischen Film versehen. In diesem besonders reaktiven Bereich spielen sich die meisten Wechselwirkungen wie Bindung und Mobilisierung mit gelösten und kolloidalen Metallkomponenten ab (Calmano & Förstner, 1985). Während der frühen Diagenese, die nach der Ablagerung der Schwebstoffe einsetzt, sind die Umwandlungen und Reaktionen mit organischen Substanzen und deren Zersetzungsprodukten besonders intensiv. Zusammen mit den Alterungsprozessen an mineralischen Phasen und Mineralneubildungen findet eine zunehmende Konsolidierung der Sedimente statt (Förstner, 1983).

Das Verhältnis von gelösten und partikulär gebundenen Schwermetallanteilen verändert sich auf dem Fließweg eines Gewässers. Ein Austausch erfolgt bereits im Abwasser, wird in der Kläranlage intensiviert und setzt sich abgeschwächt im Vorfluter fort. In den meisten Flüssen scheinen sich die Gleichgewichte zwischen der Lösungs- und den Feststoffphasen nur unvollständig einzustellen. Dabei verschoben sie sich in der Regel stärker in Richtung Feststoffbindung. Der Grund für diese Entwicklung liegt vor allem in dem für Sorptions- und Fällungsreaktionen günstigen pH-Bereich von 7-8 in natürlichen Oberflächengewässern.

Die Verteilung verschiedener Schwermetalle am Ende eines längeren Fließweges auf Schwebstoffe und Lösung zeigt ein Beispiel aus dem Mündungsgebiet des Rheins, das in Tabelle 9 wiedergegeben ist.

Diese Beispiel zeigt generelle Unterschiede im Verhalten der einzelnen Metalle. Während Nickel, Zink und Cadmium zu einem höheren Anteil gelöst sind, werden andere Metalle, wie Blei und Chrom, durch eine starke Affinität zur Feststoffbindung charakterisiert. Im Einzelfall spielen jedoch für diese Verhältnisse die spezifischen Formen des anthropogenen Metalleintrages, die hydrochemischen Bedingungen im Gewässer und insbesondere der Schwebstoffgehalt eine wichtige Rolle.

Die natürlichen und schmutzbelasteten Schwebstoffe und Sedimente enthalten Schwermetalle, die chemisch unterschiedlich gebunden sind. Als Haupt-, Neben- untergeordnete oder Spurenanteile, häufig in relativ inerten Positionen im Kristallgitter, können die Schwermetalle in den Mineralsubstanzen des natürlichen Ge-

Tabelle 9: Jährlicher Massentransport an Schwermetallen im Rhein-Mündungsgebiet (nach de Groot et al., 1973)

Metall	in Lösung [t a ⁻¹]	am Schwebstoff [t a ⁻¹]	Verteilung Wasser/Schwebstoff
Blei	695	1.830	1:2.6
Chrom	1.250	2.820	1:2.3
Kupfer	765	1.355	1:1.8
Quecksilber	42	53	1:1.3
Cadmium	125	105	1:0.8
Zink	11.380	6.705	1:0.6
Nickel	765	235	1:0.3

steinsabriebs transportiert und abgelagert werden. Weitverbreitet sind die Silikatmineralien Feldspat und Quarz mit sehr geringen Schwermetallanteilen, während die Tonminerale und insbesondere die Schwerminerale mit ihren höheren Metallgehalten häufig eine Beziehung zu einem bestimmten Ausgangsmaterial (Gestein, Erzgang) zeigen (Hirst, 1962; Lichtfuß, 1977; Loring, 1979; Dossis & Warren, 1980).

2.1.2.2. BÖDEN

Die Mechanismen der Bindung von Schwermetallen in Böden unterscheiden sich nicht wesentlich von den Bindungsmechanismen bei aquatischen Feststoffen. Der Unterschied zwischen den beiden Systemen liegt darin, daß Teile des Bodens nicht in ständigem Kontakt mit der Bodenlösung stehen, so daß sich nur temporäre Feststoff-/Lösungsgleichgewichte einstellen. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, daß einmal in den Boden gelangte Schwermetalle dort weitestgehend gefangen bleiben. Sie werden zwar teilweise durch die Pflanzen aufgenommen, gelangen jedoch anschließend entweder unmittelbar oder auf dem Umwege über Tier und Mensch wieder in den Boden zurück, wenn auch nicht unbedingt an die gleiche Stelle. Im übrigen ist bei den meisten Schwermetallen die pflanzliche Aufnahme aus Böden vergleichsweise gering, so daß schon aus diesem Grund eine je nach Zufuhr mehr oder weniger rasche Anreicherung erfolgt (Sauerbeck, 1985). Da Böden eine heterogene Zusammensetzung aus unterschiedlichen organischen und organomineralischen Substanzen, Tonmineralien, Eisen-, Aluminium- und Manganoxide sowie anderen Feststoffkomponenten besitzen, gibt es, ebenso wie in aquatischen Feststoffen, eine Reihe von Bindungsmechanismen für Schwermetalle, die von der Zusammensetzung des Bodens, der Bodenreaktion und den Redoxverhältnissen abhängig sind. Die Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der Schwermetallreaktionen in Böden (Brümmer, 1986).

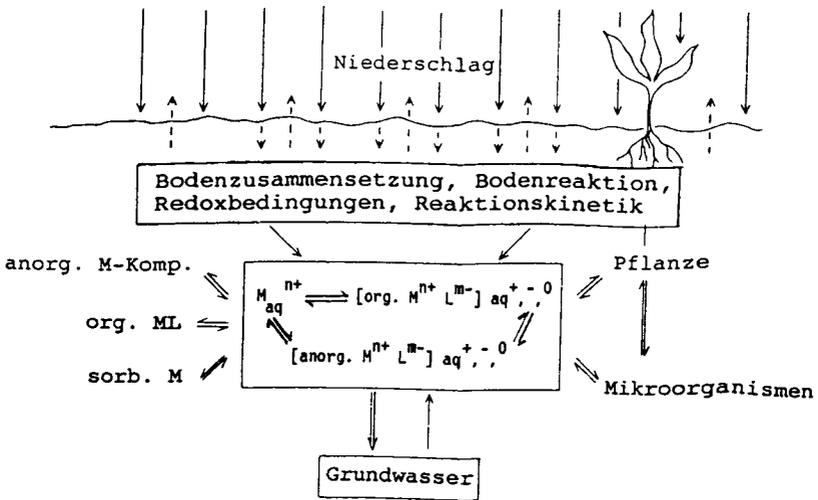


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Schwermetallreaktionen in Böden. Wechselwirkung zwischen festen Metallphasen (anorganische Metallverbindungen, organische Metallverbindungen (org. ML), sorbierte Metalle), gelösten Metallspezies (Metallionen, organische und anorganische Metallkomplexe), Metallaufnahme durch Pflanzen und Mikroorganismen und Metalltransfer von abgestorbenen Pflanzen und Mikroorganismen in die Bodenlösung (nach Brümmer, 1986).

Die Zusammensetzung der Böden ändert sich mit der Tiefe. Besonders unter feuchten, klimatischen Verhältnissen wird das Niederschlagswasser die Böden durchsickern und Schwermetalle auslaugen. Die Konzentration der Metalle in der Bodenlösung ist von großer ökologischer Bedeutung, da die Pflanzen Schwermetalle nur über die Lösungsphase aufnehmen können, über die auch der Transport ins Grundwasser erfolgt. Die Prozesse, welche die Konzentration der Schwermetalle in der Bodenlösung beeinflussen, sind noch nicht vollständig untersucht. Änderungen im Wassergehalt des Bodens, Abweichungen von den chemischen Gleichgewichtsbedingungen, Änderungen in der Aktivität von Mikroorganismen, welche die Redoxverhältnisse steuern, die Konzentration an gelösten Komplexbildnern und die Zusammensetzung der Bodenatmosphäre erfordern eine simultane Betrachtungsweise, da sich diese Prozesse gegenseitig beeinflussen. Gleichzeitig werden durch sie die Sorptions/Desorptions- und Fällungs/Lösungsreaktionen, Ionenpaar- und Komplexbildung von Schwermetallen gesteuert, welche die Verteilung der Metallspezies zwischen Lösung und Feststoffen beeinflussen.

Ohne auf die komplexen Zusammenhänge an dieser Stelle im einzelnen einzugehen, läßt sich z.B. feststellen, daß bei gleich hohen Schwermetallgehalten die Pflanzen aus

sorptionsschwachen Sanden jeweils wesentlich mehr Metalle als aus Lehm- oder Tonböden entziehen, wobei meist auch der Humusgehalt dank seiner hohen Sorptionskapazität aufnahmefähiger wirkt. Hier gibt es jedoch Unterschiede je nach der vorhandenen Bodenreaktion und dem Wassergehalt bzw. dem Redoxpotential sowie in Verbindung mit der Menge und Verteilung reaktionsfähiger Eisen- und Manganverbindungen im Boden. Eine ausführliche Zusammenfassung über das Vorkommen und Verhalten wichtiger Schwermetalle in Böden findet sich bei Sauerbeck (1985).

In Böden, die über atmosphärische Einträge kontaminiert wurden, finden sich die höchsten Schwermetallgehalte in den oberen Zentimetern, besonders in organischen Substanzen. Vor allem in Waldböden zeigen die organischen Oberflächenschichten deutliche Anreicherungen an Schwermetallen als Folge der Filterwirkung der Forstvegetation (Lindberg et al., 1979; Mayer, 1981; Schwertmann et al., 1982; Ulrich et al., 1979). Dabei sind zwei Transportpfade zu unterscheiden: die trockene Deposition direkt auf die Blätter und den Boden und die nasse Deposition, mit der auch Schwermetalle von den Blättern abgespült werden können. Insbesondere die Aufnahme von Wasserstoffionen über die Blattoberfläche und der damit verbundene Verlust von Schwermetallen ist einer der entscheidenden Mechanismen für die Flußrate eines Metalls durch das terrestrische Ökosystem. So können die Gehalte an Blei und anderen Schwermetallen in organischen Oberflächenschichten des Bodens als Indikatoren für den Grad der Luftverschmutzung dienen. Eine Anreicherung in diesen Schichten kann jedoch auch über den Transport der Metalle aus tieferen Bodenhorizonten, über die Pflanzenwurzeln in die Blätter stattfinden (Brümmer, 1986).

2.1.2.3. ABFALLSTOFFE

KOHLEFLUGASCHEN: Schwermetalle sind in der Kohle vor allem in Aluminiumsilikaten, als anorganische Sulfide oder als organische Komplexe gebunden (Klein et al., 1975). Die Aluminiumsilikate werden bei der Verbrennung nicht zersetzt, sondern schmelzen, verklumpen und bilden die Schlacke bzw. die Flugasche. Während der Anfangsstufen der Verbrennung herrschen vermutlich reduzierende Bedingungen in einem Kohlepartikel, und die chemischen Bindungen zwischen den Schwermetallen und dem Schwefel in Sulfidmineralien oder der organischen Matrix werden gelöst. Die Metalle, die sich zunächst gasförmig oder als feindisperse Partikel im Rauchgasstrom befinden, werden anschließend oxidiert und bilden weniger flüchtige Verbindungen, die kondensieren oder an den Flugaschepartikeln sorbiert werden, wenn die Temperatur des Rauchgases sinkt.

Metalle wie Aluminium, Calcium, Cer, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Scandium, Strontium und Titan sind weder in der Schlacke noch in der Flugasche bevorzugt angereichert. Auf der anderen Seite werden Arsen, Cadmium, Kupfer, Molybdän, Blei, Selen und Thallium im Vergleich zur Schlacke deutlich in der Flugasche

Tabelle 10: Elementverteilung in verschiedenen Verbrennungsrückständen aus einem Kohlekraftwerk (nach Page et al., 1979)

Element	Schlacke (22.2%) [%]	Flugasche (77.1%) [%]	Rauchgas (0.7%) [%]
Eisen	27.9	71.3	0.8
Kupfer	12.7	86.5	0.8
Arsen	0.8	99.1	0.05
Blei	10.3	82.2	7.5
Selen	1.4	60.9	27.7
Quecksilber	2.1	0.1	97.9

aufkonzentriert. Quecksilber, Schwefel, Chlor und Brom werden hauptsächlich gasförmig emittiert (Lindberg et al., 1975). Tabelle 10 zeigt die relative Verteilung einiger Elemente zwischen Schlacke, Flugasche und Rauchgaspartikel einer 350 MW Anlage (Page et al., 1979). Die meisten Elemente aus der Tabelle zeigen eine deutliche Anreicherung in der Flugasche, während Selen zu 27.7% und Quecksilber fast ausschließlich im Rauchgas enthalten sind.

Klein et al. (1975) fanden in Schlacken Anreicherungsfaktoren in Bezug auf die Kohle in der Größenordnung von 10 für die Elemente Aluminium, Calcium, Silizium, Chrom, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Scandium und Cer. Zwischen Schlacken und Flugaschen wurden Anreicherungsfaktoren von > 300 für Selen, 19 für Antimon, 16 für Gallium, 13 für Blei, 7 für Cadmium, Kupfer und Zink und 6 für Arsen gemessen. Conzemius et al. (1984) stellten mit Hilfe der Massenspektrometrie eine hohe Anreicherung von Arsen, Blei, Cadmium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium und Zink in verschiedenen Flugaschen fest.

Die Verteilung der Schwermetalle auf die unterschiedlichen Verbrennungsrückstände und die Anreicherung in den Flugaschen hängt von der Zusammensetzung der Kohle, den Bedingungen während der Verbrennung und den thermochemischen Eigenschaften der Asche ab (Quann et al., 1982). Die Verbrennungstemperatur spielt für die chemische Zusammensetzung der Metallspezies in den Aschen eine bedeutende Rolle, weil diese stark von den Siedepunkten der einzelnen Verbindungen abhängt. In der Tabelle 11 (nach Davison et al., 1974) sind verschiedene Elementspezies wiedergegeben, die während der Verbrennung entstehen können.

Führt man die Schwermetallgehalte in Feinstaubfraktionen auf Kondensationsvorgänge zurück, so muß die Oberfläche von Flugaschepartikeln angereichert sein.

Tabelle 11: Vorkommen potentieller, anorganischer Elementspezies während der Kohleverbrennung, deren Siedepunkte ober- bzw. unterhalb 1550 °C liegen (nach Davison et al., 1974)

Elementspezies, die unter 1550 °C siedeln bzw. sublimieren	Elementspezies, die über 1550 °C siedeln bzw. sublimieren
As, As ₂ O ₃ , As ₂ O ₅ , As ₂ S ₃	Al, Al ₂ O ₃
Ba	Be, BeO
Bi	Bi ₂ O ₃
Ca	C
Cd, CdO, CdS	CaO
Cr(CO) ₆ , CrCl ₃ , CrS (1550°C)	Co, CoO, CoS
K	Cr, Cr ₂ O ₃
Mg	Cu, CuO
Ni(CO) ₄	Fe, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO
Pb	MgO, MgS
Rb	Mn, MnO, MnO ₂
S	Ni, NiO
Se, SeO ₂ , SeO ₃	Si, SiO ₂
Sb, Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₃ (1550°C)	Sn, SnO ₂
SnS	Ti, TiO ₂ , TiO
Sr	U, UO ₂
Tl, Tl ₂ O, Tl ₂ O ₃	
Zn, ZnS	

Linton et al. (1976) konnten dies nachweisen, indem sie die Elementzusammensetzung von Flugaschepartikeln in Abhängigkeit vom Abstand zur Partikeloberfläche (Tiefenprofil) untersuchten. Als wichtigstes Ergebnis ihrer Untersuchungen an Partikeln im Korngrößenbereich zwischen 75 und 100 µm ist festzuhalten, daß bestimmte Elemente innerhalb der Partikel ungleich verteilt sind. Insbesondere sind Vanadium, Chrom, Zink, Thallium und Blei im Oberflächenbereich stärker als im Korninneren konzentriert. So beträgt z.B. das geschätzte Verhältnis von Oberflächen- zu Gesamt-

konzentration in den untersuchten Partikeln für Blei ca. 4 und für Thallium ca. 40 (Keyser et al., 1978).

Die von Linton et al. (1976) an Flugaschepartikeln aufgenommenen Tiefenprofile zeigen weiterhin, daß der Elementgehalt bei einem Abstand von der Partikeloberfläche von $> 0.05 \mu\text{m}$ konstant bleibt. Diesen Wert für die Dicke von Oberflächenschichten nennen auch Campbell et al. (1979). In weiteren Untersuchungen konnten Linton et al. (1977) nachweisen, daß die Elementanreicherung in Oberflächenschichten von Flugaschepartikeln mit entsprechenden Auslaugungsraten für diese Elemente korreliert, so daß mit Auslaugungstests indirekt die Oberfläche dieser Partikel charakterisiert werden kann. Auslaugungstests von Hansen & Fisher ((1980) führten zu dem Ergebnis, daß in der Oberflächenschicht von Flugaschepartikeln die Elemente Vanadium, Zink, Arsen, Selen, Molybdän, Cadmium, Antimon, Wolfram und Uran zu mehr als 70% angereichert sind.

Hulett et al. (1980a,b; 1981) gelangen die Auftrennung von Flugaschen in drei Phasen: Aluminiumsilikat-Glas, Mullit-Quarz und magnetische Spinelle. Untersuchungen der Metallverteilung innerhalb dieser Phasen ergaben:

- Die Aluminiumsilikat-Glasphase enthält viele Alkali- und Erdalkalimetalle sowie eine Mehrzahl toxischer Spurenelemente, z.B. Arsen, Cadmium und Blei.
- Die Mullit-Quarzphase ist relativ schwermetallfrei. Die Elemente Silizium und Aluminium werden in dieser Phase durch Elemente wie Eisen und Titan isomorph substituiert.
- Die Phase der magnetischen Verbindungen enthält einen hohen Anteil an Spinellen, in denen Aluminium zum Teil durch Eisen und andere Spurenelemente isomorph substituiert ist. In dieser Phase sind die Schwermetalle Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink stark angereichert.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die physiko-chemischen Formen der Schwermetalle in Flugaschen wesentlich durch die jeweiligen Mineralphasen in den Aschen bestimmt werden.

HAUSMÜLL ist ein außerordentlich heterogenes und von diversen Einflußgrößen abhängiges Gemenge und daher einer grundlegenden physiko-chemischen Analyse der Schwermetalle nur schwer zugänglich. Über längere Zeiträume bzw. für größere Siedlungsgebiete sind derartige Untersuchungen deshalb trotz ihrer Wichtigkeit für alle Verfahren der Abfallbehandlung bisher nicht in Angriff genommen worden (Greiner et al., 1983).

Die Abgase und/oder Abwässer aus Pyrolyse- und Verbrennungsanlagen sind Transportmedien für die Schwermetalle in die Umwelt. Durch die besondere Zusammensetzung des Abfalls können unter solchen Verfahrensbedingungen große Mengen an

Schadstoffen emittiert werden. Infolge des hohen Papier- (Pigmente, Füllstoffe, Leime etc.) und Kunststoffanteils (Stabilisatoren, Pigmente, Additive) und des Anteils an belastenden Verbrauchsmaterialien (Batterien, Farb- und Chemikalienreste, Haushaltsgegenstände) sind die Schwermetallgehalte im Hausmüll 10-100 mal höher als im Brennstoff Kohle. Eine entsprechende Verteilung der Schwermetalle zeigt sich in den Flugaschen. Wadge & Hutton (1985) verglichen die Zusammensetzung und Charakteristiken von Kohle- und Müllverbrennungsflugaschen. Arsen, Cadmium, Blei und Selen waren in beiden Aschen angereichert, wobei die Schwermetallgehalte der Müllverbrennungsasche erheblich höher lagen. Rasterelektronische Aufnahmen ergaben sehr unterschiedliche morphologische Zusammensetzungen.

Bisherige Untersuchungen zur Schadstoffemission aus Hausmüll beziehen sich meist auf Metallanalysen im Sickerwasser von Deponien (Ehrig, 1983) und auf den Output von Pyrolyse- und Verbrennungsanlagen (Gas-, Flugasche-, Filterstaub- und Abwasseranalysen) sowie die Eluierbarkeit von festen Rückständen. Untersuchungen von Müllkomposten lassen grobe Rückschlüsse auf die Schwermetallbelastung der verwendeten Hausmüllfraktionen zu. Es fehlen jedoch Daten zur chemischen Speziation der Schwermetalle in diesen Materialien.

Nielsen (1978) hat verschiedene Fraktionen kommunaler Abfälle in Schweden auf Schwermetalle untersucht und dabei gefunden, daß die hauptsächlichsten Quellen die metallischen Teile des Abfalls sind, die leicht abgetrennt werden können. Tabelle 12 zeigt die Verteilung einiger Schwermetalle in der organischen Fraktion des Hausmülls. Diese Fraktion macht nur einen Bruchteil des gesamten untersuchten Mülls aus, und zwar bei Kupfer 80%, Zink 32%, Cadmium 40%, Quecksilber 40%, Mangan 27% und Blei 15%. Untersuchungen von Brunner & Ernst (1986) und Baccini & Brunner (1987) zeigten, daß Kunststoffe die Hauptquellen für Cadmium in Hausmüll darstellen und Batterien einen bedeutenden Anteil zur Quecksilber- und Zinkkonzentration beitragen.

Die Sickerwässer von Mülldeponien weisen je nach Zusammensetzung, Alter und Redoxbedingungen des Deponiekörpers unterschiedliche Gehalte an Fettsäuren und anderen organischen Verbindungen auf, welche die Speziation der Schwermetalle beeinflussen. Umgekehrt können Schwermetalle eine toxische Wirkung auf die Bakterien ausüben und somit die Sickerwasser- und Gaszusammensetzung verändern. Anderson et al. (1985) stellten fest, daß durch eine Konzentration von 250 mg L^{-1} Zink der Gehalt an organischen Säuren, in der Hauptsache Propionsäure, stark erhöht wurde, was auf eine Hemmung der acetogenen Bakterien hindeutet, während gleichzeitig der pH-Wert um eine Einheit sank. Ebenso führen hohe Sulfatgehalte im Sickerwasser unter anaeroben Verhältnissen zur Bildung von Sulfiden und Schwefelwasserstoff, wodurch Schwermetalle ausgefällt und unter Umständen die Methangasproduktion wegen der toxischen Wirkung von Schwefelwasserstoff gestoppt werden kann.

Tabelle 12: Verteilung [%] von Schwermetallen in der organischen Fraktion von Hausmüll (nach Nielsen, 1978)

	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
Papier, Pappe Papierverbund, Kunststoffe, Textilien, Holz, Knochen, Gummi	10.0	13.4	32.5	62.1	17.7	34.4
Feinmüll	7.5	4.9	20.0	17.2	17.7	15.6
Vegetab. Reste	5.0	75.6	5.0	10.3	17.7	15.6

KLÄRSCHLAMM: Durch die Behandlung und Reinigung von Abwässern werden Schwermetalle in Klärschlamm angereichert. Da Klärschlämme hohe Anteile an organischen Materialien besitzen, spielen biologische Mechanismen und Komplexbildungsreaktionen bei der Bindung bestimmter Metalle eine besonders wichtige Rolle. Daneben finden die gleichen Prozesse (Sorptions, Mitfällung) wie an anorganischen, fluviatilen Feststoffen statt.

Die organischen Polymere, welche einen Teil der Matrix der Belebtschlammflocken bilden, sind wegen ihrer reaktiven Oberflächen besonders gute Adsorbentien für Schwermetalle. Sie haben die Eigenschaft, sich zu stabilen und leicht absetzbaren Aggregaten zusammenzuschließen und sorbieren auch gelöste organische Moleküle. Ein Teil des organischen Materials wird im Laufe der Behandlung durch Mikroorganismen zersetzt. Ihre Wechselwirkung mit anderen Feststoffkomponenten hat daher signifikante Auswirkungen auf die strukturelle Entwicklung der Belebtschlammflocken und beeinflusst somit die Eigenschaften des gesamten Klärschlammes (Sterritt & Lester, 1983).

Gelöste Schwermetalle werden im Klärschlamm durch organische Liganden komplexiert. Das Sorptionsverhalten der Metalle hängt daher stark von den Komplexbildungsreaktionen mit der Biomasse, den Konzentrationen an gelösten Liganden und an extrazellulären Polymeren ab. Die Hauptrolle bei der anfänglichen Sorption spielen die sogenannten extrazellulären Polymerverbindungen. Sie setzen sich aus Lipiden, Nukleinsäuren, Proteinen und Kohlenwasserstoffen zusammen. Es ist bisher nicht bekannt, ob sie in dieser Form als Einzelverbindungen oder als Komplexe (z.B. Glycoproteine, Lipoproteine, Glycolipide) vorliegen. Die meisten Untersuchungen konzentrierten sich auf die Rolle der Kohlenwasserstoff-Fraktion (Polysaccharide) der extrazellulären Polymeren, die aus einer Mischung von neutralen Zuckern und

Hexuronsäuren bestehen. Die Protein-Fraktion ist bislang noch nicht näher untersucht worden. Kaum mehr Informationen existieren über die Lipid-Fraktion. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß sowohl unpolare Lipide als auch Phospholipide in dieser Fraktion vorliegen, wobei die Phospholipide den größeren Teil ausmachen (Forster, 1983). All diese Verbindungen, Proteine, Polysaccharide und Lipide, bilden die wichtigsten Bestandteile der extrazellulären Polymeren.

Carboxyl-, Hydroxyl-, Phosphoryl-, Sulfhydryl- und phenolische OH-Gruppen sind die bevorzugten Sorptionsstellen für Schwermetalle. Die Oberflächen der Belebtschlammflocken sind in der Regel negativ geladen, so daß die Metalle an der organischen Matrix nicht nur komplexiert, sondern auch gegen andere Kationen ausgetauscht werden können. Die Kationenaustauschkapazität bestimmt das Absetzverhalten der Flocken. Schlämme mit hohen negativen Ladungen zeigen ein schlechteres Absetzverhalten als schwach negativ geladene Schlämme, woraus Rückschlüsse auf die Bindungsmechanismen der Schwermetalle an den Carboxylgruppen gezogen werden können (vgl. Abb. 6).

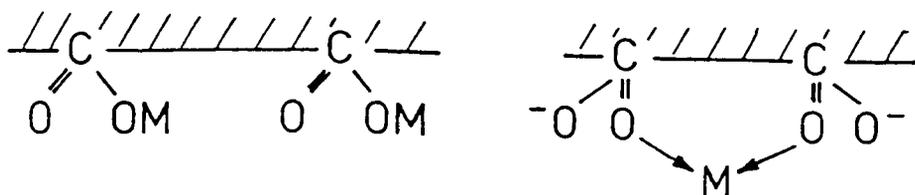


Abbildung 6: Bindungsmechanismen für Metallkationen an Carboxylgruppen (nach Forster, 1983)

Einen Überblick über die Affinitäten verschiedener Schwermetalle zu extrazellulären Polymeren, die aus der Produktion von *K. aerogenes* und aus Klärschlamm stammen, sowie zu Fulvinsäuren verschiedener Herkunft gibt die Tabelle 13, die Forster (1983) mit Hilfe der Angaben anderer Autoren zusammengestellt hat.

Kupfer und Blei zeigen aufgrund ihrer hohen Komplexbildungskonstanten mit organischen Substanzen die stabilsten Bindungen, während Cadmium, Nickel und Zink weniger fest gebunden werden. Im Vergleich zu anorganischen Feststoffkomponenten werden organische Oberflächen jedoch auch von diesen Schwermetallen in der Regel als Bindungspartner bevorzugt. Dies zeigen phasenspezifische Untersuchungen mit Hilfe sequentieller Extraktionstechniken (z.B. Emmerich et al., 1982; Lake et al., 1985; Legret et al., 1983; Petruzzelli et al., 1983; Stover et al., 1976), auf die in Abschnitt 2.1.3.2. näher eingegangen wird.

Tabelle 13: Affinitätsreihe für Schwermetalle und Biopolymere (nach Forster, 1983)

Biopolymer	Schwermetalle
<i>K. aerogenes</i> EZP ¹	Cu > Ni Co > Cd
Klärschlamm FA ²	Cu Fe > Zn Ni > Cd
Klärschlamm	Pb > Cd > Zn > Ni
Torf FA ²	Cu > Ni Zn
Klärschlamm EZP ¹	Zn > Ni > Fe
org. Material, allgem.	Pb > Cu > Ni > Zn > Cd > Fe

¹ EZP = extrazelluläre Polymere; ² FA = Fulvinsäure

2.1.3. PHASENSPEZIFISCHE METALLBESTIMMUNG

2.1.3.1. INSTRUMENTELLE PHYSIKALISCHE VERFAHREN

Die direkte Bestimmung der Schwermetallbindungsformen in Feststoffen ist inzwischen durch eine Reihe instrumenteller Techniken möglich geworden. Sie beruhen in den meisten Fällen auf dem Beschuß der Probe mit fokussierten Teilchenstrahlen (Photonen, Elektronen, Protonen, Ionen) und dem Nachweis der sekundär erzeugten Strahlung bzw. Bruchstücke. Dabei lassen sich prinzipiell zwei Vorgehensweisen unterscheiden. Im ersten, sogenannten elementspezifischen Ansatz, wird versucht die Spurenelemente den Haupt- oder Nebenelementbestandteilen eines Partikels zuzuordnen. Im zweiten Fall versucht man, den Ort bzw. die Umgebung des betreffenden Elementes auf der Partikeloberfläche zu charakterisieren (phasen- oder ortsspezifischer Ansatz). Beide Ansätze sind nicht auf einzelne Partikel beschränkt, sondern sie lassen sich auch auf eine Ansammlung von Feststoffpartikeln anwenden. Einige Techniken erlauben eine visuelle Auswahl des zu analysierenden Bereiches auf der Partikeloberfläche und bieten gleichzeitig eine morphologische und chemische Auswertung.

Die am weitesten verbreitete mikroanalytische Methode beruht auf der Verwendung der **Elektronenmikrosonde** in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Nachteilig sind die relativ schlechten Nachweisgrenzen für viele Metalle (z.B. > 200 µg g⁻¹ für Zn, Pb, Cd, Fe bei Messung mit einem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (Norrish et al., 1986)), so daß ihre Anwendung in der Speziation von Metallen auf stark kontaminierte Feststoffe beschränkt ist. Die Kombination der Mikrosonde mit röntgendiffraktometrischen Bestimmungen ist besonders geeignet zur Identifizierung von Schwermetallbindungsformen in sulfidi-

schen Mineralien. Mit Hilfe der Mikrosonde ist es auch möglich eine "chemische Kartierung" der Partikeloberfläche vorzunehmen, indem mit dem Elektronenstrahl rasterartig ein bestimmter Bereich der Oberfläche abgefahren wird und die resultierenden Röntgenfluoreszenz- oder Elektronenenergieverlustspektren (EELS) ausgewertet und verglichen werden. Auf diese Weise lassen sich Kartierungen für die einzelnen Metalle aufstellen, welche dann mit den entsprechenden Signalen der Haupt- und Nebenelemente (z.B. S, Al, Fe) verglichen werden können. Die Auflösung liegt im unteren Mikrometerbereich. Die Methode eignet sich vor allem zur Bestimmung von Schwermetallverbindungen in Coatings von Sediment- oder Bodenpartikel sowie in Aggregaten, die aus mehreren Phasen zusammengesetzt sind (Lee & Kittrick, 1984).

Mikroanalysen dieser Art haben den Nachteil, daß nur winzige Ausschnitte der Partikeloberflächen untersucht werden können. Bei inhomogenem Probematerial sind repräsentative Analysen schwierig durchzuführen, da sie eine große Zahl von Einzelmessungen verlangen bzw. viele Partikel untersucht werden müssen. Bernard et al. (1986) berichteten kürzlich über die Einführung eines sogenannten Expertensystems, das automatisch eine "intelligente" Partikelauswahl, Identifizierung und Charakterisierung vornimmt. Die Daten werden mit Hilfe der numerischen multivarianten Analyse interpretiert. Den Autoren gelang es 13 geochemisch unterschiedliche Partikeltypen zu differenzieren und damit eine ästuarine Vermischung von Schwebstoffen zu untersuchen. Die Anwendung repräsentiert den gegenwärtigen Stand der Technik in der quantitativen Charakterisierung und Klassifizierung feiner Partikel in Gewässern und Luftstaub.

Die Nachweisgrenzen in der mikroanalytischen Röntgenfluoreszenz hängen stark vom Verhältnis Signal/Untergrund ab. Dieses Verhältnis verbessert sich bei der Anregung mit schwereren, geladenen Teilchen (Protonen) im Vergleich zu Elektronen. Protonenangeregte Röntgenfluoreszenz (PIXE) mit einer Auflösung bis zu $2\mu\text{m}$ wurden von Cahill (1980) und Burnett & Woolum (1983) beschrieben. Die Nachweisgrenzen für Spurenmetalle liegen im unteren $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich. Für die Speziation von Schwermetallen in Feststoffpartikeln hat diese Technik in Kombination mit einer Mikrosonde deutliche Vorteile gegenüber der konventionellen Elektronenmikrosonde.

Eine direkte Strukturanalyse an kristallinen Phasen läßt sich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie vornehmen. Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen finden sich jedoch häufig in amorphen oder kryptokristallinen Phasen, die wiederum Bestandteile der Hauptkomponenten sind. Informationen über den Koordinations- und Valenzstatus eines Metalles bieten Verfahren zur Analyse der Röntgenfeinstruktur (EXAFS). Sie haben jedoch den Nachteil, daß sie auf hohe Elementkonzentrationen beschränkt bleiben. Auch die Pulverdiffraktometrie wird wegen ihrer geringen Sensitivität und der Matrixeffekte selten zur quantitativen Analyse kristalliner Schwermetallverbindungen angewendet.

Ein Großteil der Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen ist an den Partikeloberflächen angereichert. Für **Oberflächenuntersuchungen** der Bindungsformen von Schwermetallen werden gegenwärtig hauptsächlich drei Verfahren eingesetzt: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie oder Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (XPS oder ESCA), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Die Abbildung 7 zeigt das Prinzip dieser Analysetechniken.

Bei der **Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)** wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen eines Atoms durch Anregung mit Röntgenstrahlung (Mg K oder Al K) herausgeschossen. Die Analyse der kinetischen Energie dieses Elektrons läßt Rückschlüsse auf die chemische Bindung des betreffenden Atoms zu, da die Bindungsenergien vom Valenzzustand abhängen, d.h. von der Art der chemischen Verbindung. Die Nachweisgrenzen bei der Oberflächenanalyse liegen im Bereich von 0.1-1%, so daß die Methode für Metalle im Spurenbereich weniger geeignet ist.

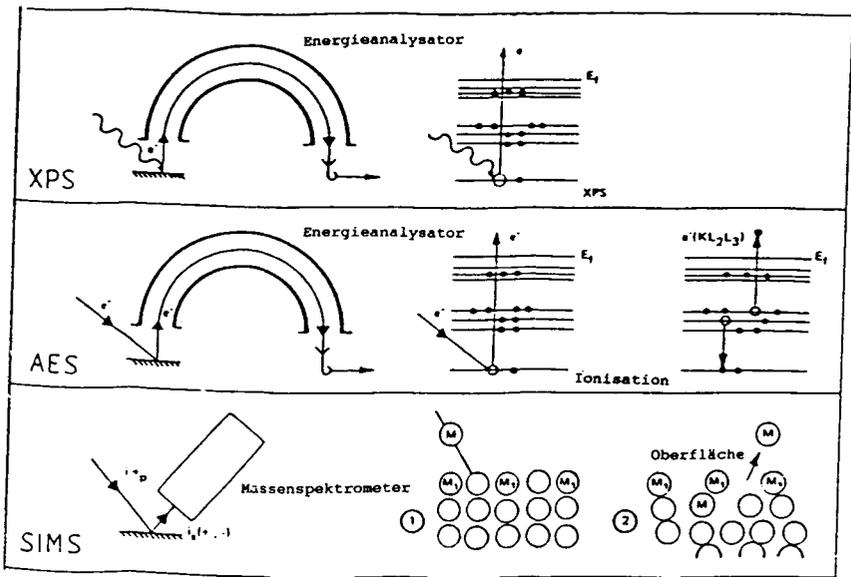


Abbildung 7: Analyseverfahren zur Untersuchung von Partikeloberflächen (nach Kane, 1986)

Beim Beschuß mit Röntgenstrahlung werden primär Photoelektronen erzeugt. Es entstehen dabei jedoch auch einige Auger-Elektronen. Auger-Elektronen stammen von einem Sekundäreffekt. Die Entfernung eines Photoelektrons hinterläßt eine Leerstelle in einem inneren Orbital mit einer hohen Bindungsenergie. Das entspre-

chende Ion ist stark angeregt und instabil. Um einen stabileren Zustand zu erreichen, kann ein Elektron einer äußeren Schale die Leerstelle des inneren Orbitals auffüllen und die freiwerdende Energie auf ein weiteres Elektron der äußeren Schale übertragen werden. Wenn die übertragene Energie höher als die Bindungsenergie dieses Elektrons ist, kann es aus der Schale herausgeschossen werden. Das emittierte Elektron bezeichnet man als Auger-Elektron, und seine Energie hängt von der Differenz der Energieniveaus ab, die beim Auffüllen der inneren Schale überbrückt werden. Diese Energie läßt sich mit Hilfe der **Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)** messen. Die Methode ist jedoch nicht so nachweiskräftig wie die XPS, obwohl sie einige chemische Informationen zum Bindungszustand von Metallen an Partikeloberflächen liefern kann.

Die AES wird gewöhnlich als statische Methode betrieben, bei der ein relativ großes Gebiet der Oberfläche erfaßt wird. Der große Vorteil dieser Methode ist jedoch das hohe räumliche Auflösungsvermögen bis zu 30 nm (Kane, 1986). Neuere Entwicklungen machen es möglich, die Oberfläche mit dem Elektronenstrahl in einem Raster abzufahren und mit Hilfe eines Energieanalysators Auger-Elektronen mit einer diskreten Energie zu detektieren (Raster-Auger-Mikroskopie, SAM). Durch eine geeignete elektronische Instrumentierung läßt sich auch der Strahl auf einem gewünschten Punkt der Oberfläche stationär halten und ein Energieverteilungsspektrum aufstellen. Auf diese Weise können sehr kleine Flächen oder Partikel analysiert werden.

Große Fortschritte werden zur Zeit mit Hilfe der **Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)** erzielt, welche die besten Nachweisgrenzen (bis zu $1\mu\text{g g}^{-1}$) unter den Oberflächenanalyseverfahren besitzt. SIMS ermöglicht auch die Speziation von Spurenmetallen auf der Oberfläche mit Hilfe der Mikrosondentechnik, bei welcher der Primärionenstrahl (hauptsächlich negativ geladenen Sauerstoffionen) auf einen Durchmesser von ca. 3-5 μm fokussiert werden kann (Keyser et al., 1978). Der Primärionenstrahl erzeugt Sekundärionen, die vor allem aus den ersten beiden Atomlagen der Oberflächenschicht stammen und mit Hilfe eines Massenspektrometers nachgewiesen werden. Eine Umpolung des Magnetfeldes ermöglicht sowohl die Bestimmung von negativen als auch positiven Ionen, wodurch die Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächenverbindungen vereinfacht wird.

Die Speziation organisch gebundener Schwermetalle als individuelle chemische Verbindungen ist mit den oben erwähnten Verfahren nicht möglich, da in der Regel bei Feststoffproben ein ganzes Strukturengemisch vorliegt, aus dem sich die Einzelverbindung nicht isolieren läßt. Man kann jedoch die metallorganische Verbindung z.B. durch eine spezifische Extraktion von der Matrix abtrennen und die Verbindung in der Extraktionslösung nachweisen. Als Analysetechniken kommen dafür chromatographische Trennverfahren mit anschließender elementspezifischer Detektion in Frage. Zur Bestimmung der metallorganischen Spezies von Quecksilber, Arsen, Selen, Blei, Antimon Zinn, Germanium und Kobalt werden z.B. häufig Kombinationen von Gaschromatographie (GC) oder Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder Atomemissionspektroskopie (ICP) eingesetzt.

Die Wechselwirkungen metallorganischer Spezies mit organischen Substanzen in Böden oder Sedimenten lassen sich mit Hilfe der **Laser-Mikrosonde-Massen-Analyse (LAMMA)** untersuchen. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Ionisierung eines Mikrovolumens der Probe durch einen Laserstrahl und dem Nachweis der molekularen Bruchstücke mit einem Massenspektrometer. Nachteilig ist, daß in dem Mikroplasma Sekundärverbindungen gebildet werden, die von den primär erzeugten Ionen nicht unterscheidbar sind. LAMMA ist daher besser als Ergänzungsmethode zu SIMS oder XPS geeignet.

Zuletzt soll noch eine Methode erwähnt werden, welche die Untersuchung bestimmter Metallkomplexe, sowohl in Lösung als auch an definierten Feststoffoberflächen, ermöglicht. Die **Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)** liefert bei Auswertung der Feinstruktur im Spektrum strukturelle Informationen über die jeweilige Metallverbindung. So war z.B. mit dieser Methode die Feststellung möglich, daß die Verbindungen von Cu^{2+} oder CuOH^+ mit Sulfonaten und Phosphaten über Wasserstoffbrückenbindungen (outer-sphere Komplexe) gebildet werden, während Carboxylgruppen und andere chelatbildende Liganden stabilere inner-sphere Komplexe mit Kupfer eingehen (Motschi, 1987). ESR-Messungen an Übergangsmetallkomplexen betreffen nur die nächste Nachbarschaft des paramagnetischen Zentrums, d.h. die hyperfeinen Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und der ersten Koordinationssphäre der Liganden, bzw. registrieren Änderungen im Ligandenfeld, wie es bei den unterschiedlichen Kupfer(II)komplexen der Fall ist. Für Untersuchungen der Wechselwirkungen in einem etwas größeren Umfeld ($\varnothing = 10 \text{ \AA}$) sind andere magnetische Resonanzmethoden (ENDOR, ESEEM) besser geeignet.

2.1.3.2. CHEMISCHE EXTRAKTIONSVERFAHREN

Eine Differenzierung der Bindungsformen von Schwermetallen an Feststoffen mit Hilfe chemischer Auslaugungsverfahren ist nicht möglich. Das Ziel der selektiven, chemischen Laugung ist derzeit eine Unterscheidung und Abtrennung von Schwermetallen vorzunehmen, die an die verschiedenen Feststoffphasen gebunden sind. Durch die Bindung an charakteristische Feststoffphasen wird die chemische Reaktivität, die Mobilität und die biologische Verfügbarkeit des Schwermetalls bestimmt. Wichtige mineralogische Komponenten, welche die Metallkonzentrationen kontrollieren, sind Eisen- und Manganoxidhydrate, Tonminerale sowie die organischen Substanzen.

Die Schwierigkeit bei der Bewertung der Umweltverträglichkeit von kontaminierten Feststoffen durch chemische Auslaugungsversuche liegt zunächst darin, daß die verschiedenen Freisetzungsvorgänge nicht durch eine einzige Maßzahl zu beschreiben sind. Für eine generelle Abschätzung der Mobilität sind Elutions-Testverfahren vorgeschlagen worden (z.B. DEV, 1987; Lee et al., 1976). Damit lassen sich typische Vorgänge nicht simulieren, insbesondere im Hinblick auf unmittelbare Effekte durch Versauerung, Änderung der Redoxbedingungen, Einfluß der Salinität und andere

Einflußgrößen. Es erscheint daher zweckmäßig, all jene Phasen und Komponenten zu erfassen, die an kurz- oder mittelfristigen chemischen Umsetzungen teilnehmen und potentiell biologisch verfügbar sind.

Unabhängig von der aktuellen Anwendung im Gewässer- und Bodenschutz sowie bei der Beurteilung des Deponieverhaltens kontaminierter Feststoffe wird die Frage der chemischen Bindung von Schwermetallen in natürlichen Substraten seit längerem untersucht. Vor allem in der Bodenkunde wurden schon frühzeitig chemische Extraktionsverfahren eingesetzt, mit denen sich die Verfügbarkeit bestimmter Komponenten, die für die Fruchtbarkeit des Bodens wichtig sind, ermitteln läßt (Jackson, 1958). In der Sedimentpetrographie interessierte zunächst vor allem die Differenzierung der Metallgehalte in den detritischen und authigenen Mineralfractionen von Carbonatgesteinen. Die Methode von Hirst & Nicholls (1958) wurde später von Chester (1965) verwendet, um die Spurenelementverteilung in carbonatischen Riffsedimenten und in detritischen Ablagerungen zu unterscheiden. In der weiteren Entwicklung konzentrierte sich das Interesse besonders auf die Formen der Metallbindung in pelagischen Sedimenten, speziell im Zusammenhang mit der Frage der Schwermetallanreicherung in Mangankonkretionen (Chester & Hughes, 1967).

Es gibt keine allgemeine Übereinstimmung in der Frage, welche Extraktionsreagenzien jeweils am geeignetsten sind. Da die chemischen Prozesse je nach Fragestellung sehr heterogen sein können, wurden die Auslaugverfahren meist auf die Art der Feststoffe (Sedimente, Böden, Klärschlamm, Flugaschen, Straßenstaub, Manganknollen, etc.) und der zu bestimmenden Elemente ausgerichtet. Im Idealfall sollten die einzelnen Reagenzien so selektiv sein, daß jeweils nur eine phasenspezifische Komponente erfaßt wird. Bei den sequentiellen Extraktionsverfahren folgen verschiedenen Behandlungsschritte aufeinander, bei denen immer aggressivere Reagenzien eingesetzt werden. Auf diese Weise erhält man eine Art Abstufung der Bindungsstabilitäten für die einzelnen Metalle. In der Regel werden zunächst die labil gebundenen, austauschbaren Kationen bestimmt; darauf folgen die stabileren Carbonate, reduzierbaren, oxidierbaren und residuale Phasen.

Die Auslaugungsmittel, die in den bodenkundlichen und den sediment-geochemischen Fragestellungen eingesetzt wurden, unterscheiden sich nicht wesentlich. Bei den bodenkundlichen Anwendungen dominieren traditionell die Chelatbildner während bei den sedimentbezogenen Untersuchungen eher die sequentiellen Verfahren eingesetzt werden, die eine Abschätzung mehrerer Bindungstypen und deren Anteile zulassen. Auch bei Klärschlämmen wurden solche Verfahren angewendet. Die Tabelle 14 gibt einen Überblick über eine Reihe von Methoden, die entweder einzeln oder in Sequenz eingesetzt werden.

Tabelle 14: Phasenspezifische Extraktion von Schwermetallen in kontaminierten Feststoffen

Chemische Fraktionen	Auslaugungsmethoden	Literatur
Lösliche Fraktionen	H ₂ O-Schütteltest (mit Wasser des Verklappungsortes)	Keeley & Engler (1974)
Lösl. organ. Substanzen/ lösliche freie Kationen	Überstehende Lösung wird über einen Kationenaustauscher geschickt	Gambrell et al. (1977)
Austauschbare Kationen	0.2 M BaCl ₂ -Triethanolamin, pH 8.1 1 M Natriumacetat, pH der Suspension 1 M Ammoniumacetat, pH 7	Jackson (1958); Gupta & Chen (1975)
Carbonatische Fraktion	0.3 N HCl CO ₂ -Behandlung; NaOAc/HOAc-Puffer; saurer Kationenaustauscher	Malo (1977) Patchineelam (1975); Tessier et al. (1979); Deurer et al (1978)
Leicht reduzierb. Fraktion (Mn-oxide, amorphe Fe-oxide)	0.1 M Hydroxylaminhydrochlorid, pH 2	Chao (1972)
Mäßig reduzierb. Fraktion	0.15 M Oxalsäure/0.25 M Ammoniumoxalat Natriumdithionit/Citrat 1 M Hydroxylaminhydrochlorid/25% Essigsäure	Schwertmann (1964) Holmgren (1976) Chester & Hughes (1967)
Oxidierbare Fraktion	20 % H ₂ O ₂ (95 °C)	Engler et al. (1974)
Huminsäuren	0.5 N NaOH; 0.1 N NaOH	Rashid (1971); Volkov & Fomina (1974)
Lipide	Benzol/Dichlormethan	Cooper & Harris (1974)
Organische Reste	Na-hypochlorid; Citrat/Dithionit	Gibbs (1973)

Austauschbare Kationen an Feststoffoberflächen werden durch Verdrängungsreaktionen mit Salzlösungen ermittelt. In der Regel werden neutrale Salze wie Magnesiumchlorid (MgCl₂), Calciumchlorid (CaCl₂), Natriumnitrat (NaNO₃), Ammoniumchlorid (NH₄Cl) und Ammoniumacetat (CH₃COONH₄) in Konzentrationen von 1 Mol L⁻¹ als Extraktionsreagenzien eingesetzt. Zur Simulation realer natürlicher Bedingungen werden auch verdünntere Lösungen (z.B. 0.05 M CaCl₂) verwendet.

Andere Feststoffphasen werden durch die neutralen Elektrolytlösungen nur schwach angegriffen. Die Größenordnungen solcher Effekte liegen im Rahmen der analytischen Fehlerbreite. Pickering (1986) berichtet in seinem Review über Speziation von Schwermetallen in Feststoffen, daß die Magnesiumchlorid-Auslauglösungen bei Sedimenten nur geringe Konzentrationen an Aluminium, Silizium und organischem Kohlenstoff enthielten, was bedeutet, daß Tonminerale, Sulfide oder organische Substanzen nicht angegriffen werden. Die Eisenkonzentrationen waren ebenfalls sehr gering, da Eisen- und Manganoxidhydrate bei neutralen pH-Werten kaum löslich sind. Nur Carbonate werden in geringem Umfang (2-3 %) gelöst. Robins et al. (1984) berichten über Untersuchungen an Extraktionen mit Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat, bei denen merkliche Mengen an Calcium-, Magnesium- und Bariumcarbonate sowie Magnesium- und Calciumsulfate in Lösung gingen. Während diese Verbindungen für die Kationenaustauschkapazitäten der Sedimente und Böden unerheblich sind, kann Ammoniumacetat Manganoxidhydrate und Metalloxid-Coatings angreifen (Gibbs, 1973; Horowitz & Eldrick, im Druck).

Alkali- und Erdalkalinitrate werden in größerem Umfang zur Extraktion der austauschbaren Kationen in Böden eingesetzt. Nitrat-Ionen besitzen den Vorteil, daß sie keine stabilen Komplexe mit Schwermetallkationen bilden, welche die Austauschgleichgewichte beeinflussen würden. Sauerbeck & Rietz (1983) zeigten, daß sich mit 0.1 und 1 N Calciumnitrat-Lösungen effektiver als mit den entsprechenden Natriumnitrat-Lösungen das Kationenaustauschvermögen in Böden messen läßt. Dagegen ist Natriumnitrat besser zur Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen geeignet (Häni & Gupta, 1985).

Das Austauschvermögen der verschiedenen Neutralsalzlösungen hängt von der Affinität des Kations zu den unterschiedlichen Sorptionsplätzen der Feststoffoberfläche ab, die in der Reihenfolge $H^+ \gg Ca^{2+} > Mg^{2+} \gg Na^+ = NH_4^+$ abnimmt. Mit Wasserstoffionen lassen sich daher mehr Metallionen desorbieren als z.B. mit Magnesiumionen. Die Anwesenheit von Chloridionen kann das Austauschvermögen durch die Bildung von Chlorokomplexen, insbesondere für Cadmium, verstärken. Vergleiche von Extraktionen mit Acetat- und Chloridsalzen zeigten, daß mit Acetat noch etwa 10% mehr Metalle ausgetauscht werden können. Diese Verbindungen sind daher, nach den Säuren, die effizientesten Austauschreagenzien (Pickering, 1986).

Carbonatgebundene Schwermetalle werden in den meisten Extraktionssequenzen mit schwach sauren Acetatpufferlösungen erfaßt. Die Extraktion mit 1 M Essigsäure/Natriumacetatlösung bei pH 5 löst innerhalb 5 Stunden nahezu den gesamten Anteil an Schwermetallen dieser Fraktion aus einem Sediment (Tessier et al., 1979). Die Methode scheint vielversprechend zu sein bei der Beurteilung von Sorptions-/Desorptionsprozessen und Mobilitäten von Schwermetallen in Böden und Sedimenten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Span & Gaillard (1986) titrierten die Carbonate in Sedimenten mit Natriumacetatlösungen, die auf unterschiedliche pH-Werte eingestellt waren, und sie konnten damit die Schwermetalle analog zu ihrer

Korrelation mit Calcium in zwei Gruppen unterteilen. Metalle wie Cadmium und Mangan zeigten das gleiche Verhaltensmuster wie Calcium, während die anderen untersuchten Metalle davon abwichen. Dies sind Hinweise darauf, daß diese Metalle nur schwach mit den Carbonatphasen assoziiert sind. Mit sinkenden pH-Werten werden zunehmend Eisen- und Manganoxidhydrate angegriffen, wobei dann auch daran sorbierte Metalle wie Kupfer, Blei und Zink freigesetzt werden. Es ist nicht möglich, solche Desorptions- und Auflösungsreaktionen bei diesen Phasen zu trennen, obwohl eine Messung der Metall/Calcium- bzw. Metall/Eisen- oder Mangan-Verhältnisse bei der Zuordnung zu den einzelnen Sedimentphasen behilflich sein könnte.

Schwermetalle, die in Eisen- und Manganoxidhydraten bzw. -oxiden gebunden sind, lassen sich mit sauren, reduzierenden Extraktionslösungen erfassen. Diese Phasen, die in Sedimenten und Böden die Partikel hauptsächlich als amorphe Coatings bedecken, sind auch in ihrer teilweise kristallinen Form wichtige Komponenten, welche die Verteilung der Schwermetalle kontrollieren. Die Bindungsfestigkeiten können sehr unterschiedlich sein. Sie reichen von austauschbaren Formen, Bildung von Oberflächenkomplexen, über mitgefällte bis zu relativ stabilen Einschlußverbindungen in Goethit oder anderen oxidischen Mineralstrukturen. Die Anwendung selektiver Extraktionsmittel sollte daher zu einer Unterscheidung der in amorphen bzw. kristallisierten Oxiden gebundenen Metalle führen.

Nach der Methode von Chester & Hughes (1967) können adsorbierte, carbonatische und an Eisen/Mangan-oxidhydraten gebundene Metalle in Sedimenten aus einer kombinierten Extraktionslösung von 1 M Hydroxylaminhydrochlorid und 25%-iger Essigsäure bestimmt werden. Dieses Verfahren der sauren Reduktion fand breite Anwendung bei Untersuchungen an Tiefseesedimenten und wird zunehmend auch bei umweltbezogenen Schwermetalluntersuchungen eingesetzt. Tessier et al. (1979) stellten fest, daß die Behandlung mit diesem Reagenz keinen Einfluß auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff hat. Ein gutes Extraktionsreagenz für Eisen sollte sowohl reduzierende als auch saure oder komplexierende Eigenschaften besitzen, um sicherzustellen, daß gelöstes Eisen nicht wieder ausgefällt wird.

Eine andere häufig angewandte Methode zur Extraktion amorpher Eisenoxide ist die Verwendung von 0.1 M Oxalsäure, die mit Ammoniumoxalat auf pH 3 gepuffert wird (Schwertmann, 1964). Unter Lichtausschluß greift dieses Reagenz weder die kristallinen Eisenoxide noch die silikatischen Mineralien an. Allerdings wird ein Teil der an organischen Substanzen sorbierten Metalle mitextrahiert, da Oxalat mit den meisten polyvalenten Metallkationen Komplexe mit Stabilitätskonstanten im Bereich von $10^{5.5}$ (Cd) bis $10^{8.5}$ (Cu) bildet (Le Riche & Weir, 1963). Daraus ließe sich folgern, daß bei sequentiellen Extraktionen zuvor die organisch gebundenen Schwermetalle extrahiert werden müßten. Der Nachteil wäre jedoch eine Oxidation reduzierter Verbindungen (z.B. Sulfide).

Für die Extraktionsreagenzien Hydroxylammoniumchlorid, Oxalsäure und Natriumdithionit liegen die entsprechenden Standardreduktionspotentiale bei -0,05, -0,49 und -1,87 V. Pfeiffer et al. (1982) untersuchten die sequentielle Anwendung dieser drei reduzierenden Extraktionsreagenzien an Tiefseesedimenten und Manganknollen im Hinblick auf die Behandlungszeit und das Feststoff/Lösungs-Verhältnis. Zur Auflösung der Manganoxide wurde vor dem Oxalsäure-Reagenz 0,1 M Hydroxylammoniumchlorid in 0,01 M Salpetersäure eingesetzt (Chao, 1972). Die nichtsilikatischen, schwer reduzierbaren Eisenoxide, in der Hauptsache Goethit, wurden mit einer citratgepufferten Natriumdithionitlösung extrahiert (Holmgren, 1967). Probleme gab es beim Einsatz des Citrat/Dithionit-Puffers (s.u.). Die Extraktionen mit den beiden anderen Reagenzien verliefen unproblematisch nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:



Diese beiden Reaktionen werden sinnvollerweise in Sequenz angewendet, um die leicht und mäßig reduzierbaren Phasen zu trennen. Da bei den verschiedenen Reaktionen mit reduzierenden Reagenzien jeweils Wasserstoffionen verbraucht werden, besteht die Möglichkeit, daß der pH-Wert der Extraktionslösung ansteigt und bestimmte Schwermetalle (Pb, Cu, Fe, Hg) wieder ausgefällt werden. Sie muß daher gut gepuffert sein, und das Feststoff/Lösungs-Verhältnis muß so gewählt werden, daß solche Effekte nicht auftreten, da sonst die Schwermetallanteile in den oxidischen Phasen stark unterschätzt werden könnten.

Organisch und sulfidisch gebundene Schwermetalle werden häufig durch die Extraktion mit stark oxidierenden Reagenzien erfaßt. Damit wird ein breites Spektrum an Bindungsmechanismen abgedeckt, was den Nachteil hat, daß eine Differenzierung der Sulfide und organischen Substanzen schwierig ist. Ein Teil der organischen Fraktion, speziell die Humussubstanzen, läßt sich mit Natronlauge abtrennen. Bei den hohen pH-Werten werden allerdings die meisten Schwermetalle als Hydroxide ausgefällt und die Gitterstruktur der Tonminerale angegriffen. Alkalische Lösungen von Natriumpyrophosphat wurden zur Extraktion metallorganischer Komplexe aus Böden verwendet (Gascho & Stevenson, 1968). Sie sind besonders gut zur Bestimmung der Humin- und Fulvinsäurefraktion geeignet, erfassen aber nicht die schwerer zersetzbaren organischen Matrices. Ihre Wirkung beruht auf der Chelatisierung von Calcium und trivalenten Metallkationen wie Eisen und Aluminium. Sie können daher erst im Anschluß an die Extraktion amorpher Eisenoxidhydrate eingesetzt werden.

Eine neuere Entwicklung zur Extraktion von Schwermetallen in Huminstoffen liegt in der Anwendung oberflächenaktiver Substanzen. Die Adsorption dieser Substanzen an den reaktiven Oberflächen der feststoffgebundenen Fulvin- und Huminsäuren führt zur Dispersion und Auflösung. Robins et al. (1984) verwendeten heißes 1%-iges Natriumdodecylsulfat, das mit 0.2 M Natriumbicarbonatlösung bei pH 8.3 gepuffert war. Diese Technik könnte zur Trennung der sulfidgebundenen von den in Huminstoffen enthaltenen Schwermetallen in frischen anoxischen Sedimenten und Schlämmen verwendet werden, müßte aber noch in Bezug auf Extraktionsausbeute und Präzipitationseffekte überprüft werden.

Die breiteste Anwendung in der Zerstörung organischer Substanzen haben starke Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Natriumhypochlorid ($NaOCl$) gefunden. Wegen der alkalischen pH-Bedingungen löst Natriumhypochlorid im allgemeinen mehr organischen Kohlenstoff aus Sedimenten als das stärkere Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, das gewöhnlich unter sauren pH-Bedingungen eingesetzt wird. Die Verwendung von heißem ($85\text{ }^\circ\text{C}$) Wasserstoffperoxid ist ein Kompromiß, bei dem zwar nicht das gesamte organische Material gelöst wird, aber auf der anderen Seite die Gitterstrukturen silikatischer Mineralien noch nicht angegriffen werden. Da nach der Behandlung ein signifikanter Anteil der gelösten Schwermetalle an die Residualfraktion re-adsorbiert wird, ist es wichtig, diese anschließend mit angesäuertem Ammoniumacetat oder verdünnter Säure zu extrahieren.

Kitano et al. (1980) schlugen zur Extraktion labiler, sulfidisch gebundener Schwermetalle in anoxischen Sedimenten eine Vorbehandlung der Probe mit 0.1 M Salzsäure unter gleichzeitiger Zufuhr von Luft vor. Die Zerstörung der organischen Matrix sollte anschließend mit Wasserstoffperoxid erfolgen. Eine effizientere Technik zur selektiven Abtrennung sulfidisch gebundener Schwermetalle wurde kürzlich von Klock et al. (1986) vorgeschlagen. Sie untersuchten an Sulfid/Silikat-Gemischen mit bekannten Schwermetallgehalten die Wirkung von sechs unterschiedlichen Oxidationsreagenzien: Bromwasser/Tetrachlorkohlenstoff, Königswasser, Wasserstoffperoxid/Ammoniumcitrat, Brom/Methanol und Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Mit Ausnahme von Wasserstoffperoxid/Ammoniumcitrat lösten alle Reagenzien die sulfidischen Phasen; zum Teil wurden jedoch auch die Silikate angegriffen (3-100%). Am geeignetsten zur Unterscheidung der sulfidischen von den silikatisch gebundenen Metallfraktionen erschien den Autoren die Verwendung des Brom/Methanol-Reagenz. Es bleibt jedoch das Problem, daß in anoxischen Sedimenten amorphe Sulfide zusammen mit organischen Partikeln Aggregate bilden können, bei denen eine klare Trennung der beiden Phasen unmöglich ist.

Nach der Extraktion von Carbonaten, Hydroxiden, Eisen- und Manganoxidhydraten, organischen Substanzen und Sulfiden bleibt ein Rückstand, der hauptsächlich aus Silikaten und anderen resistenten Mineralien besteht. Schwermetalle, die in dieser **residualen Fraktion** gebunden sind, haben keine umweltrelevante Bedeutung; ihre Messung ist jedoch zur Bilanzierung der Gesamtmetallgehalte erforderlich. Der Aufschluß der residualen Feststoffkomponenten erfolgt mit konzentrierten heißen

Säuren wie Flußsäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Mischungen von Flußsäure mit oxidierenden Mineralsäuren wie $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$, $\text{HF-HNO}_3\text{-HCl}$ oder Königswasser werden sehr häufig angewendet. Einige säureresistenten Mineralien erfordern zuvor einen alkalischen Schmelzaufschluß. Für die atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung einiger leichtflüchtiger Schwermetalle, z.B. Cadmium, Blei, Quecksilber, Arsen ist ein Aufschluß im Autoklaven vorzuziehen.

Die bisher diskutierten chemischen Extraktionsverfahren zur Bestimmung der phasenspezifischen Schwermetallanteile in kontaminierten Feststoffen lassen sich in geeigneter Reihenfolge zu einer sequentiellen Methode zusammenfassen. Auf eine nähere Betrachtung der unterschiedlichen Verfahren kann verzichtet werden, da sie bereits an anderer Stelle (Calmano & Förstner, 1985; Kersten & Förstner, im Druck) sehr ausführlich diskutiert wurden.

In Anbetracht der teilweise unkritischen Anwendung der Extraktionsverfahren sollen einige Schwierigkeiten und Einschränkungen noch einmal zusammengefaßt werden, die bei einem Routineeinsatz zu berücksichtigen sind (Förstner & Calmano, 1982):

a) Die meisten Auslaugungsschritte sind nicht selektiv. Es handelt sich vielmehr um Gruppen von Komponenten, die durch das Extraktionsreagenz definiert sind und unterschiedliche Bindungsphasen für die Einzelemente aufweisen können. Relativ gut definiert scheinen die carbonatischen und leicht reduzierbaren Metallanteile zu sein, wie durch Experimente mit Einzelphasen nachgewiesen wurde (Rapin & Förstner, 1983). Besonders schlecht definiert sind die kationenaustauschbaren und organisch gebundenen Metallanteile (Salomons & Förstner, 1980; Engler, 1980).

b) Die Reaktionen werden durch die Zeitdauer der Versuche (Schüttelzeiten) und insbesondere durch das Verhältnis von Feststoffeinwaage und Volumen des Lösungsmittels beeinflusst. Versuche an Sedimenten und Manganknollen haben gezeigt, daß ein hoher Feststoffanteil bei gleichzeitig verringerter Pufferkapazität der Lösung zu einem Anstieg des pH-Wertes in der Extraktionslösung führen kann (Abb. 8). Der zeitliche Verlauf der pH-Bedingungen ist deshalb unbedingt zu kontrollieren. Einen besonders nachhaltigen Einfluß auf die pH-Bedingungen üben hohe Gehalte an organischen Substanzen aus, die bei niedrigen pH-Werten bessere Sorbenten für Schwermetalle als mineralische Komponenten darstellen, während sie bei höheren pH-Werten zu einer verstärkten Freisetzung von Metallkomplexen führen. Besonders kritisch sind Systeme mit hohen Carbonatgehalten in Bezug auf die Pufferkapazität der Lösungsmittel.

c) Bereits bei der Präparation der Proben können entscheidende Veränderungen auftreten, besonders bei reduzierten Feststoffen, deren sulfidische Komponenten teilweise rasch oxidieren (Engler et al., 1976; Jenne et al., 1980). Möglich ist auch eine Veränderung der kationenaustauschbaren Anteile im Verlauf der Probenaufbereitung bei der Trocknung oder bereits beim Einfrieren von Schlammproben durch Veränderung der Oberflächeneigenschaften.

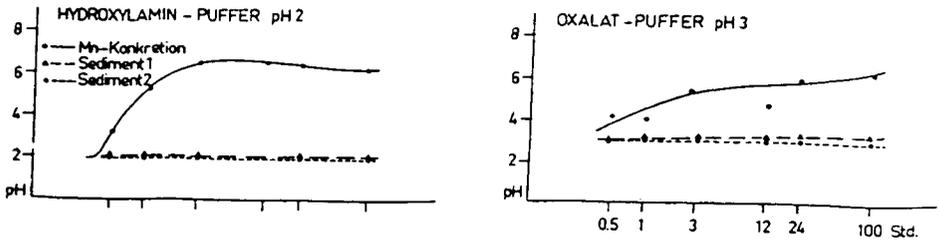


Abbildung 8: pH-Abhängigkeit sauer-reduzierender Extraktionslösungen von der Schüttelzeit bei hohen Feststoffeinwaagen (10 mg Feststoff/ml Lösungsmittel). Die Eisengehalte in den Manganknollen betragen 7.43%, 6.13% in Sediment 1 und 5.20% in Sediment 2. Der Mangangehalt in den Manganknollen lag bei 26.5%. (nach Pfeiffer et al., 1982)

d) Es können Sekundäreffekte stattfinden, die zu einer Wiederadsorption bzw. -ausfällung der gelösten Metallkomponenten an den suspendierten Feststoffpartikeln führen. Ein kritischer Schritt ist vor allem die Behandlung mit Wasserstoffperoxid (organisch/sulfidisch gebundene Metallanteile) (Rendell et al., 1980).

e) Die Verwendung von Chloridverbindungen (z.B. BaCl_2 oder MgCl_2) zur Bestimmung der austauschbaren Kationen ergibt für einige Elemente spezifische Freisetzungseffekte, z.B. für Cadmium durch die Bildung löslicher Chlorokomplexe. Experimente an kontaminierten Baggerschlämmen lassen die Verwendung von Ammoniumacetatlösungen bei einem definierten Feststoff-/Lösungsverhältnis von 1:20 als geeigneten Kompromiß erscheinen (Salomons & Förstner, 1980).

f) Die Anwendung verdünnter Natriumhydroxid- oder Natriumpyrophosphatlösungen zur Ermittlung der huminstoffgebundenen Metalle, die auch von uns in früheren Experimenten durchgeführt wurde, ergibt Anfangs-pH-Werte von ca. 13, bei denen sich lösliche, basische Salze bilden können. Dieser Extraktionsschritt kann deshalb keinesfalls vor der Bestimmung der reduzierten Komponenten eingesetzt werden. Günstiger für die Bestimmung der organisch gebundenen Metallanteile erscheint die Behandlung mit konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen, auch wenn in diesem Extrakt sowohl die reaktiveren Humin- und Fulvinsäureanteile als auch die relativ fest im organischen Detritus inkorporierten Metalle enthalten sind (Engler, 1980).

g) Die Extraktion carbonatisch gebundener Metallanteile mittels saurer Kationenaustauscherharze (Deurer et al., 1978) bringt bei stark organisch belasteten Feststoffen (vor allem bei Abwasserschlämmen) Schwierigkeiten durch eine Adhäsion des Austauscherharzes mit den organischen Flocken mit sich. Bei selektiver Auflösung der Carbonatkomponenten durch Einleitung von Kohlendioxid

(Patchineelam, 1975; Förstner & Patchineelam, 1976) besteht die Gefahr einer Wiederausfällung von gelösten Komponenten als Hydroxide. Es ist deshalb der von Tessier et al. (1979) vorgeschlagenen Methode der Vorzug zu geben, bei der die carbonatgebundenen Metallanteile mit einer bei pH 5 gepufferten Natriumacetatlösung extrahiert werden.

h) Bei der Differenzierung der reduzierbaren Phasen durch eine dreistufige Methode haben sich vor allem bei der Anwendung von Natriumdithionit (gepuffert mit Natriumcitrat) Schwierigkeiten ergeben (Tessier et al., 1979; Pfeiffer et al., 1982), wobei die mögliche Disproportionierung des Dithionitreagenzes und die Bildung schwerlöslicher Sulfide (z.B. mit Kupfer) so gravierend sind, daß auf diesen, wenig spezifischen Extraktionsschritt verzichtet werden sollte. Bei der Untersuchung kontaminierter Sedimente dürfte insbesondere die Anwendung des Extraktionsschrittes für die leicht reduzierbaren Fraktionen nützlich sein, da mit diesen die Vorgänge bei der Anreicherung und Mobilisierung von Schwermetallen unter minimalen Redoxgradienten (aber langen Zeiträumen) simuliert werden können.

i) Die Behandlung mit Wasserstoffperoxid gibt keine Differenzierung zwischen organisch und sulfidisch gebundenen Schwermetallen. Untersuchungen über weitere Differenzierungsmöglichkeiten mit organischen Lösungsmitteln sind bislang noch unbefriedigend.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wurde von uns die nachfolgende Extraktionssequenz entwickelt und auf verschiedene Problemstellungen angewandt. Es gilt jedoch die Einschränkung, daß sich mit diesen Extraktionsverfahren nur Schwermetallanteile in Feststoffphasen bestimmen lassen, die durch die Wahl der Auslaugungsreagenzien festgelegt sind. Eine echte Speziation, d.h. eine Bestimmung der chemischen Bindungsformen eines Schwermetalles am Feststoff findet nicht statt. Trotzdem können mit Hilfe dieser Methoden die umweltrelevanten Einflüsse kontaminierter Feststoffe simuliert (z.B. pH-, Redox-, Salinitätsveränderungen) und Vorhersagen über das Schadstoffverhalten getroffen werden. Im Hinblick darauf haben chemische Extraktionsverfahren eine große praktische Bedeutung.

Tabelle 15: Extraktionssequenz zur Bestimmung phasenspezifischer Schwermetallanteile in kontaminierten Feststoffproben (Förstner & Calmano, 1982; modifiziert nach Tessier et al., 1979 und anderen Autoren)

1. **Austauschbare Kationen**

1 M Ammoniumacetat, pH 7, Feststoff/Lösung 1:20, Schüttelzeit 2 Std.

2. **Carbonate**

1 M Natriumacetat, pH 5, Feststoff/Lösung 1:20, Schüttelzeit 5 Std.

3. **Leicht reduzierbare Phasen (z.B. Manganoxide)**

0.1 M Hydroxylammoniumchlorid + HNO_3 , pH 2, Feststoff/Lösung 1:100, Schüttelzeit 12 Std.

4. **Mäßig reduzierbare Phasen (z.B. amorphe Eisenoxide)**

0.2 M Ammoniumoxalat + 0.2 M Oxalsäure, pH 3, Feststoff/Lösung 1:100, Schüttelzeit 24 Std.

5. **Organische Substanzen und Sulfide**

30% H_2O_2 + HNO_3 , pH 2, bei 85 °C, extrahiert mit 1 M Ammoniumacetat, Feststoff/Lösung 1:100, Schüttelzeit 12 Std.

6. **Residualfraktion (z.B. silikatische Komponenten)**

Behandlung mit heißen, konzentrierten Säuren (z.B. HF/HClO_4)

2.2. FESTSTOFF/LÖSUNGS-WECHSELWIRKUNGEN

2.2.1. FÄLLUNG

Fällungsneubildungen entstehen bei Änderungen der chemischen Bedingungen, z.B. des pH-Wertes, der Redoxbedingungen, der Ligandenkonzentrationen, und können für Erzformationen wie folgt untergliedert werden (Perel'man, 1967; Rose et al., 1979):

a. Oxidationstypus: Eisen- und Manganoxide oder elementarer Schwefel ausgefällt durch Oxidation reduzierender Lösungen und gewöhnlich gebildet beim Wasseraustritt aus dem Untergrund oder einem Sumpfgebiet;

b. Reduktionstypus: Uran, Vanadium, Kupfer, Selen und Arsen ausgefällt als Metalle oder Oxide niedriger Valenzstufen durch Reduktion oxidierter Wässer und gewöhnlich im Bereich erhöhter Anteile an organischen Substanzen oder in Mischungszonen mit reduzierenden Lösungen oder Gasen anzutreffen;

c. Reduktions-Sulfid-Typus: Eisen, Kupfer, Silber, Zink, Blei, Quecksilber, Nickel, Kobalt, Arsen und Molybdän werden als Sulfide bei der Reduktion von oxidierten Sulfatwässern ausgefällt, meist durch bakterielle Tätigkeit;

d. Sulfat-Carbonat-Typus: Barium, Strontium und Calcium werden durch hohe Sulfat- oder Carbonatkonzentrationen ausgefällt, meist als Folge einer Vermischung mit entsprechenden Lösungen, durch Oxidation von Sulfiden oder durch Injektion in ein Carbonatgestein;

e. alkalischer Fällungstypus: Calcium, Magnesium, Strontium, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und andere Schwermetalle werden bei steigenden pH-Werten ausgefällt im allgemeinen durch Wechselwirkungen saurer Lösungen mit Carbonat- oder Silicatgesteinen, oder durch Vermischung mit Wässern höherer Alkalinität;

f. sorptiver Anreicherungstypus: Sorption oder Mitfällung von Ionen an Anreicherungen von Eisen- oder Manganoxiden, Tonmineralien und organischen Substanzen. Die Kationen der Übergangsmetalle werden normalerweise stärker adsorbiert als Anionen oder Kationen mit niedrigerer Wertigkeit.

Der Zersetzung von organischen Substanzen, die in erster Linie von Mikroorganismen bewerkstelligt wird, folgt generell einer bestimmte Entwicklung. Sie wird durch das jeweilige Oxidationsmittel charakterisiert: gelöster Sauerstoff (Atmung), Nitratreduktion, Sulfatreduktion und Methanbildung. Die entsprechenden Milieubedingungen z.B. im Sediment sind: "oxisch", "post-oxisch", "sulfidisch" und "methanführend" (Berner, 1981).

Manganoxide sind ein guter Indikator für voll oxidierte Sedimente. Post-oxische (schwach reduzierende) Bedingungen, bei denen eine Abfolge der Reduktion von

Nitrat, Mangan und Eisen zu beobachten ist, sind charakterisiert durch die Anwesenheit von Eisen(II)/Eisen(III)-Silikatmineralien wie Glaukonit, die Abwesenheit von Sulfidmineralisationen und durch relativ geringe Gehalte an organischen Substanzen (autigene Eisen(II)/Eisen(III)-Silikate, Siderit (Eisencarbonat) und Vivianit (Eisenphosphat) sind weder unter echt oxischen noch sulfidischen Bedingungen stabil). Die sulfidischen und methan-führenden Milieus (beide stark reduzierend) enthalten charakteristischerweise beträchtliche Anteile an organischen Substanzen zusätzlich zu bereits vorhandenen oder neugebildeten sulfidischen Eisenmineralien wie Pyrit, Mackinawit und Greigit. Vivianit und Siderit bilden sich leichter in nicht-marinen Ablagerungen, weil dort die Gehalte an Sulfat, das zu Sulfid reduziert werden kann, niedriger liegen (Emerson & Widmer, 1978).

Fällungsneubildungen finden auch innerhalb des Fließweges von belasteten Gewässern (Abwasser, Kläranlage, Vorfluter) bei Überschreitungen der entsprechenden Löslichkeiten statt. Dabei ist eine Vielzahl von Faktoren zu berücksichtigen, so daß Löslichkeitsdaten, wie sie an reinen Einzelsystemen gewonnen wurden, nur orientierende Hinweise auf die Verhältnisse in natürlichen Gewässern geben können (beachtenswert ist vor allem auch die Konzentration und die Zusammensetzung der Feststoffanteile). Immerhin wird aus solchen Angaben die relative Löslichkeit von Metallverbindungen ähnlichen Aufbaus deutlich; so ist z.B. Eisen(III)hydroxid um den Faktor 10^{23} unlöslicher als Eisen(II)hydroxid.

Größere Wirklichkeitsnähe besitzen die in Abbildung 9 dargestellten Löslichkeitskurven für Zink und Cadmium, die unter Einbeziehung der für die Binnengewässer normalen CO_2 -Gehalte zwischen 10^{-3} und 10^{-2} Mol L^{-1} (entspr. 61 bzw. 610 mg L^{-1} HCO_3^-) konstruiert worden sind (Hem, 1972).

Die Löslichkeitskurven durchlaufen für beide Elemente bei pH 9.3 ein Minimum. Die Art des Fällungsproduktes läßt sich aus den Stabilitätsbeziehungen im E_H -pH-Diagramm ermitteln. Zum Beispiel sind in dem System $\text{Zn} + \text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 9) bei Aktivitäten von 10^{-5} Mol L^{-1} Zink sowie jeweils 10^{-3} Mol L^{-1} an gelöstem CO_2 und Schwefel insgesamt drei feste Phasen möglich: das Sulfid, das Carbonat und das Hydroxid von Zink. In durchlüfteten Gewässern ist bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes unterhalb von pH 8.3 Zinkcarbonat die stabile Phase, oberhalb pH 8.3 wird Zinkhydroxid ausgefällt (Hem, 1972).

Die Einbeziehung weiterer Lösungskomponenten in solche Modellsysteme, z.B. von Silizium und Phosphor, und die Miterfassung von komplexen Verbindungen haben die Diskrepanz zwischen berechneten Löslichkeitsdaten und den in der Natur beobachteten Verhältnissen bei einigen Metallen verringert. Es erscheint jedoch unmöglich alle anderen wirksamen Mechanismen, welche die Schwermetallverteilung regeln, in einem Modell zu beschreiben.

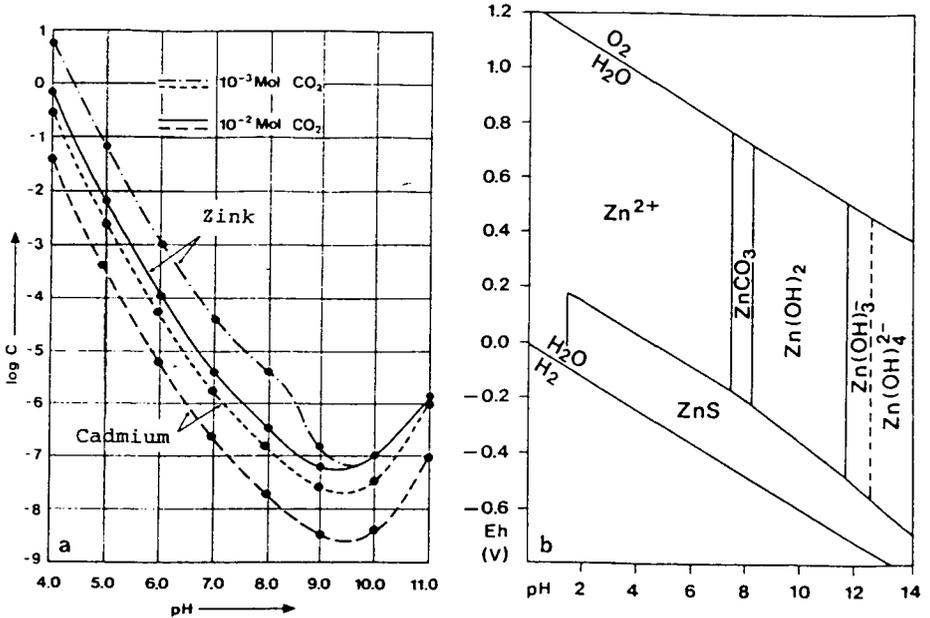


Abbildung 9: Löslichkeiten von Zink und Cadmium als Funktion des pH-Wertes und Stabilitätsdiagramm für feste und gelöste Zinkspezies in dem System $\text{Zn} + \text{CO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C und 1 atm in Wasser (nach Hem, 1972)

2.2.2. MITFÄLLUNG

Der Begriff "Mitfällung" oder "Kopräzipitation" bedeutet den Ersatz eines Elementes aus der Hauptkomponenten eines Festkörpers durch ein Element mit entsprechender Ladung und Ionenradius (isomorphe Substitution); er kann aber auch die Adsorption eines Elementes an einem frisch gefällten Niederschlag beinhalten (Jenne et al., 1986). Die Mitfällung an Hydroxiden und Carbonaten, bei der die an den Oberflächen sorbierten Schwermetallkationen aus der Lösung entfernt werden, wurde als spezifischer und besonders wirksamer Prozeß bei der Begrenzung der Metallkonzentrationen in den aquatischen Lebensräumen angesehen. Die Versuche von Leckie et al. (1980) mit amorphem Eisenoxidhydrat zeigen, daß das Bindungsvermögen für gelöste Metalle das gleiche ist, unabhängig davon, ob bereits ausgefällte Oxidhydrate zugegeben wurden oder ob der Fällungsvorgang in der Lösung erst stattfindet. Mitfällung und die Bildung von Kopräzipitaten findet z.B. bei Cadmium und Zink in kalkhaltigen Sedimenten und Böden statt (Sposito, 1981) oder in anoxischen Poren-

wässern bei Nickel, Zink und Blei z.B. mit Eisensulfiden wie Mackinawit (Leckie & Nelson, 1975).

Es sollen hier zwei Beispiele dargestellt werden, bei denen die Einflußfaktoren auf die Metallbindung durch den Vorgang einer "Mitfällung" charakterisiert werden können. Popova (1961) untersuchte die Mitfällung an Calciumcarbonat (Tabelle 16). Es zeigte sich, daß insbesondere diejenigen Schwermetalle, deren Carbonate eine geringe Löslichkeit besitzen, wie z.B. Cadmium und Blei, bei einer Calciumcarbonatfällung nahezu vollständig aus einer metallhaltigen Lösung entfernt werden.

Tabelle 16: Kopräzipitation von Schwermetallen mit Calciumcarbonat (nach Popova, 1961).

Ausgangskonzentration der Lösung [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Ausgefällter Anteil der Metalle [%]					
	Cd	Pb	Co	Zn	Cu	Ni
25	100	100	100	100	96	66
250	100	100	100	100	-	43
2000	100	100	96	96	75	-
L	13.2	12.8	12	10.2	9.85	6.85

L = neg. log der Löslichkeitsprodukte der einfachen Metallcarbonate

Bei den Mitfällungsversuchen an Eisen- und Manganoxihydraten von Groth (1971) wurde die Konkurrenz organischer Komplexbildner mit einbezogen. Die Fällung erfolgte durch Eisen- und Manganchlorid aus destilliertem Wasser und natürlichem, filtriertem Binnenseewasser, wobei jeweils 10 g L^{-1} des untersuchten Metallkations zugegeben wurden (Tabelle 17).

Aus der Tabelle 17 ergeben sich wichtige Unterschiede der einzelnen Metalle:

- während die zugesetzte Eisenkomponente quantitativ ausgefällt wird, ist die Oxidation des Mangan(II) verzögert, vermutlich durch die Anwesenheit reduzierender Substanzen;
- nahezu vollständig ist die Mitfällung/Sorption von Kupfer;
- Zink und Kobalt werden in den starken EDTA-Komplexen viel weniger kopräzipitiert als in den natürlichen organischen Metallkomplexen (vgl. auch Kap. 2.3.4.).

Tabelle 17: Kopräzipitation von Schwermetallen mit Eisen/Manganhydroxiden (nach Groth, 1971). Metallkonzentration jeweils 10 g L^{-1} Cu, Zn, Co. Fällung mit 22 mg L^{-1} Fe und 28 mg L^{-1} Mn. EDTA-Zusatz (b) 30 mg L^{-1} ; Torfextrakt (c) entsprechend ca. 2.6 mg L^{-1} Huminsäure.

Lösung	Metallanteil im Niederschlag [%]				
	(Fe)	Cu	Zn	Co	(Mn)
destilliertes Wasser	98	95	14	47	80
filtriertes Seewasser					
kein Zusatz (a)	99	98	85	67	25
EDTA-Zusatz (b)	99	88	18	25	25
Torfextrakt (c)	99	97	88	75	25

Die geringeren Zinkgehalte im Präzipitat zeigen, daß dieses Ion bei der Hydroxidfällung nur wenig mitgerissen wird, abgeschwächt gilt dies auch für Kobalt.

Die Anreicherung von Schwermetallen durch Kopräzipitation mit Carbonaten und Eisenoxidhydraten wird durch aktuelle Beispiele aus Fließgewässern belegt. Patchineelam (1978) fand in den Carbonatausfällungen aus Abwassereinleitungen eines Chemiebetriebes an der Unterelbe erhöhte Anteile an Cadmium; Eisenoxidhydrat-Krusten, die aus den Abwässern einer Galvanikfirma an der Elsenz (Zufluß zum unteren Neckar) am Flußufer abgeschieden wurden, waren besonders stark mit Cadmium und Zink (ca. 6%) angereichert.

Für eine Kopräzipitation/Sorption von Schwermetallen in aquatischen Systemen kommen vor allem solche Feststoffe in Frage, die thermodynamisch metastabil sind (Jenne, 1976) und die Möglichkeit zu extensiver isomorpher Substitution aufweisen (Jones & Bowser, 1978). Dies gilt insbesondere für Eisen- und Manganoxidhydrate, die als röntgenamorphe Partikel, mikrokristalline Formen oder als stärker gealterte kristalline Teilchen bzw. "coatings" auftreten.

Die Bildung dieser Oxidhydrate kann an verschiedenen Grenzzonen stattfinden. Dies sind beispielsweise Stellen, an denen Grundwasser als Quelle an die Oberfläche tritt; an der "Thermokline" (Temperatursprungschicht) von nährstoffreichen Seen und Fjorden, wo das anoxische Tiefenwasser im Kontakt mit oxischen Schichten steht; in der Vermischungszone von Flüssen mit unterschiedlichen pH-Werten bzw. in Ästuarien. Eine Ausfällung von Manganoxiden findet besonders in der Mikrozone erhöhter pH-Werte, z.B. an Calcitoberflächen, statt (Lee, 1975).

Ein wichtiger Vorgang ist die diagenetische Anreicherung von Eisen- und Mangan-oxidhydraten in den obersten Sedimentschichten oder in Form von Konkretionen. Unter mehr oder weniger stark reduzierenden Bedingungen in den tieferen Sedimentschichten werden Eisen und Mangan als Eisen(II) und Mangan(II) - vor allem durch die Zersetzung von organischer Substanz und dem damit verbundenen verstärkten Sauerstoffverbrauch - in Lösung gebracht, steigen durch Diffusion bzw. im Kompaktionsstrom an die Sedimentoberfläche auf und werden dort bei meist höherem Oxidationspotential wieder ausgefällt. In den Tiefsee-Manganknollen, die durch minimale Redoxgradienten über Zeiträume von Millionen Jahren entstanden sind, wurden Metalle wie Mangan, Kobalt, Molybdän und Thallium um mehr als das 100-fache ihrer Häufigkeit in der Erdkruste aufkonzentriert, und Nickel, Silber, Iridium und Blei sind um das 50- bis 100fache angereichert (Cronan, 1976). Auch in den lakustren Bildungen, die im Vergleich zu den Tiefsee-Knollen eine stärkere Dominanz von Eisenoxidhydraten und höhere Gehalte an organischen Substanzen aufweisen, werden beträchtliche Anreicherungen von Spurenmetallen gefunden (Callender & Bowser, 1976). Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen alternierend konzentrische Bänder von helleren eisenreichen und dunklen manganreichen Laminationen. Übergangsmetalle wie Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink sind bevorzugt mit Manganoxidphasen verknüpft, während die Elemente, die in wässrigen Lösungen als Anionenkomplexe auftreten, wie Silizium, Phosphor oder Arsen, in den Eisenoxidhydrat-Schichten stärker angereichert sind (Damiani et al., 1977).

2.2.3. SORPTION

2.2.3.1. SORPTIONSMODELLE

In natürlichen Gewässern sind die gelösten Konzentrationen von Schwermetallen oft niedriger als man nach reinen Gleichgewichtsberechnungen erwarten würde. Dies kann auf einer Vielzahl von Faktoren beruhen. Beispielsweise spielen kinetische Effekte bei Fällungs-/Mitfällungsreaktionen eine bedeutende Rolle. In vielen Fällen ist jedoch die Hauptursache für zu geringe Metallkonzentrationen die Sorption an anorganischen Mineralien, Oxidhydraten und organischen Substanzen.

Eine große Anzahl dieser Feststoffkomponenten in aquatischen Systemen besitzt reaktive Oberflächen und damit die Fähigkeit, Moleküle und Ionen mehr oder weniger fest zu binden. Diese Festlegung kann auf physikalisch bedingten Wechselwirkungen beruhen oder in Form chemischer Bindungen erfolgen; man spricht dann von physikalischer Sorption und Chemisorption. Beide Prozesse sind stark vom pH-Wert abhängig, da die Wasserstoffionen mit den Metallkationen in Konkurrenz treten und die Oberflächenladungen der Feststoffe beeinflussen. Tabelle 18 zeigt die spezifischen Oberflächen und Austauschkapazitäten einiger typischer Feststoffkomponenten in aquatischen Systemen.

Tabelle 18: Spezifische Oberflächen und Austauschkapazitäten von sorptionsaktiven Substanzen (nach Patchineelam, 1975)

Material	spez. Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Austauschkapazität [mva] 100 g ⁻¹]
Calcit (< 2 μm)	12.5	
Tonminerale		
Kaolinit	10-50	3-15
Illit	30-80	10-40
Chlorit	-	20-50
Montmorillonit	50-150	80-120
frisch gefällte Fe-oxide	300	10-25
amorphe Kieselsäure	-	10-30
Humussäuren (aus Böden)	1.900	170-590

Die **physikalische Sorption** beruht auf van der Waals'schen Kräften (Dipol-Dipol- oder Ionen-Dipol-Wechselwirkungen), die mit Bindungsenergien im Bereich von 4-8 kJ Mol⁻¹ relativ schwach sind, auf Wasserstoffbrückenbindungen und auf der Bildung koordinativer Komplexe. Bei der **Chemisorption** werden zwischen Molekülen und/oder Ionen aus der Lösung und der Oberfläche der Partikel chemische Bindungen gebildet. Solche "Oberflächenverbindungen" entstehen z.B. bei der Adsorption hydrolysierter Metalle aus der Lösung, die in einer Kondensationsreaktion mit Hydroxylgruppen an den Oberflächen von Silizium-, Eisen-, Mangan- oder Aluminiumoxidverbindungen reagieren können. Voraussetzung ist die Hydrolyse der gelösten Metallionen, die bei neutralen pH-Werten für die meisten Schwermetalle gegeben ist. Zur Deutung dieser Vorgänge wird häufig das Hydrolyse-Adsorptions-Modell von James & Healy (1972) herangezogen. Es besagt, daß bei konstantem pH-Wert die Adsorption eines Metallions um so größer ist, je höher sein pK₁-Wert ist. K₁ ist die Hydrolysekonstante für die Anlagerung der ersten OH-Gruppe an das betreffende Metallion:



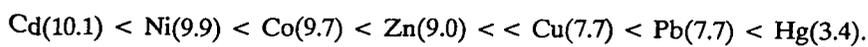
$$K_1 = \frac{[M(OH)^+][H^+]}{[M^{2+}]} \quad (2.2)$$

Wie Huang & Bowers (1980) für SiO_2 , Al_2O_3 und andere Minerale zeigen konnten, nimmt die Adsorption in der Reihenfolge $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ ab. Im Falle von SiO_2 beginnt die signifikante Adsorption eines Metallions bei einem pH-Wert, der angenähert dem Wert pK_1 minus 1.5 entspricht (vgl. Tabelle 19):

Tabelle 19: Hydrolysekonstanten für die Anlagerung der ersten OH-Gruppe

	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
pK_1	7.0	7.5	8.5	9.5
$\text{pK}_1 - 1.5$	5.5	6.0	7.0	8.0

Diese empirische Näherung gilt ebenso für die Adsorption an Eisenoxidhydrat und Illit. Eine ähnliche Reihenfolge für die spezifische Adsorption von Metallen wird von Brümmer (1986) vorgeschlagen. Mit abnehmenden pK_1 -Werten (in Klammern), und bei gleichen pK_1 -Werten mit wachsendem Ionenradius, steigt die Adsorption in der Reihenfolge:



In Anwesenheit von Phosphaten und anderen Anionen ist allerdings eine Erweiterung dieses Konzeptes notwendig (Benjamin & Leckie, 1982).

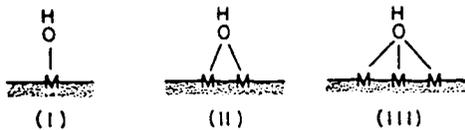
Im allgemeinen wird die Kinetik der Sorptionsprozesse von zwei oder mehr Stufen bestimmt. In den Fällen, in denen solche Untersuchungen vorgenommen worden sind (z.B. Calmano, 1979; Benjamin & Leckie, 1981; Hayes, 1987), konnte gezeigt werden, daß innerhalb weniger Minuten eine schnelle und nahezu vollständige Metallaufnahme stattfindet. Daran anschließend folgt in einem zweiten und möglicherweise in weiteren Schritten eine wesentlich langsamere Aufnahme, die sich über Tage bzw. Wochen und Monate erstrecken kann. Der erste Effekt läßt sich als reine Sorption an der Partikeloberfläche beschreiben, während die folgenden Stufen auf einen Transport in das Partikelinnere, z.B. Einlagerung in Zwischengitterschichten von Tonmineralien, hindeuten (Förstner et al., 1985b).

Nach neueren Modellvorstellungen werden Sorptionsprozesse zwischen gelösten Metallverbindungen und funktionellen Gruppen an Feststoffoberflächen als "Komplexierungsreaktionen" betrachtet (Stumm et al., 1980; Stumm & Morgan, 1981; Leckie, 1986; Hayes, 1987). Diese "surface complexation models" gehen davon aus, daß mineralische Feststoffe funktionelle Gruppen an ihren Oberflächen besitzen,

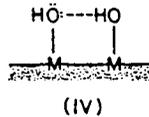
die, ähnlich wie Liganden in der Lösung, Komplexverbindungen mit Metallen bilden. Die Bindungskräfte, die an der Grenzfläche von Lösung und Feststoff wirken, sind Fortsetzungen derjenigen Bindungskräfte, die auch innerhalb der beiden Phasen wirksam sind. Da die chemischen Bindungskräfte der Atome an Feststoffoberflächen ungleich ausgerichtet sind, zeigen diese eine hohe Reaktivität. Eine Reaktion zwischen wäßriger Lösung und Feststoffoberfläche führt zur Bildung einer geladenen Grenzschicht. Der Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den gelösten Metallverbindungen, Wassermolekülen, Ionen und den geladenen Oberflächengruppen führt zu einer Gesamtwechselwirkung, die sich in einen chemischen und einen elektrostatischen Anteil aufteilen läßt. Gleichzeitig hängt die Oberflächenladung stark von der Zusammensetzung der Lösung ab (Leckie, 1986).

Eine wichtige Gruppe reaktiver, anorganischer Feststoffe sind die Metalloxide und -hydroxide. Nach dem Kontakt mit Wasser bilden sie eine hydroxylierte Oberfläche (Abbildung 10).

"Freie" Hydroxylgruppen



Wasserstoffbrückenbindung



Adsorbierte Wassermoleküle

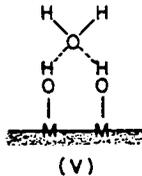


Abbildung 10: Anordnung von Hydroxylgruppen auf Oxidhydratoberflächen: freie Hydroxylgruppe, gebunden an ein (I), zwei (II) oder drei (III) Metallatome der Oberfläche; Wasserstoffbrückenbindung (IV); adsorbiertes Wassermolekül (V) (nach Leckie, 1986)

Eine wichtige Gruppe reaktiver, anorganischer Feststoffe sind die Metalloxide und -hydroxide. Nach dem Kontakt mit Wasser bilden sie eine hydroxylierte Oberfläche (Abbildung 10).

Die amphoteren Hydroxylgruppen vermitteln der Oxidhydratoberfläche Säure/Base-Eigenschaften, wobei die sauren Eigenschaften überwiegen. Die sauer reagierenden Plätze an der Oberfläche lassen sich in zwei Kategorien unterteilen:

- a) Lewis Säuren, wie z.B. Fe^{3+} -Ionen an den Kanten eines Kristalles, die als Elektronenakzeptoren für adsorbierte Moleküle aus der Lösung dienen, und
- b) Brönstedt Säuren, wie z.B. Si-OH- , Fe-OH- , Al-OH- -Gruppen oder H_3O^+ , die ein Proton abgeben können.

Die amphoteren Hydroxylgruppen an der Oberfläche können die gleiche Rolle in der Koordination für ein Metall spielen wie gelöste Liganden. Säure/Base-Reaktionen der Hydroxylgruppen an Metalloxidoberflächen ($\text{S} = \text{surface}$) lassen sich nach den derzeit akzeptierten Modellvorstellungen eher durch die Abgabe bzw. Aufnahme eines Protons als durch den Austausch eines Hydroxylions beschreiben:



Reaktionen, bei denen direkt an der Oberfläche ein Proton durch ein Metallion oder eine Hydroxylion durch einen Liganden ersetzt werden, führen zur Bildung von "inner sphere"-Komplexen. Entsprechend werden durch Reaktionen, bei denen die adsorbierte Spezies z.B. eine Schicht chemisorbierter Wassermoleküle an der Oberfläche zu überbrücken hat, sogenannte Ionen-Paar-Verbindungen bzw. "outer sphere"-Komplexe gebildet. Abbildung 11 (Hayes, 1987) zeigt eine schematische Darstellung der Oberflächenkomplexe, die beispielsweise zwischen anorganischen Anionen und Kationen und einer Oxidoberfläche gebildet werden können.

Die Sorptionsreaktionen zwischen Feststoffoberflächen und Lösung lassen sich mathematisch nach zwei Modellvorstellungen beschreiben:

- (1) durch Aufstellung einer empirisch ermittelten Gleichung der Sorptionsisothermen, welche die Verteilung eines Ions zwischen Feststoff und Lösung wiedergibt;
- (2) durch die bereits erwähnten Oberflächenkomplexierungsmodelle, in denen die funktionellen Gruppen an der Feststoffoberfläche als Liganden betrachtet werden, welche die gelösten Spezies komplexieren.

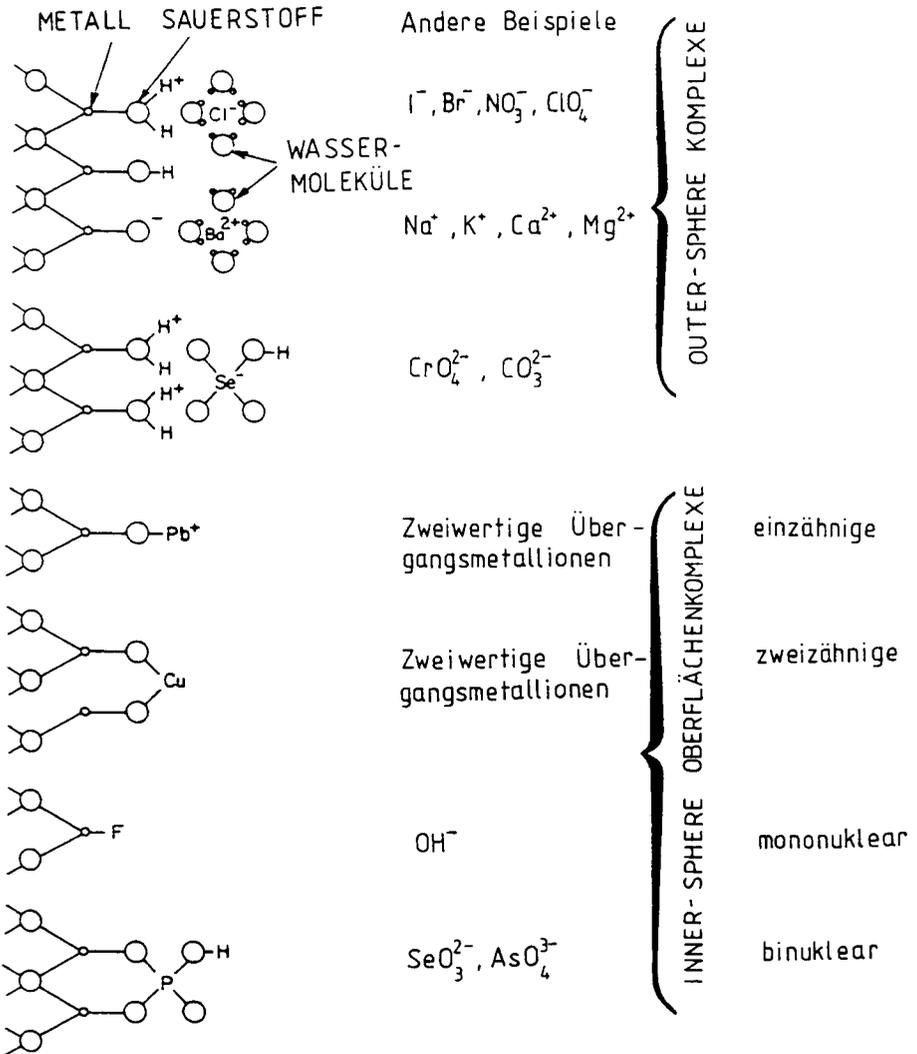


Abbildung 11: Schematische Darstellung von Oberflächenkomplexen zwischen anorganischen Anionen bzw. Kationen und einer Oxidoberfläche (nach Hayes, 1987)

Tabelle 20 zeigt Komplexierungsreaktionen von Schwermetallionen an Goethit-, Aluminiumoxid-, Titandioxid- und Quarzoberflächen (Davis & Leckie, 1978; Davis & Leckie, 1980; Balistrieri & Murray, 1982).

Tabelle 20: Oberflächenkomplexierungsreaktionen von Schwermetallionen (nach Leckie, 1986)

Reaktionen	pK (25 °C)
GOETHIT (α-FeOOH)	
$\text{FeOH}_2^+ = \text{FeOH} + \text{H}^+$	4.9
$\text{FeOH} = \text{FeO}^- + \text{H}^+$	10.4
$\text{FeOH} + \text{Na}^+ = \text{FeO}^- \text{Na}^+ + \text{H}^+$	9.6
$\text{FeOH} + \text{K}^+ = \text{FeO}^- \text{K}^+ + \text{H}^+$	9.6
$(\text{FeO})_2\text{H}_2 + \text{Mg}^{2+} = (\text{FeO}^-)_2\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+$	11.9
$\text{FeOH} + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}^- \text{MgOH}^+ + 2\text{H}^+$	12.2
$(\text{FeO})_2\text{H}_2 + \text{Ca}^{2+} = (\text{FeO}^-)_2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+$	15.8
$\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}^- \text{CaOH}^+ + 2\text{H}^+$	16.5
$\text{FeOH} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}^- \text{ZnOH}^+ + 2\text{H}^+$	9.15
$\text{FeOH} + \text{Pb}^{2+} = \text{FeO}^- \text{Pb}^{2+} + \text{H}^+$	1.8
$\text{FeOH} + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}^- \text{PbOH}^+ + 2\text{H}^+$	5.0
$\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} = \text{FeO}^- \text{Cu}^{2+} + \text{H}^+$	3.0
$\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}^- \text{CuOH}^+ + 2\text{H}^+$	7.0
$\text{FeOH} + \text{Cd}^{2+} = \text{FeO}^- \text{Cd}^{2+} + \text{H}^+$	1.3
$\text{FeOH} + \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}^- \text{CdOH}^+ + 2\text{H}^+$	9.35
$(\text{FeO})_2\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = (\text{FeOH}_2^+)_2\text{SO}_4^{2-}$	- 14.1
$\text{FeOH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{FeOH}_2^+ \text{SO}_4\text{H}^-$	- 14.4
$\text{FeOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{FeOH}_2^+ \text{Cl}^-$	- 5.5
ALUMINIUMOXID (γ-Al₂O₃)	
$\text{AlOH}_2^+ = \text{AlOH} + \text{H}^+$	5.7
$\text{AlOH} = \text{AlO}^- + \text{H}^+$	11.5
$\text{AlOH} + \text{Pb}^{2+} = \text{AlO}^- \text{Pb}^{2+} + \text{H}^+$	5.0
$\text{AlOH} + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlO}^- \text{PbOH}^+ + 2\text{H}^+$	10.3
TITANDIOXID (TiO₂)	
$\text{TiOH}_2^+ = \text{TiOH} + \text{H}^+$	2.6
$\text{TiOH} = \text{TiO}^- + \text{H}^+$	9.0
$\text{TiOH} + \text{Cd}^{2+} = \text{TiO}^- \text{Cd}^{2+} + \text{H}^+$	1.8
$\text{TiOH} + \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^- \text{CdOH}^+ + 2\text{H}^+$	8.7
QUARZ (α-SiO₂)	
$\text{SiOH} = \text{SiO}^- + \text{H}^+$	7.2
$\text{SiOH} + \text{Cu}^{2+} = \text{SiO}^- \text{Cu}^{2+} + \text{H}^+$	4.4
$\text{SiOH} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}^- \text{CuOH}^+ + 2\text{H}^+$	8.6

Noch bis vor kurzem wurden nahezu ausschließlich empirisch ermittelte Isothermen verwendet, um das Sorptionsverhalten in natürlichen Systemen zu beschreiben. Sie beruhen auf der zuerst von Langmuir aufgestellten Theorie, daß die Sorption einer Spezies M an einer Feststoffoberfläche S als eine Reaktion



mit

$$K_L = \frac{[SM]}{[S][M]} \quad (2.6)$$

betrachtet werden kann. Nach dieser Reaktionsgleichung gelten an der Phasengrenzfläche Feststoff/Lösung nur zwei Zustände: ein Platz an der Oberfläche ist entweder besetzt (SM) oder nicht besetzt (S). Diese Näherung führte direkt zur Langmuir-Isothermen, die voraussetzt, daß die freie Sorptionsenergie unabhängig von der Belegung der Oberfläche ist und damit keine Wechselwirkung zwischen den sorbierten Molekülen existiert, sowie z.B. den Austausch von Ionen bzw. die Freisetzung von Wasserstoffionen nach der Sorption von Metallen aus der Lösung ignoriert.

In der mathematischen Ableitung wird davon ausgegangen, daß ein bestimmte Zahl an Plätzen vorhanden ist (S_T), an denen Sorption stattfinden kann:

$$S_T = [S] + [SM] \quad (2.7)$$

Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Aktivitätskoeffizienten an der Oberfläche und in Lösung gleich sind, da die Sorption mit der Gleichgewichtskonstanten K_L analog zu einer Reaktion in Lösung beschrieben ist. Die Kombination von Gl. (2.6) und (2.7) ergibt die Gleichung für die Langmuir-Isotherme:

$$\Gamma = \frac{[SM]}{S_T} = \frac{K_L [M]}{1 + K_L [M]} \quad (2.8)$$

wobei der Sorptionsgrad Γ das Verhältnis von belegten Plätzen (SM) zur Gesamtanzahl an Sorptionsplätzen (S_T) wiedergibt.

Die Voraussetzung, daß die Sorptionsenergie unabhängig von der Oberflächenbelegung ist, würde bedeuten, daß K_L unabhängig von $[SM]$ ist. Dies ist in Untersuchungen an natürlichen Feststoffkomponenten widerlegt worden und führte zu einer Weiterentwicklung der Gleichungen für Sorptionsisothermen, in denen solche Faktoren

berücksichtigt werden. Diese Gleichungen sind bei Hayes (1987) ausführlich behandelt und sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

Die Sorptionsreaktionen an mineralischen Substraten wie Goethit, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid ergeben für Schwermetalle Kurvenverläufe, die von 0% bis 100% Sorption nur 1 bis 1.5 pH-Stufen benötigen (Abbildung 12).

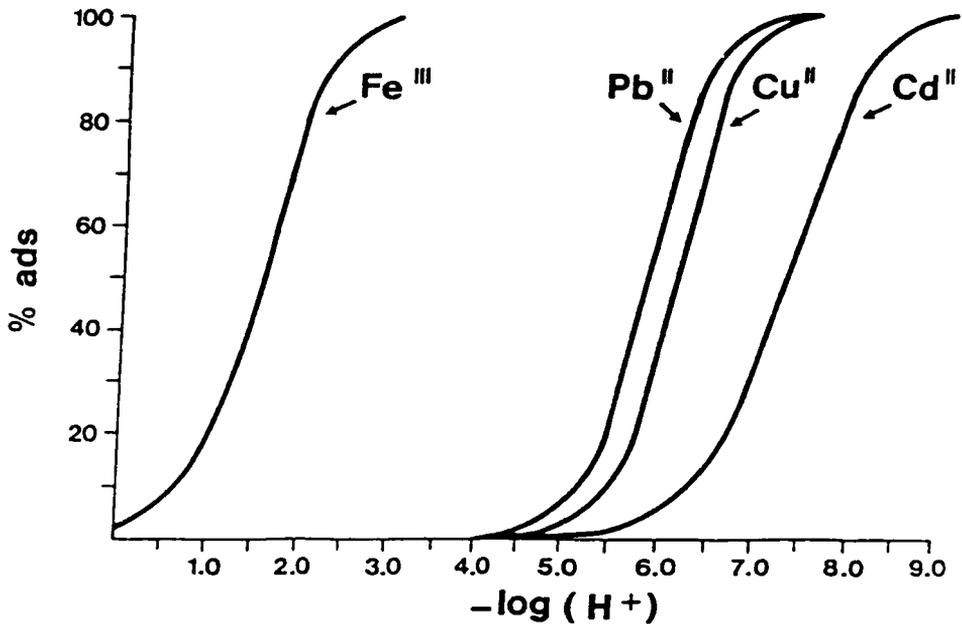


Abbildung 12: pH-Abhängigkeit der Sorption von Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} und Cd^{2+} an Siliziumdioxid (nach Schindler et al., 1976).

Interpretiert man die Sorptionsvorgänge als Oberflächenkomplexierungen, bei denen je nach Bindungsfestigkeit und Metall unterschiedliche Mengen an Wasserstoffionen freigesetzt werden, dann kann die Position der Sorptionskurve eines bestimmten Metalles im pH-Spektrum als Maß für seine Bindungsfestigkeit an dem betreffenden Substrat gelten (Benjamin et al., 1982). Gleichzeitig hängt die Bindungsfestigkeit von der Konzentration des betreffenden Substrates, d.h. von der Anzahl der Oberflächenplätze, in dem System ab. Die Abbildung 13 zeigt für das Beispiel der Cadmium-Sorption an Eisenoxidhydraten, daß mit der Steigerung der Feststoffanteile um eine Größenordnung die Sorptionskurven um eine pH-Einheit absinken und damit die Bindungsfestigkeit zunimmt.

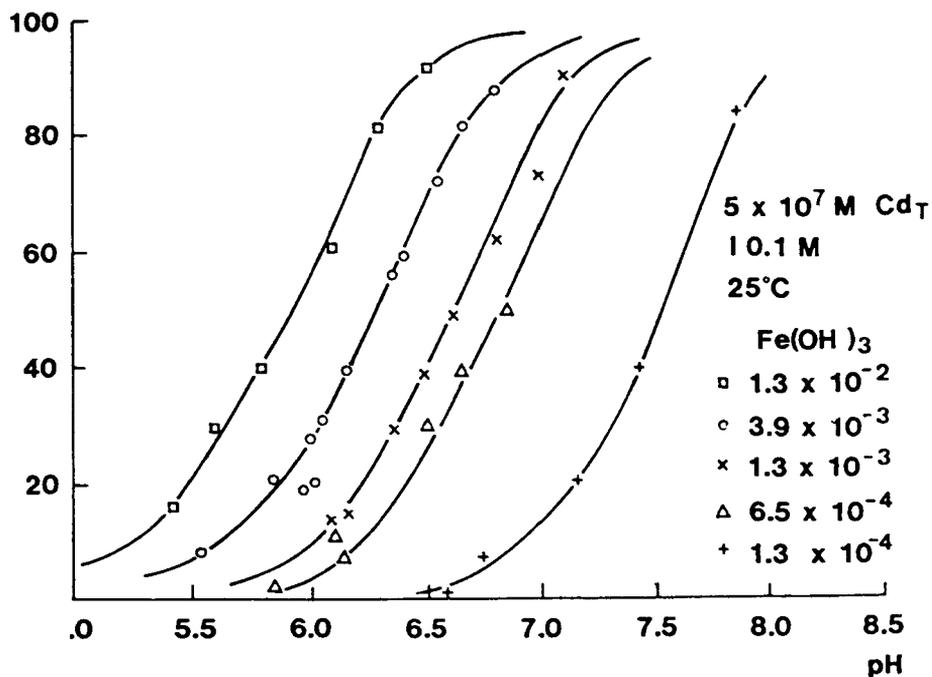


Abbildung 13: Abhängigkeit der Sorption von Cadmium von der Konzentration an amorphem Eisen(III)hydroxid (nach Benjamin & Leckie, 1981)

Man kann sich vorstellen, daß die Sorptionsplätze an natürlichen Feststoffoberflächen stark unterschiedliche Bindungsenergien besitzen, und daß eine bestimmte Feststoffkomponente nur eine relativ geringe Anzahl von sogenannten "Hochenergie-Sorptionsplätzen" hat. Sie beträgt z.B. bei amorphem Eisenoxidhydrat weniger als 0.1% der gesamten Sorptionsplätze (Leckie et al., 1980). Mit der Zunahme der Feststoffkonzentration steht eine entsprechend größere Zahl dieser Plätze für die Bindung der Schwermetalle zur Verfügung. Die Abbildung 14, in der die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_e (entsprechend einer Stabilitätskonstanten der betreffenden Oberflächenverbindung) gegen die Sorptionsdichte Γ in dem System Cadmium/amorphes Eisenoxidhydrat aufgetragen ist, zeigt zunächst eine Zunahme der Bindungsfestigkeit mit steigender Substratkonzentration bis zu einem Molverhältnis Cd/Fe von ca. 10^{-5} . Bei geringeren Beladungsdichten Γ nimmt $\log K_e$ einen konstanten Wert von ca. -9.5 an, der in diesem System nicht übertroffen werden kann.

Es wird aus diesen Befunden deutlich, daß es eine einfache Beziehung zwischen den Metallkonzentrationen in der Lösung und an Feststoffen nicht geben kann. Auch die an Adsorptionsisothermen ermittelten Maßzahlen erlauben für die Praxis nur sehr grobe Abschätzungen, da die Kinetik der Metallsorption und der Einfluß konkurrierender Komponenten solche Berechnungen sehr komplex gestalten.

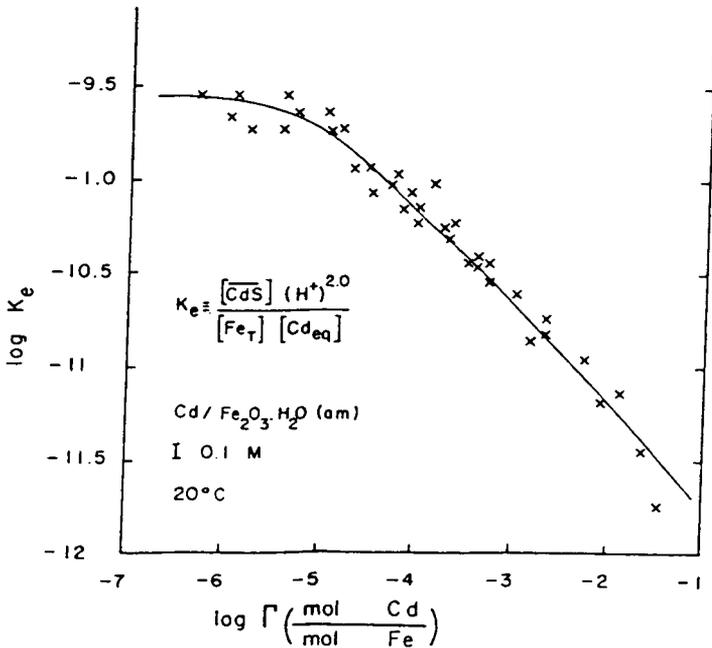


Abbildung 14: Sorptionsgleichgewichtskonstante K_e als Funktion der Adsorptionsdichte Γ im System Cd/amorphes Eisenoxidhydrat (nach Benjamin & Leckie, 1981)

Für das Oberflächenkomplexierungsmodell gibt es inzwischen eine Reihe von Ansätzen, mit denen sich die Adsorption von Schwermetallen über einen breiten Konzentrationsbereich und unter Berücksichtigung der chemischen Bedingungen in der Lösung beschreiben läßt. Die Unterschiede in den Ansätzen beziehen sich auf die Anzahl der Sorptionsebenen oder -schichten, welche die Umgebung einer Partikeloberfläche kennzeichnen, auf die Art der erlaubten Oberflächenkomplexe und die daraus resultierenden Beziehungen zwischen Ladungsdichte und Potential. Das Spektrum reicht vom einfachsten "Ein-Ebenen"-Modell über "Zwei"-, "Drei"- bis zum "Vier-Ebenen"-Modell. Unter den verschiedenen Modellen besitzen nur das "Drei"- und "Vier-Ebenen"-Modell die Möglichkeit, Ionen-Paar- und Oberflächenkoordinationskomplexe in die Modellstruktur zu integrieren, d.h. sie haben zumindest zwei Alternativen zur Positionierung von adsorbierten Ionen und ihren Ladungen.

Davis & Leckie (1978) verwenden das von Yates et al. (1974) entwickelte Triple-Layer-Modell, das die Berechnung der Adsorption von Kationen, Anionen und neutralen Spezies bei unterschiedlichen Adsorbens-Konzentrationen und Elektrolytbedingungen erlaubt. Das Triple-Layer-Modell vereinigt Gleichungen, welche die Ionenbildung und Ionenbindung an Feststoffoberflächen beschreiben, mit dem

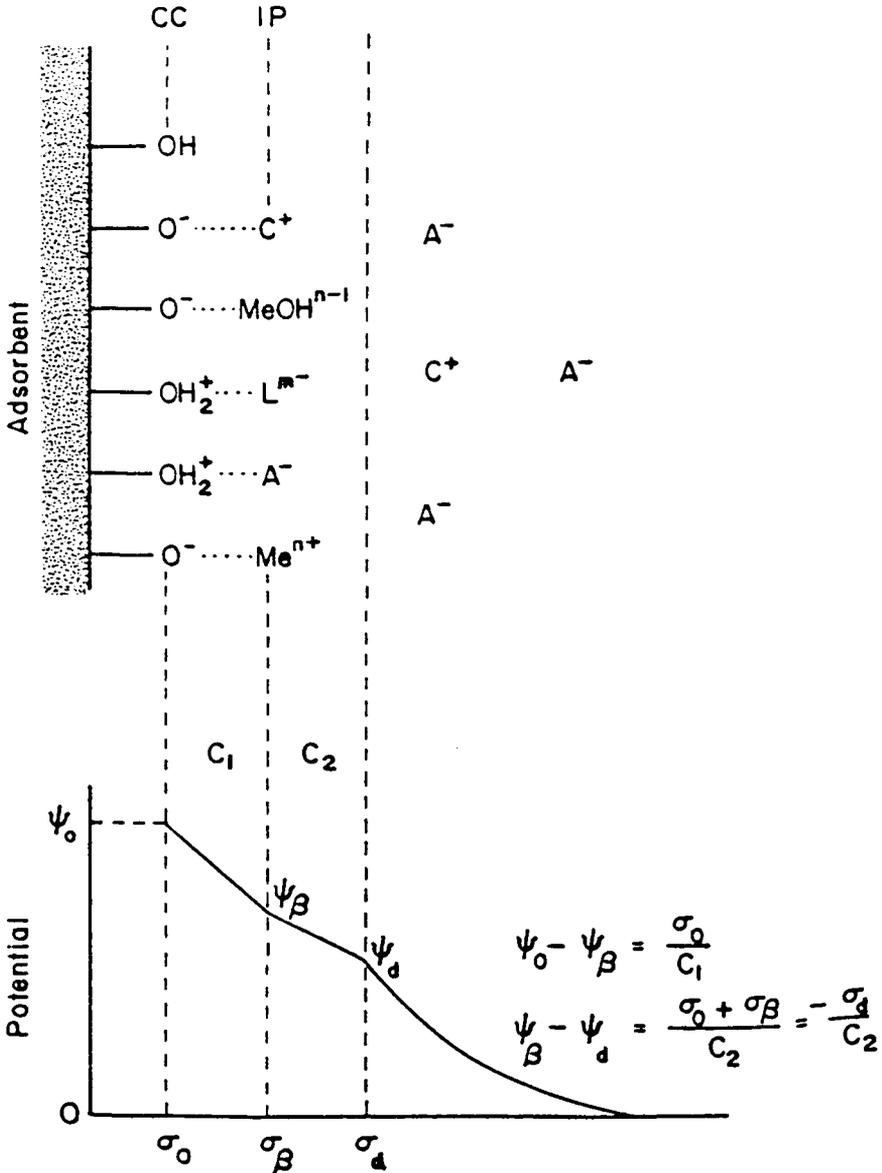


Abbildung 15: Triple-Layer-Modell mit "inner sphere"- (CC = complex coordination) und "outer sphere"-Komplexierung (IP = ion pair), Sorptionsebenen, elektrostatistischen Potentialen ($\psi_0, \psi_\beta, \psi_\delta$), elektrostatistischen Ladung an der Oxidoberfläche, in der β -Ebene und der diffusen Schicht ($\sigma_0, \sigma_\beta, \sigma_\delta$) und Kapazitäten (C_1, C_2) (nach Hayes, 1987)

Stern-Grahame-Modell der diffusen, elektrischen Doppelschicht (Grahame, 1947). Die Abbildung 15 zeigt mögliche Oberflächenverbindungen und die elektrostatistischen Potentiale in Abhängigkeit vom Abstand von der Feststoffoberfläche.

Nur Wasserstoffionen und Hydroxylionen werden direkt an der Oberfläche (α -Ebene in Abb. 15) sorbiert und bilden "inner sphere"-Komplexe. Elektrolyt-Ionen und Metallverbindungen werden als "outer sphere"-Komplexe an der β -Ebene gebunden. Das Triple-Layer-Modell kann auf alle wässrigen Lösungen angewendet werden. Viele Computerprogramme benutzen jedoch eine eingeschränkte Version, die nur auf einfache, symmetrische Elektrolyte anwendbar ist.

Die Gleichungen für die Ionenbildung an der Oberfläche und die Elektrolytbindung lauten wie folgt:



$$\log \beta^+ = \frac{\{\text{S-OH}_2^+\}}{\{\text{S-OH}\} a_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right)} \quad (2.10)$$



$$\log \beta^- = \frac{\{\text{S-O}^-\} a_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right)}{\{\text{S-OH}\}} \quad (2.12)$$



$$\log \beta^{\text{an}} = \frac{\{\text{S-OH}_2^+ \text{-X}^-\}}{\{\text{S-OH}\} a_{\text{H}^+} a_{\text{X}^-} \exp\left(\frac{e\psi_\beta - e\psi_0}{kT}\right)} \quad (2.14)$$



$$\log \beta^{\text{cat}} = \frac{\{S-O^- - M^+\} a_{H^+} \exp\left(\frac{e\psi_\beta - e\psi_0}{kT}\right)}{\{S-OH\} a_{M^+}} \quad (2.16)$$

T, e und k sind die absolute Temperatur, die Elementarladung des Elektrons bzw. die Boltzmann Konstante; S-OH bedeutet eine Sorptionsstelle an der Oberfläche; H_s^+ , M_s^+ und X_s^- bezeichnen Wasserstoffionen und Elektrolytkationen und -anionen in der β -Ebene der Oberfläche, a die Aktivitäten der Ionen; β^+ , β^- , β^{an} und β^{cat} sind Gleichgewichtskonstanten (nicht zu verwechseln mit der β -Ebene); die exponentiellen Glieder beziehen die Konzentrationen von H_s^+ , M_s^+ und X_s^- an den betreffenden Sorptionsebenen auf ihre Konzentrationen in der Lösung (Kent et al., 1986).

Die Ladungsbilanzen an der Oberfläche σ_0 und der β -Ebene σ_β berechnen sich wie folgt (σ in $\mu\text{C cm}^{-2}$):

$$\sigma_0 = B(\{S-OH_2^+\} + \{S-OH_2^+ - X^-\} - \{S-O^-\} - \{S-O^- - M^+\}) \quad (2.17)$$

$$\sigma_\beta = B(\{S-O^- - M^+\} - \{S-OH_2^+ - X^-\}) \quad (2.18)$$

$$\text{wobei: } B = \frac{10^6 F}{A} \quad (2.19)$$

F ist die Faraday Konstante; A das Verhältnis Feststoffoberfläche/Volumen der Lösung in $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$; B ist der Umwandlungsfaktor von der Konzentration in Mol L^{-1} zur Ladungsdichte in $\mu\text{C cm}^{-2}$. Die Elektroneutralitätsbedingung fordert, daß:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (2.20)$$

wobei σ_d die elektrostatische Ladung der diffusen Schicht ist, die sich nach der Gleichung von Gouy-Chapman für symmetrische Elektrolyte wie folgt berechnet:

$$\sigma_d [\mu\text{C cm}^{-2}] = -11.74 c^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\psi_d}{2kT}\right) \quad (2.21)$$

c und z sind die Konzentration bzw. Ladung (ohne Vorzeichen) der symmetrischen Elektrolytlösung. Die Beziehungen zwischen Ladung und Potential im kompakten Bereich der elektrischen Doppelschicht ergeben sich daraus, daß die Sorptionsebenen wie die parallelen Platten zweier in Reihe geschalteter Kondensatoren behandelt werden, mit:

$$\Psi_o - \Psi_B = \frac{\sigma_o}{C_1} \quad (2.22)$$

$$\Psi_B - \Psi_d = \frac{\sigma_d}{C_2} \quad (2.23)$$

Darin bedeuten C_1 und C_2 die integralen Kapazitäten der betreffenden Regionen innerhalb der Doppelschicht. Für C_2 wird gewöhnlich ein Wert von $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ eingesetzt (James & Parks, 1982); C_1 wird als "fitting"-Parameter verwendet. Die Gesamtzahl der Oberflächenplätze, die experimentell bestimmt wird, ergibt sich wie folgt:

$$N_s = B(\{S-OH_2^+\} + \{S-OH\} + \{S-O^-\} + \{S-OH_2^+-X^-\} + \{S-O^--M^+\}) \quad (2.24)$$

Sind die Werte für die Parameter N_s , C_1 , C_2 und $\log \beta_1$ bestimmt, dann lassen sich diese Gleichungen lösen. Auf die Bestimmung der Parameter soll nicht näher eingegangen werden. Sie werden bei Kent et al. (1986) und Hayes (1987) ausführlich beschrieben und diskutiert.

In der Originalversion dieses Triple-Layer-Modells (Davis & Leckie, 1978) werden Schwermetallkationen und -anionen wie Ionen-Paare behandelt, wobei davon ausgegangen wurde, daß ein Metallion in der β -Ebene, d.h. als "outer sphere"-Komplex sorbiert wird. Es gilt dann z.B. für ein zweiwertiges Metallkation:



$$\beta^{Me} = \frac{\{S-O^--Me^{2+}\} a_H^+}{\{S-OH\} a_{Me}^{2+}} \quad (2.26)$$

Die Ladungsbilanzen in der o- bzw. β -Ebene berechnen sich dann wie folgt:

$$\sigma_o = B(\{S-OH_2^+\} + \{S-OH_2^+-X^-\} - \{S-O^-\} - \{S-O^--M^+\} - \{S-O^--Me^{2+}\}) \quad (2.27)$$

$$\sigma_B = B(\{S-O^--M^+\} + 2\{S-O^--Me^{2+}\} - \{S-OH_2^+-X^-\}) \quad (2.28)$$

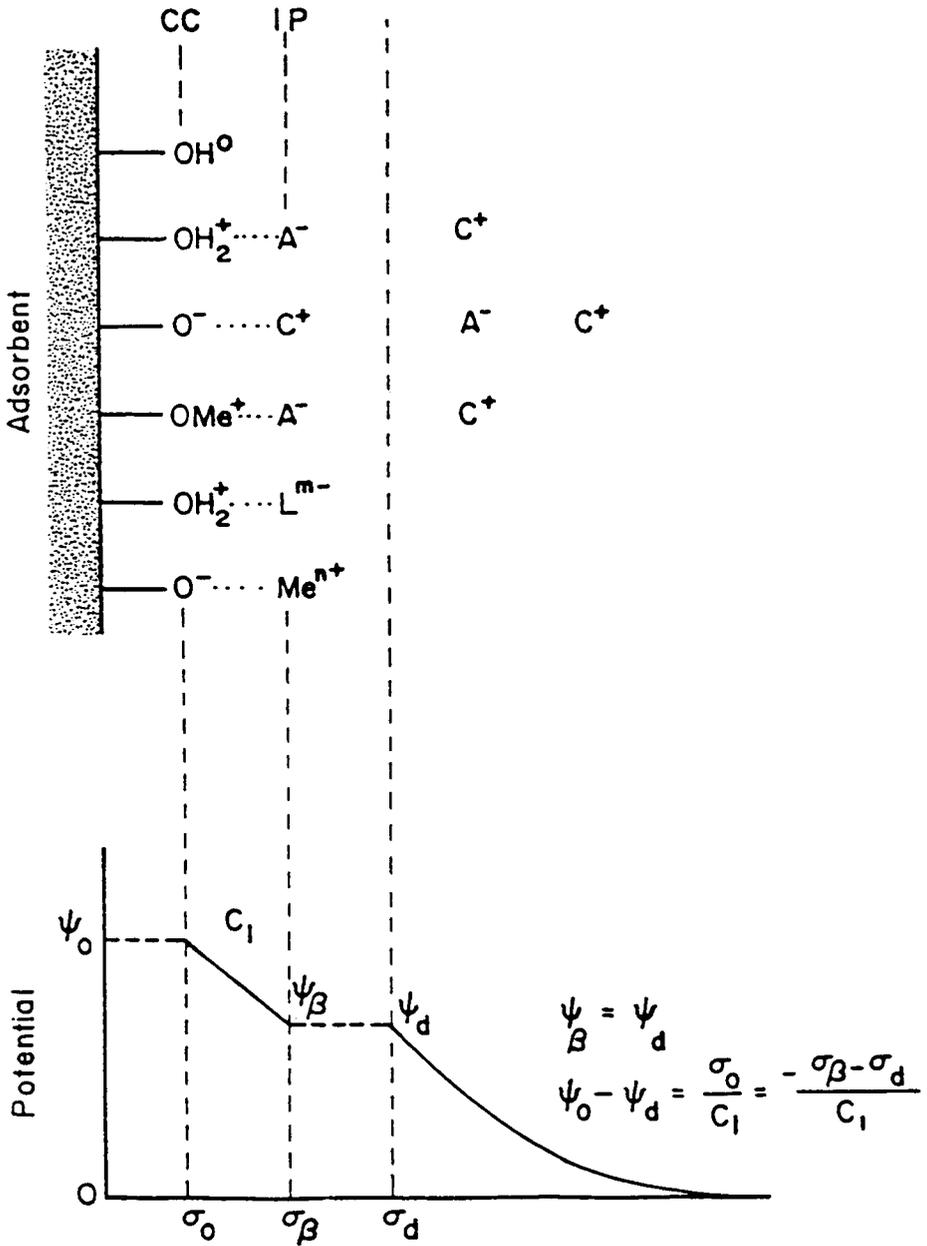


Abbildung 16: Erweitertes Triple-Layer-Modell nach Hayes (1987)

Eine Alternative zu dieser Betrachtungsweise ist die Erweiterung des Triple-Layer-Modells nach Hayes (1987), das die Möglichkeit der Sorption von Metallionen in der o-Ebene, d.h. als "inner sphere"-Komplexe einschließt. Abbildung 16 zeigt die Modellvorstellungen.



Dadurch ergibt sich für die elektrostatische Ladung an der Oberfläche:

$$\sigma_o = \sigma_H + \sigma_{\text{Me}} \quad (2.30)$$

wobei σ_H und σ_{Me} den Beitrag der protonierten bzw. deprotonierten und mit Metallionen besetzten Oberflächensorptionsplätze wiedergeben. Dies führt zu:

$$\sigma_o = B(\{\text{S-OH}_2^+\} + \{\text{S-OH}_2^+ \cdot \text{X}^-\} + \{\text{S-OMe}^+\} - \{\text{S-O}^-\} - \{\text{S-O}^- \cdot \text{M}^+\}) \quad (2.31)$$

$$\sigma_\beta = B(\{\text{S-O}^- \cdot \text{M}^+\} - \{\text{S-OH}_2^+ \cdot \text{X}^-\}) \quad \text{mit:} \quad (2.32)$$

$$\sigma_{\text{Me}} = B(\{\text{SOMe}^+\}) \quad (2.33)$$

Nach dieser Betrachtungsweise ist es möglich, das Sorptionsverhalten von Schwermetallionen an einer Oxid/Wasser-Grenzschicht sowohl als "inner sphere"- als auch als "outer sphere"-Komplexierung zu behandeln.

Mit Hilfe solcher Modelle lassen sich die Sorptionsreaktionen und die Bildung von Oberflächenkomplexen an Oxiden beschreiben. Sie haben sich für das grundlegende Verständnis der physiko-chemischen Wechselwirkungen zwischen Metallen und Partikeloberflächen als sehr nützlich erwiesen (Honeyman & Santschi, 1988). Trotz der unbestreitbaren Vorteile der Oberflächenkomplexierungsmodelle können einige Phänomene und Effekte, wie die oben erwähnten Unterschiede in den Bindungsintensitäten mit wachsender Belegung der Oberfläche, Einfluß der Partikelkonzentration, Sorptionsreaktionen an anderen, natürlichen Feststoffkomponenten, unterschiedliche Sorptionskinetik für verschiedene Metallspezies sowie Konkurrenzreaktionen der Adsorbenten mit solchen deterministischen Modellen bisher noch nicht beschrieben werden. Es sind deshalb in Zukunft detaillierte Kenntnisse und Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Grenzschichten an natürlichen Partikeloberflächen, der Korngrößenverteilung einschließlich kolloidaler Bestandteile, der physikalischen Wechselwirkungen der Partikel untereinander (Agglomeration, Zusammensetzung der Aggregate) und insbesondere der Rolle von Organismen und anderen organischen Substanzen erforderlich.

2.2.3.2. KONKURRENZREAKTIONEN

Die Konkurrenz um Sorptionsplätze und Liganden bestimmt das Bild des realen Geschehens in der Natur. Im Hinblick auf den Wettbewerb der gelösten Liganden können zwei Situationen unterschieden werden:

1. Der komplexierende Ligand (z.B. Chlorid) wird nicht an die Feststoffkomponenten sorbiert und steht deshalb mit der Oberfläche in Konkurrenz um eine Koordination mit bestimmten Metallionen. Eine höhere Ligandenkonzentration bewirkt deshalb eine Abnahme der Metallsorption, wie das Beispiel der Zunahme der Chloridkonzentration in Ästuargebieten zeigt (Abb. 17). Gleichzeitig erhöht jedoch die zunehmende Konzentration an Feststoffen die Metallsorption, da hiermit das Angebot an Sorptionsplätzen steigt (z.B. in Trübungszone).

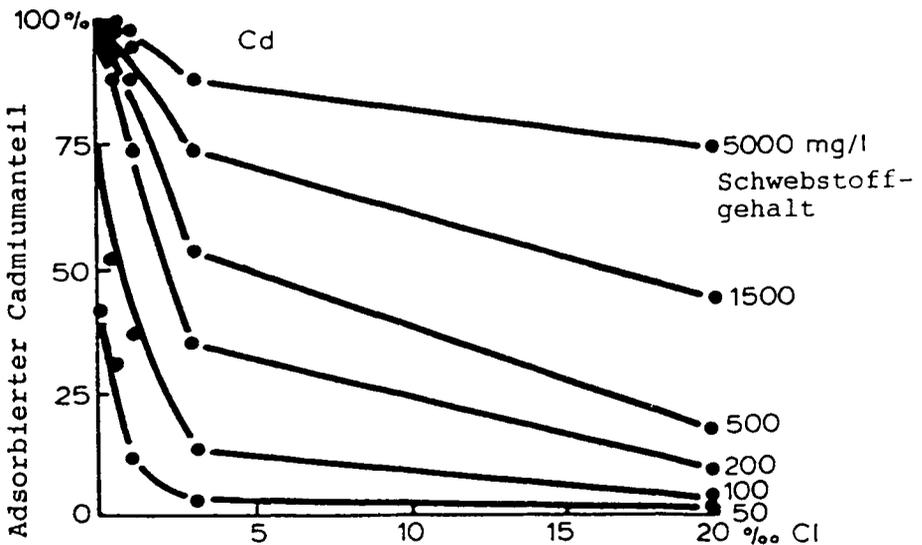


Abbildung 17: Einfluß der Chloridkonzentration (in ‰) und des Schwebstoffgehaltes auf die Sorption von Cadmium an Rheinschwebstoffen (nach Salomons, 1980). $C_{Cd} = 5 \mu\text{g L}^{-1}$

2. Der komplexierende Ligand wird an der Feststoffoberfläche sorbiert. Wenn dies der Fall ist, kann die Sorption von Schwermetallen an die Feststoffphasen stark erhöht sein. Sichere Hinweise auf diese Effekte geben die Untersuchungen mit synthetischen Komplexbildnern wie EDTA (Davis & Leckie, 1978) und NTA (Elliot

und Huang, 1979). Auf diesem Wege bestimmt die gelöste Spezies die Bindungsform des Metalls an den Feststoffen, hierbei sind jedoch die pH-Bedingungen entscheidend. Wie die Abbildung 18 zeigt, findet bei niedrigen pH-Werten eine verstärkte Sorption von Metallkomplexen und Liganden sowie eine verstärkte Desorption von Metallionen statt; bei höheren pH-Werten sind die Sorptions-/Desorptionsprozesse entgegengesetzt.

Außer dem Wettbewerb zwischen Oberflächen und gelösten Liganden konkurrieren auch die verschiedenen Feststoffkomponenten um die Komplexierung von Schwermetallen. Nach Oakley et al. (1981), die in Modellsystemen die Konkurrenz zwischen einem Tonmineral (Bentonit), Manganoxidhydrat und Huminsäuren untersuchten, stellt die Tonfraktion das wichtigste Sorptionssubstrat für Cadmium und Kupfer in dem benutzten System dar. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ansichten von Jenne (1976), nach dem die Tonminerale vor allem als Träger anzusehen sind, auf

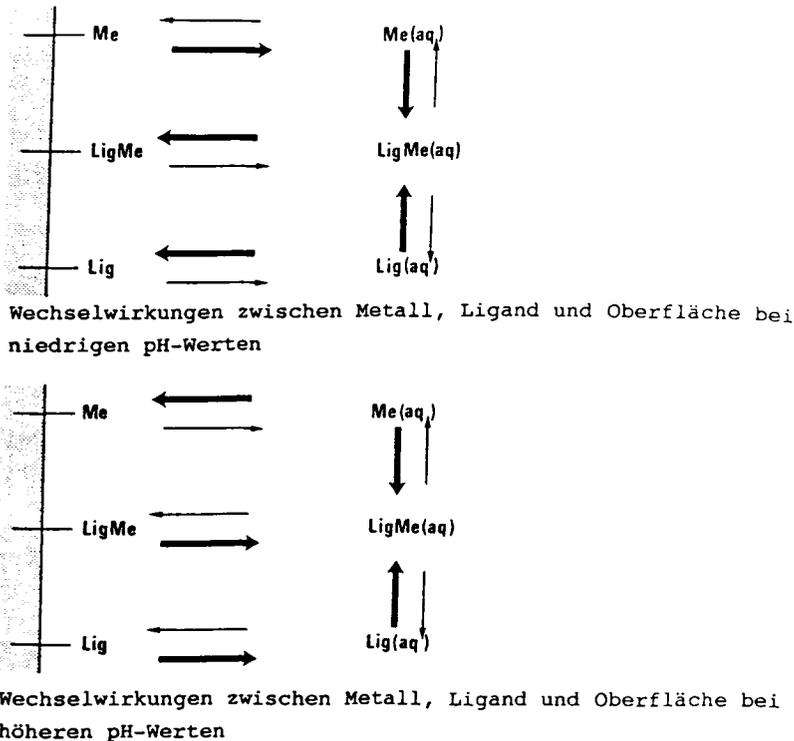


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen Metallionen, Liganden und Feststoffoberflächen in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach Benjamin et al., 1982)

denen die sorptionsaktiven Komponenten, z.B. Eisen-/Manganoxidhydrate, organische Substanzen, Phosphatminerale, Carbonatminerale, abgelagert werden. Ein Hinweis auf diese Effekte geben auch die Metalluntersuchungen an einzelnen Fraktionen des Korngrößenspektrums (Wilber & Hunter, 1979; Förstner & Patchineelam, 1980). Die Abnahme der Schwermetallkonzentrationen müßten im Bereich von 10 - 1.000 μm viel deutlicher ausgeprägt sein, wenn nicht die Coatings von sorptionsaktiven Substanzen die geringen Metallgehalte in den Quarz- und Feldspatanteilen in diesem Korngrößensbereich überlagern würden.

Bei Untersuchungen der Sorptionsvorgänge an natürlichen Gewässersedimenten, hat sich gezeigt, daß diese Prozesse nur teilweise reversibel sind. In der Abbildung 19 sind Ergebnisse von Sorptionsexperimenten an einer Sedimentprobe aus der Bucht von San Francisco wiedergegeben, die beträchtliche Unterschiede in der Desorption von Cadmium und Blei zeigen (Lion et al., 1982).

Während die pH-abhängige Sorptionskurve von Cadmium über einen Zeitraum von wenigen Tagen wieder nahezu in ihre Ausgangslage zurückgeführt werden kann, lassen sich die bei steigenden pH-Werten sorbierten Bleianteile nach Absenkung des pH-Wertes nur zu einem geringen Teil wieder freisetzen. Beispielsweise ist Blei bei pH 7 vollständig hydrolysiert, während Cadmium bei diesem pH-Wert als hydratisiertes Kation vorliegt. In dieser Form dürfte Cadmium an den Sedimentpartikeln als relativ schwacher "outer sphere"-Komplex gebunden sein. Bei Blei handelt es sich dagegen um eine hydrolytische Adsorption, die eine feste chemische Bindung mit der Oberfläche ("inner sphere"-Komplex) zur Folge hat, so daß bei einer pH-Senkung nur wenig desorbiert wird.

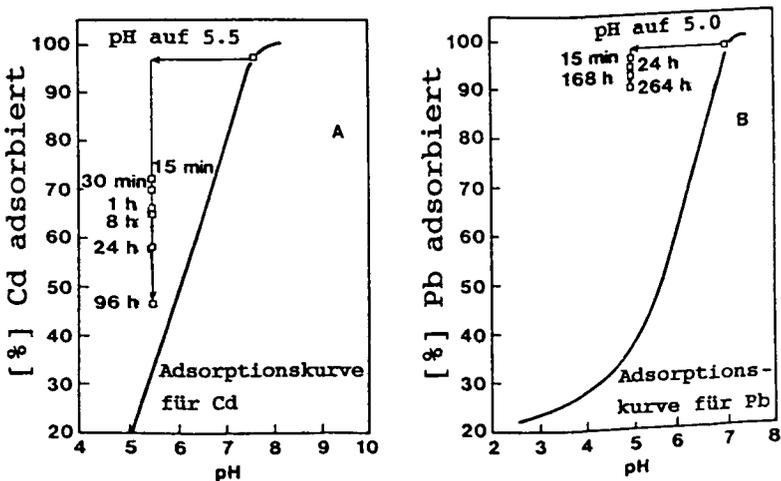


Abbildung 19: Reversibilität der Sorption von Cadmium und Blei an einer Küstensedimentprobe (nach Lion et al., 1982)

Einen ähnlichen Effekt zeigen die Daten, die in der Tabelle 21 wiedergegeben sind (Salomons, 1980). Sedimentproben wurden mit cadmium- und zinkhaltigen Lösungen über 1, 3, 8, 24 und 60 Tage in Kontakt gehalten und anschließend mit einer dreiprozentigen Kochsalzlösung behandelt. Die diagenetische Verstärkung der Metallbindung ist über den gesamten Versuchszeitraum signifikant und dürfte bei längerer Kontaktzeit weiter fortschreiten.

Tabelle 21: Diagenetische Veränderung der Metallbindung an Sedimenten: nicht desorbierbare Cadmium- und Zinkanteile nach NaCl-Behandlung (nach Salomons, 1980)

Sorptionszeit [d]		1	3	8	24	60
Cadmium	[%]	24	30	33	37	40
Zink	[%]	60	67	70	74	88

Über den Effekt des diagenetischen Alters für die Festlegung sorbierter Metalle ist bislang relativ wenig bekannt. Die Alterung der Verbindung besteht im wesentlichen in einer Kondensation von Hydroxiden, Rekristallisation der Mineralstruktur und in einem Eindringen der Metallverbindung in innere Gitterpositionen dieser Strukturen. Diese Effekte führen zu einer stärkeren Einbindung und Fixierung der Metallverbindung an den Feststoffphasen und setzen unmittelbar nach Kontakt mit der Lösungsphase ein. Während die Mechanismen bei Tonmineralien häufig mit einer Diffusion in die Zwischenschichten erklärt wurden, gibt es inzwischen Hinweise, daß auch an Eisenoxiden durch eine Verlagerung stabilere Positionen erreicht werden können (Gerth & Brümmer, 1983).

Die Sorptionsmechanismen und -eigenschaften verschiedener Bodenkomponten wurden von mehreren Autoren untersucht (Brümmer et al., 1983; Chubin & Street, 1981; McKenzie, 1980; McLaren et al., 1983). Die Abbildung 20 zeigt als Beispiel die Adsorption von Zink an verschiedenen Modellsbstanzten in einem carbonatgepufferten System (Brümmer et al., 1983). Die untere Kurve zeigt die Adsorption von Zink an reinem Calciumcarbonat. Bis zu einer Lösungskonzentration von ca. 10^{-2} $\mu\text{mol L}^{-1}$ Zink im Sorptionsgleichgewicht läßt sich die Reaktion mit einer Adsorptionsisotherme beschreiben. Dann folgt ein beinahe vertikaler Anstieg der Verteilungskurve, der die Fällung von Zinkcarbonat anzeigt. Wird Calciumcarbonat mit 1% Manganoxid (Birnessit) gemischt, dann verlagert sich die Verteilungskurve nach oben; die Zinkkonzentration an der Feststoffphase ist um etwa das hundertfache erhöht (obere Kurve) und Zinkcarbonat wird erst ab einem Zinkgehalt von $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ Feststoff ausgefällt.

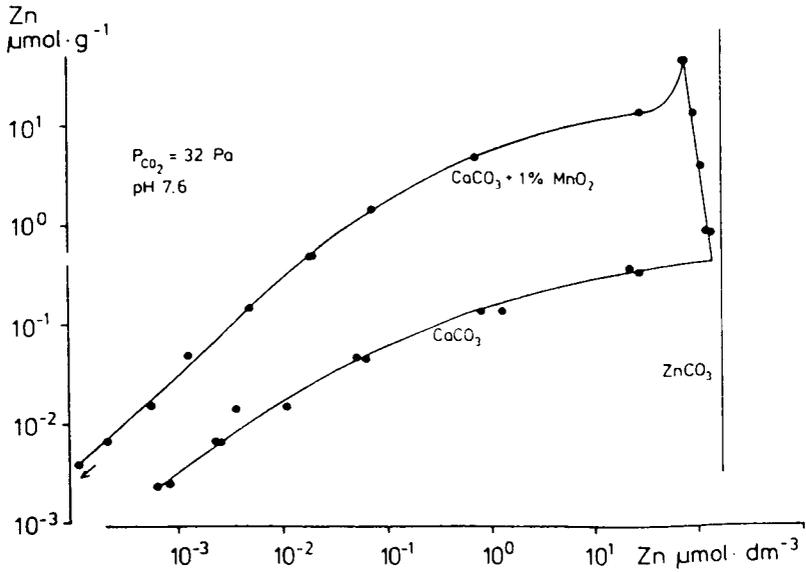


Abbildung 20: Sorption von Zink an reinem Calcit und einer Mischung von Calcit mit MnO_2 (1%). Fällung von Zinkcarbonat bei einer Lösungskonzentration von ca. $10^{-2} \mu\text{mol} \text{L}^{-1}$ (vertikale Linie) (nach Brümmer, 1986)

Bei einer Zumischung von 10% amorphen Eisenoxid oder Huminsäure in diesem Calciumcarbonatsystem findet keine Zinkcarbonat-Fällung statt. Ähnliche Ergebnisse zeigt amorphes Aluminiumoxid, und die Zugabe von Tonmineralien (Bentonit) erhöht ebenfalls beträchtlich die Sorption von Zink. Diese Ergebnisse zeigen an, daß in Gegenwart von Bodenkomponenten mit sorptionsreaktiven Oberflächen ein sehr hoher Eintrag von Zink in den Boden notwendig wäre, um die Bildung von Zinkcarbonat zu ermöglichen, was unter den normalen Gegebenheiten nicht der Fall ist.

Tabelle 22 zeigt die Sorptionskapazitäten für Zink an verschiedenen Bodenkomponenten in durch Calciumcarbonat gepufferten Systemen im Vergleich zur Kationenaustauschkapazität (CEC) dieser Substanzen. Die hohen Sorptionskapazitäten für Zink von Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden zeigen die Bedeutung dieser Mechanismen für die Verteilung von Zink und anderen Schwermetallen bei neutralen bis leicht alkalischen pH-Werten.

Die Daten in Tabelle 22 zeigen auch, daß die Sorptionskapazität von Zink an Bentonit und Huminsäure nur das 0.1- bzw. 0.5-fache der Kationenaustauschkapazitäten dieser Substanzen beträgt, aber das 6.7- bzw. 26.7-fache der von Oxiden. Diese hohen Werte bei Oxiden sind ein deutliches Zeichen für eine spezifische Oberflächensorption ("inner sphere"-Komplexe) an Hydroxylgruppen, die für normale Kationenauschreaktionen nicht zur Verfügung stehen.

Tabelle 22: Kationenaustauschkapazität (CEC) und Sorptionskapazität für Zink an verschiedenen Substanzen in durch Calciumcarbonat gepufferten Systemen (nach Brümmer et al., 1983)

Substanzen	CEC bei pH 7.6	Zn-Sorpt.kap.	b/a
	$[\mu\text{mol M}^{2+} \text{ g}^{-1}]$ (a)	$[\mu\text{mol Zn g}^{-1}]$ (b)	
CaCO ₃	-	0.44	-
Bentonit	450	44	0.10
Huminsäure	1700	842	0.50
am. Fe-oxid	160	1190	7.4
am. Al-oxid	50	1310	26.2
MnO ₂	230	1540	6.7

CEC-Messungen mit Ba²⁺

2.2.3.3. SORPTION AN ORGANISCHEN OBERFLÄCHEN

Die Untersuchung von Sorptionsprozessen an organischen Feststoffkomponenten ist schwieriger als für anorganische Substrate, da solche Substanzen meist nur schlecht definierbar sind. Insbesondere die Huminstoffe vermögen eine große Menge an Metallen zu binden. Bei einer Gesamtbindungskapazität von 200-600 mval/100 g Humussubstanz sind nach einer Schätzung von Rashid (1971) etwa ein Drittel der verfügbaren Positionen austauschbar, zwei Drittel dienen jedoch einer (nicht austauschbaren) Metallkomplexierung. Besonders ausgeprägt ist die Chelatbildung bei den gelösten Fulvinsäuren, die zwei- bis sechsmal mehr Metallionen komplexieren können als die durch Ansäuern koagulierbaren Huminsäuren mit Molekulargewichten größer als 700 Dalton. Bei Versuchen zur konkurrierender Sorption gleich konzentrierter Metallösungen an Huminstoffen (Rashid, 1974) wurde Kupfer bevorzugt gebunden (53%), gefolgt von Zink (21%), Nickel (14%), Kobalt (8%) und Mangan (4%).

Die Tabelle 23 zeigt die Sorption verschiedener Schwermetalle in Abhängigkeit von Huminsäuregehalt und pH-Wert.

Tabelle 23: Einfluß des pH-Wertes und der Substratmenge auf die Sorption von Schwermetallen an Huminsäure (HA) (nach Gamble, 1986)

Metall	pH								
	2.4			3.7		4.7	5.8	5.8	
	HA (mg)								
	1000	500	200	500	200	250	250	0	
	% Sorption								
Hg	80	88	99	98	98	100	98	24 ^b	
Fc	88	87	81	96	96	100	100	88 ^b	
Pb	65	33	19	96	80	97	98	24 ^b	
Cu	66	31	12	91	59	95	97	52 ^b	
Al	59	29	7	98	86	100	100	38 ^b	
Ni	14	7	5	41	6	29	61	0	
Cr	10	4	0	83	70	100	100	53 ^b	
Cd	8	3	0	43	7	41	77	0	
Zn	10	5	0	33	8	29	64	0	
Co	4	2	0	23	2	22	45	0	
Mn	5	2	0	14	3	13	36	2 ^b	

^a Jedes System enthielt $0.5 \cdot 10^{-4}$ Mol von jedem Metall

^b Hydroxidausfällung

Die Bindung von Schwermetallen an organischen Oberflächen läßt sich auf drei Faktoren zurückführen (Hart, 1982):

- auf Organismen wie Bakterien und Algen;
- auf die Zersetzung von pflanzlichem und tierischen Material oder auf die Koagulation von niedermolekularen, organischen Substanzen. Dieses Material besitzt dann relativ hohe Molekulargewichte und entsprechende Eigenschaften von Polyelektrolyten und Kolloiden;
- auf niedermolekulare, organische Substanzen, die an Tonminerale oder Oxidhydratoberflächen sorbiert werden und Coatings bilden (Bourg, 1981; Davis, 1980; Tipping, 1981)

Die letztgenannte Möglichkeit wird derzeit besonders intensiv diskutiert, wobei eine Reihe von kontroversen Ansichten bestehen. Typisch für niedermolekulare, organische Substanzen sind Fulvinsäuren, die Molekulargewichte zwischen 500 bis 2.000 Dalton und funktionelle Carboxyl-, Hydroxyl- und phenolische Hydroxylgruppen besitzen und die Fähigkeit haben, Schwermetalle zu binden (Baccini et al., 1982; Frimmel, 1981; Hart, 1981). Die Bindungscharakteristiken der Metalle an diesen

Substraten entsprechen denen von Salicyl- und Phthalsäuregruppen. Es gibt Hinweise, daß bereits ein molekularer Film aus organischen Verbindungen um die mineralischen Feststoffpartikel die ursprünglichen, anorganischen Sorptionseigenschaften vollständig maskieren (Loeb & Neihoff, 1977). Berechnungen der Gleichgewichtsbedingungen (Balistreri et al., 1981) und Messungen an natürlichen Schwebstoffen (Hunter & Liss, 1979) deuten darauf hin, daß für den offenen Ozean dieser Oberflächenfilm aus organischen Substanzen eine Anreicherung von Metallen bewirkt. In den Ästuarbereichen findet zwar eine intensive Koagulation von Eisen durch die organischen Substanzen statt (Sholkovitz, 1976; Sholkovitz et al., 1978) und in Laborexperimenten ist auch für Kupfer und Nickel in diesem Bereich eine Sorption an organische Komponenten gefunden worden (Sholkovitz, 1978; Sholkovitz & Copland, 1981), doch zeigen die neueren Untersuchungen von Hunter (1983), daß die Koagulation von Spurenmetallen wie Nickel und Kupfer kein allgemein gültiges Phänomen in Ästuarzonen ist. Im limnischen Bereich haben Untersuchungen von Baccini et al. (1982) nachgewiesen, daß dort die Anlagerung von organischen Substanzen auf Schwebstoffoberflächen mit einer Verringerung des Sorptionsvermögens für Schwermetalle einhergeht.

Generell können jedoch diese Vorgänge durch eine große Zahl von Faktoren beeinflusst werden, die zunächst kaum übersehbar sind. Versuche mit organischen Verbindungen unterschiedlicher chemischer Eigenschaften ergaben, je nach Ligand und Konzentration, eine Zu- oder Abnahme der Sorption von vier Radionuklidtracern an natürlichen Sedimentproben (Clayton et al., 1982). Untersuchungen von Suzuki et al. (1979) an Sedimenten aus verschmutzten Flüssen weisen auf einen dominierenden Einfluß der organischen Substanzen bei der Bindung von Cadmium hin. Nach diesen Daten läßt sich die Cadmium-Sorption über eine Gleichgewichtsreaktion beschreiben, die entscheidend durch den Gehalt an organischem Material bestimmt wird. Sorptionsexperimente an Flußsedimenten, deren organische Feststoffanteile durch eine Wasserstoffperoxid-Behandlung teilweise zerstört waren, zeigten eine wesentlich reduzierte Bindungskapazität für Kupfer, Zink, Cadmium und Blei (Tada & Suzuki, 1982).

Neben den Huminstoffen tragen lebende und tote Organismen mit ihren organischen Oberflächen zur Sorption von Schwermetallen bei. Die Anreicherung von Metallen an Algen ist nicht nur von der Art, Konzentration und Spezies des Metalles abhängig sondern auch von der Algenart (Sakaguchi et al., 1979). Der überwiegende Anteil der akkumulierten Schwermetalle wird durch die Zellwände der Algen gebunden. Diese unterscheiden sich beträchtlich in Struktur und chemischer Zusammensetzung; sie ändern sich auch während des Alterns, wobei insbesondere der Anteil an Kohlenhydraten zunimmt (Loos & Meindl, 1982).

Die adsorptive Bindung wird nicht nur durch die Zellwandzusammensetzung, sondern auch durch die Zugänglichkeit der bindenden Stellen und somit durch die Zellwandstruktur mitbestimmt; diese Zugänglichkeit wird besonders für große Moleküle regulierend wirken. Die meisten Arbeiten zur Sorption von Metallen an Algen zeigen übereinstimmend, daß die Zellwand sich wie ein Kationenaustauscher verhält (Stary

et al., 1983). Dabei ist die Akkumulation proportional der zur Verfügung stehenden Oberfläche (Christlieb & Weber, 1980). Theoretisch können alle Übergänge von elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Kationen und negativ geladenen organischen Gruppen bis zur koordinativen Bindung im Chelatkomplex auftreten.

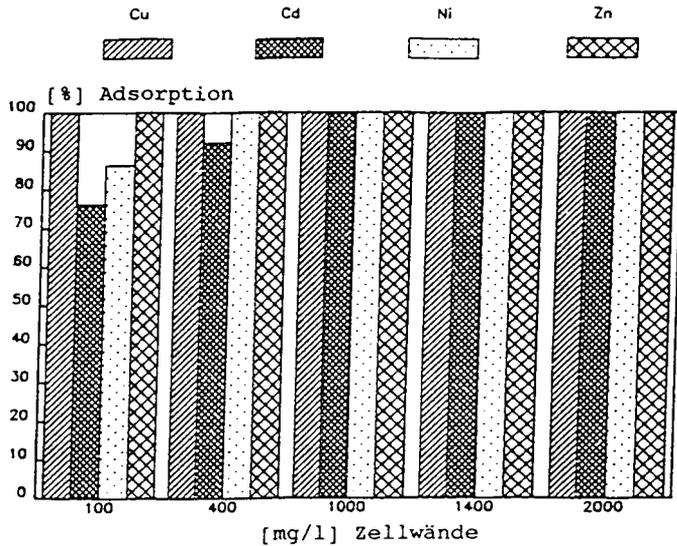
Eine Charakterisierung der Bindungsplätze wurde bislang nur ansatzweise vorgenommen. In Analogie zu den Adsorptionsisothermen an Zellulosepräparaten nahmen Geisweid & Urbach (1983) eine Bindung von Cadmium(II) mit den Carboxylgruppen an der Algenoberfläche an. Aus thermodynamischen Daten ermittelten van Cutsem & Gillet (1981) zwei Hauptgruppen von Austauschstellen mit unterschiedlichen Bindungsintensitäten: die erste schließt Aminogruppen der Proteine ein, die zweite enthält vor allem Carboxylgruppen. Eine Chelatbindung kann nur bei Erfüllung strenger sterischer Bedingungen und einer optimalen Anordnung mehrerer funktioneller Gruppen stattfinden (Christ et al., 1981). Es können Amino-, Imino-, Oxo-, Hydroxyl- und Phenolgruppen kombiniert werden, so daß die Möglichkeit für koordinative Bindungen wesentlich von der Höhe des Proteinanteils beeinflusst wird. Dieser Proteinanteil wurde für die Zellwände der Alge *Scenedesmus obliquus* bei ca. 30% ermittelt (Burczyk, 1973). Ein Ionenaustausch dagegen, bei dem pro Äquivalent sorbiertes Metall ein Äquivalent Wasserstoffionen abgegeben wird, findet nur an Carboxyl- und Mercaptogruppen statt.

Verglichen mit oxidischen und hydroxidischen Sorbenten zeigen die organischen Feststoffe ein breites Spektrum an Sorptionsplätzen unterschiedlicher Bindungsenergien, erkennbar an dem größeren pH-Bereich für die Schwermetallsorption (Nelson et al., 1981). Prinzipiell scheinen jedoch die gleichen Mechanismen der Metallbindung wirksam zu sein. Die Abbildung 21 zeigt die Adsorption und Desorption von Schwermetallen an Zellwänden der Alge *Scenedesmus quadricauda* in Abhängigkeit von der Zellwandkonzentration in der Suspension (Förstner et al., 1983; 1984b; 1985a). Bei den Adsorptionsvorgängen (Abb. 21 oben) wurden lediglich für Cadmium und Nickel Unterschiede beobachtet. Bei niedrigen Zellwandkonzentrationen (100 mg L^{-1}) wurden nur 75% des Cadmium- und 85% des Nickelgehaltes der Lösung adsorbiert; bei höheren Zellwandanteilen ($> 500 \text{ mg L}^{-1}$) wurden alle untersuchten Metalle zu 100% adsorbiert.

Stark ausgeprägt ist der Einfluß der Zellwandkonzentration bei den Desorptionsprozessen, bei denen die metalldotierten Algenzellwände mit Elbewasser bei pH 5 behandelt wurden (Abb. 21 unten). Kupfer wird überhaupt nicht mehr desorbiert, auch nicht bei niedrigen Zellwandkonzentrationen. Zink, Nickel und Cadmium werden unterschiedlich desorbiert. Mit steigenden Zellwandkonzentrationen im Adsorptionsversuch nimmt die Desorbierbarkeit von Zink besonders rasch ab (bereits bei 400 mg L^{-1} Zellwände nicht mehr desorbierbar), während Cadmium auch bei hohen Zellwandgehalten (bis 2.000 mg L^{-1}) noch freigesetzt wird.

Dieser Versuch zeigt, daß, wie bei den Experimenten mit Eisenoxidhydrat (Benjamin & Leckie, 1981) und weniger stark ausgeprägt mit Belebtschlammfeststoffen (Fristoe & Nelson, 1983), die vorhandenen Hochenergiesorptionsplätze für die Bindungs-

ADSORPTION AN ALGENZELLWÄNDEN



DESORPTION VON ALGENZELLWÄNDEN

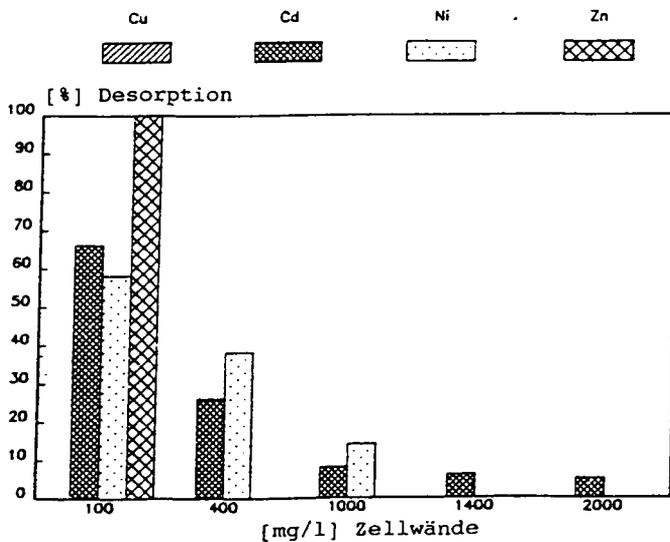


Abbildung 21: Adsorption und Desorption von Schwermetallen an Zellwänden der Alge *Scenedesmus quadricauda* in Abhängigkeit von der Zellwandkonzentration. Die Desorptionsversuche wurden mit Elbewasser bei pH 5 durchgeführt (nach Förstner et al., 1985a).

intensität der Metalle entscheidend sind. Der Befund an einem definierten organischen Substrat gibt einen weiteren Hinweis auf die Bedeutung der Feststoffkonzentration für die Bindung von Schwermetallen in den "verdünnten" Systemen der Oberflächengewässer und unterstützt die These, daß die Bindungsintensität von Metallen an festen Substraten keine Einzelgröße darstellt, sondern durch das Verhältnis von Lösungskonzentration zur Feststoffmenge beeinflusst wird.

2.3. UMWANDLUNGS- UND MOBILISATIONSPROZESSE

Schwermetalle können aus kontaminierten Feststoffen wieder freigesetzt werden. Die Prozesse, welche die Löslichkeit und Mobilität feststoffgebundener Metalle erhöhen, verstärken im allgemeinen auch deren biologische Verfügbarkeit und Giftigkeit. Als Faktoren einer für die aquatischen und terrestrischen Ökosysteme wie für die Trinkwassergewinnung gleichermaßen schädlichen Remobilisierung von Metallen aus kontaminierten Schwebstoffen, Sedimenten, Böden oder Abfallstoffen kommen die folgenden Ursachen in Frage:

- Erhöhte Salzkonzentrationen, bei denen vor allem die Kationen in Konkurrenz zu den an den Feststoffen sorbierten Metallionen treten können; außerdem können sich z.B. lösliche Chlorokomplexe mit einigen Metallen bilden.
- Eine Senkung der pH-Werte, die zu einer Auflösung von Carbonaten und Hydroxiden führt; daneben aber auch durch die Konkurrenz von Wasserstoffionen eine verstärkte Desorption von Metallkationen bewirkt.
- Die Veränderung der Redoxverhältnisse, die einen großen Einfluß auf die Bindungsstabilität der Metalle an den Feststoffen sowie auf die chemische Form in Porenwässern besitzen.
- Der Eintrag natürlicher und synthetischer Komplexbildner, die mit partikulär gebundenen Schwermetallen wasserlösliche Komplexe bilden können.
- Mikrobielle Aktivität fördert die Freisetzung von Metallen durch die Bildung organischer Komplexverbindungen, durch eine Veränderung der E_H /pH-Bedingungen des Milieus und durch die Umsetzung von schwerlöslichen anorganischen Verbindungen in wasserlösliche organische Moleküle (z.B. Quecksilber-Alkylierung).

Im folgenden sollen die wichtigsten Milieuveränderungen näher betrachtet werden.

2.3.1. EINFLUSS DER IONENSTÄRKE

Die Wechselwirkung der Metalle untereinander beeinflusst die Bindung an Oberflächen durch zwei entgegengesetzte Effekte. Konkurrierende Ionen können unter elektrostatischen als auch chemischen Gesichtspunkten Metalle aus ihren Bindungen verdrängen und sorgen so für eine Freisetzung. Obwohl nach experimentellen Daten von Salomons & Mook (1980) solche Effekte bereits in salzbelasteten Binnengewässern zu erwarten sind, werden diese Veränderungen beim Eintritt von Flüssen in den marinen Bereich besonders ausgeprägt sein. Bei Chloridgehalten von 200 mg L^{-1} - z.B. im Niederrhein - war die normale Adsorptionsrate von Cadmium an Feststoffen um ca. 20% geringer, bei 1000 mg L^{-1} Chlorid - z.B. in der Weser - um fast 50% geringer als in unbelasteten Gewässern. Die Verringerung des Salzeintrags aus den Minen im Elsaß und in Thüringen könnte deshalb auch die Mobilität von Cadmium in diesen Gewässern reduzieren. Auch für Zink ist bei hohen Chloridgehalten die Adsorption an Feststoffen reduziert. Mit dem Anstieg der Salzgehalte auf ca. 35 Promille sind im allgemeinen Veränderungen der pH-Werte, der Schwebstoffzusammensetzung und der Schwebstoffkonzentrationen verbunden, letztere verursacht durch Flockungsprozesse, Aggregatbildung, Neubildung von partikulärer Substanz und durch Ausbildung von Trübungswolken im Grenzbereich der beiden Wasserkörper. Ergebnisse aus Laborexperimenten von Salomons & Mook (1980) zeigen, daß der steigende Chloridanteil die Adsorption von Cadmium an die Schwebstoffe und Sedimente hemmt (Abb. 22), doch ist dieser Effekt bei geringen Schwebstoffkonzentrationen wesentlich stärker ausgeprägt als bei höheren Feststoffgehalten, wie sie z.B. in Trübungswolken zu erwarten sind (vgl. Abb. 17 in Kap. 2.2.3.2.).

Die verringerte Sorption von Metallen unter dem Einfluß erhöhter Salzgehalte ist zunächst durch die Bildung von Chlorokomplexen bedingt, doch spielen auch andere

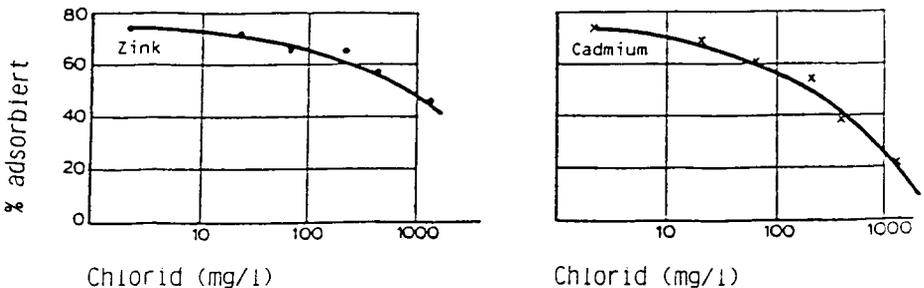


Abbildung 22: Sorption von Cadmium und Zink an suspendierte Sedimente aus dem IJsselmeer unter dem Einfluß unterschiedlicher Chloridgehalte (nach Salomons & Mook, 1980).

Faktoren, z.B. die Konkurrenz von Calcium- und Magnesiumionen um Sorptionsplätze, eine Rolle (Millward & Moore, 1982). Eine Abschätzung über die Wirksamkeit dieser Salinitätsveränderungen läßt sich in Tabelle 24 durch einen Vergleich der Stabilitätskonstanten der Hydroxo- und Chlorokomplexe für einzelne Elementbeispiele vornehmen (Förstner, 1984).

Von den Beispielen in der Tabelle 24 zeigen Silber und Cadmium die geringste Tendenz zur Hydrolyse, während beide Elemente relativ stabile Chlorokomplexe bilden. Das Verhalten von Quecksilber ist schwierig abzuschätzen. Bei einer hohen Stabilität des Methylquecksilberchlorid-Komplexes hängt die Mobilität wesentlich davon ab, welche konkurrierenden Phasen unter den betreffenden Umweltbedingungen gebildet werden. Diese Frage bedarf angesichts der besonders kritischen Stellung dieses Elements einer vordringlichen Aufklärung. Auf der anderen Seite scheint die Salinitäts-erhöhung die Mobilität von Blei und Kupfer wenig zu beeinflussen. Untersuchungen zum Verhalten von Hamburger Baggerschlick haben jedoch außer für Cadmium eine eindeutige Mobilisation von Kupfer und Zink in Brack- und Meerwasser gezeigt (Förstner et al., 1985c).

Tabelle 24: Stabilitätskonstanten für Chloro- und Hydroxodkomplexe (aus Smith & Martell, 1976). Ionenstärke = 0.0; $^*CH_3Hg^+$ = 0.1.

	$\log K_{Cl}$ (1)	$\log K_{OH}$ (2)	(1) - (2)
Silber	3.3	2.0	+ 1.3
Cadmium	2.0	3.9	- 1.9
Methylquecksilber	5.2*	9.2	- 4.0
Zink	0.5	5.0	- 4.5
Blei	1.6	6.3	- 4.7
Kupfer	0.4	6.3	- 5.8

2.3.2. EINFLUSS DES pH-WERTES

Den stärksten Einfluß auf die Mobilität von Schwermetallen haben Veränderungen des pH-Wertes. Je niedriger der pH-Wert, desto größer ist die Löslichkeit kationischer Metallverbindungen. Für die einzelnen Schwermetalle gibt es graduelle Unterschiede, die sich sowohl auf die Art der Feststoffbindung als auch im wesentlichen auf den Beginn der Hydrolyse zurückführen lassen (vgl. Kap. 2.2.3.). Wie Abbildung

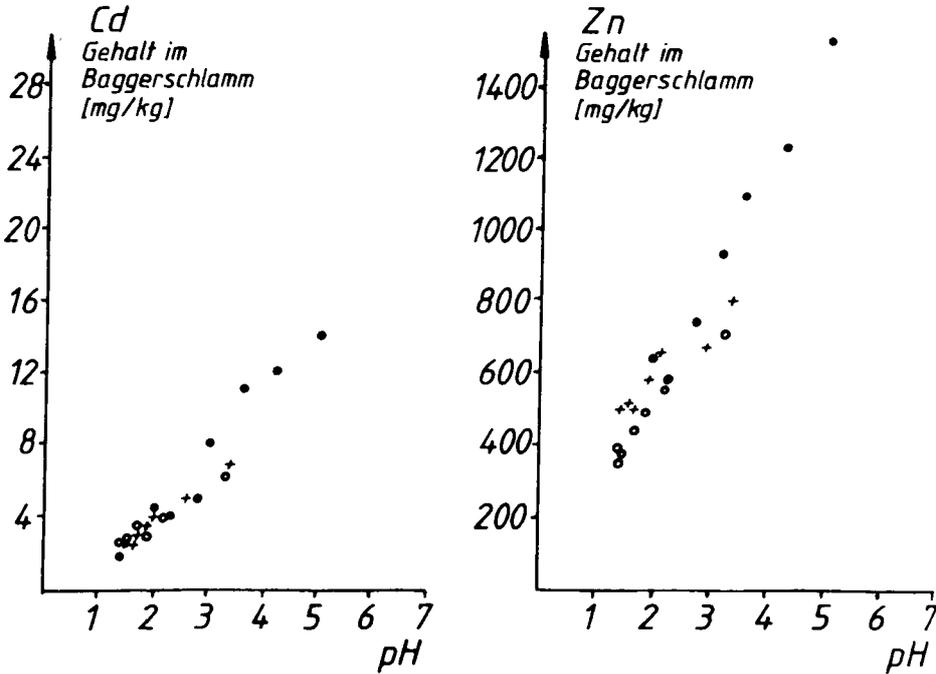
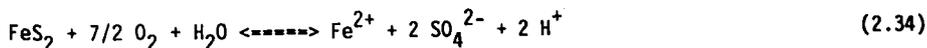


Abbildung 23: Schwermetallgehalte im Hamburger Hafenschlick in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach Calmano, 1984)

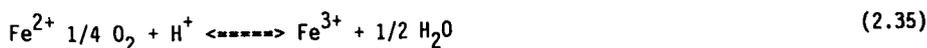
23 zeigt, erfolgt bereits bei einer geringen Absenkung des pH-Wertes unter den Neutralpunkt eine deutliche Freisetzung von Cadmium und Zink aus Baggerschlämmen des Hamburger Hafens.

Für andere Metalle, z.B. Kupfer, Blei oder Quecksilber, sind diese Effekte weniger ausgeprägt. Anionische Metallverbindungen zeigen eine größere Löslichkeit bei höheren pH-Werten. Diese pH-Abhängigkeiten kann man sich bei der Reinigung schwermetallkontaminierter Feststoffe zunutze machen (vgl. Kap. 4.3.2. u. 4.3.3.).

Die nachhaltigsten Auswirkungen auf die Freisetzung von Schwermetallen sind derzeit durch die großräumigen pH-Absenkungen in Gebieten mit geringer Pufferkapazität festzustellen. Neben den natürlichen Verwitterungsprozessen spielen Redoxveränderungen und der Eintrag saurer Niederschläge eine bedeutende Rolle. Wie die nachfolgenden Gleichungen zeigen, gehört die Oxidation pyritischer Eisenverbindungen zu den Verwitterungsreaktionen, bei denen Wasserstoffionen produziert werden (Stumm & Morgan, 1981). Solche Reaktionen finden z.B. bei der Trocknung anaerober Baggerschlämme auf Spülflächen, in Kohlehalden oder in Minenabfällen statt.



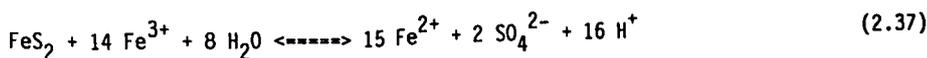
Bei der Oxidation von Eisensulfid zu Sulfat entsteht relativ gut lösliches Eisen(II), und Wasserstoffionen werden frei. Anschließend wird Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert,



welches dann unter Bildung von unlöslichem Eisen(III)hydroxid hydrolysiert, wobei weitere Wasserstoffionen freigesetzt werden:



Eisen(III) kann zusätzlich durch Pyrit reduziert werden,



wobei wieder Sulfid oxidiert und Wasserstoffionen frei werden. Das gebildete Eisen(II) kann wieder analog (2.35) zu Eisen(III) oxidiert werden.

Der Eintrag von Säure in das Material resultiert aus der Oxidation von Sulfid und der anschließenden Hydrolyse des gebildeten Eisen(III). Die Auflösung von einem Mol Eisenpyrit führt so zu der Freisetzung von vier Säureäquivalenten - zwei über die Oxidation von Sulfid und zwei über die Oxidation von Eisen(II).

Wie die Untersuchungen von Dickson (1980) an 16 Seen der schwedischen Küstenregion zeigten, besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen den gelösten Metallkonzentrationen und den pH-Werten (Abb. 24).

Die Herkunft der erhöhten Metallkonzentrationen läßt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen. Gelöste Metalle gelangen direkt mit den Niederschlägen in das Gewässer. Bei der Wechselwirkung mit den Böden und Gesteinen werden Metalle ausgelaugt und in die Gewässer verfrachtet. Schließlich können Metalle auch aus den Gewässersedimenten freigesetzt oder die Sorption an den Feststoffen herabgesetzt werden.

Untersuchungen an Sedimentkernen aus zwei Seen in Südnorwegen (Reuther et al., 1981) ergaben eine deutliche Metallfreisetzung für den Hovvatn-See (pH 4.4), wobei Zink, Kobalt und Nickel vor allem aus den leicht reduzierbaren Feststoffphasen mobilisiert wurden, während Cadmium bei verstärkter Versauerung aus organisch/sulfidischen Komponenten abgegeben wurde. Das Fehlen derartiger Effekte in dem benachbarten Langtjern-See, der einen pH-Wert von 4.95 aufwies, läßt die Vermutung zu, daß bereits eine geringe Anhebung des pH-Wertes um eine halbe Einheit, z.B. durch Zugabe von Kalk, einen nachhaltigen positiven Einfluß auf mäßig versauerte Gewässer ausüben kann.

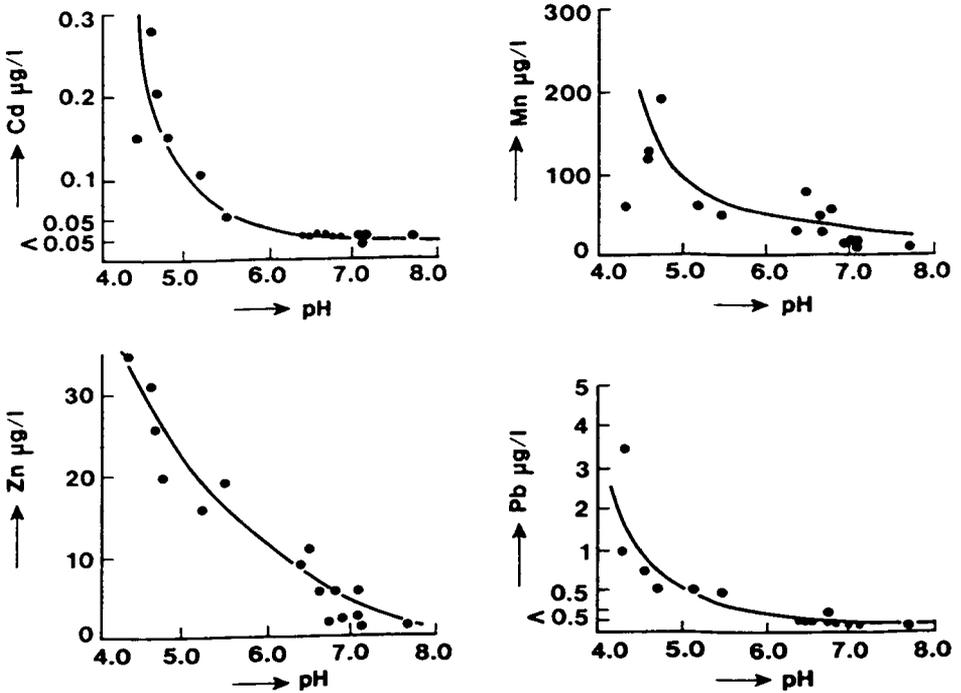


Abbildung 24: Abhängigkeit der gelösten Schwermetallgehalte (Cd, Mn, Zn, Pb) vom pH-Wert in schwedischen Seen (nach Dickson, 1980).

Für schwermetallkontaminierte Feststoffe gilt in der Regel, daß je höher die Metallgehalte, desto ausgeprägter sind die Freisetzungseffekte durch sinkende pH-Werte. Herms & Brümmer (1984) konnten diese deutliche Abhängigkeit für Zink und Cadmium in drei unterschiedlichen Böden nachweisen, von denen zwei stark mit Schwermetallen verunreinigt waren (Abb. 25).

Die gleichen Effekte traten auch für Kupfer und Blei auf. Solche Abhängigkeiten sind charakteristisch für Sorptions-/Desorptionsreaktionen und lassen Rückschlüsse auf die Art der chemischen Bindung am Feststoff zu. Sie bestätigen die häufig beobachtete Tatsache, daß Schwermetalle anthropogener Herkunft leichter verfügbar sind als Metalle natürlichen Ursprungs, die meist als Spurenanteile definierter mineralischer Verbindungen vorliegen.

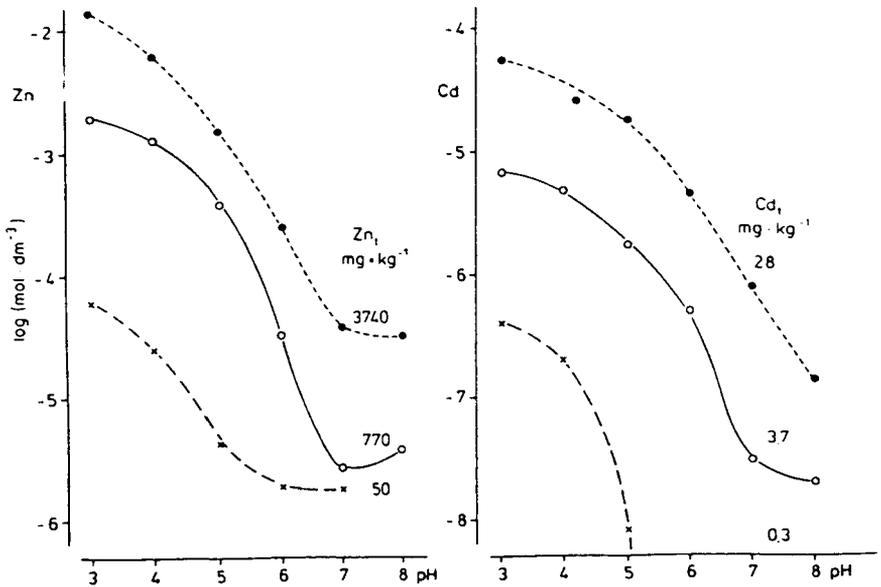


Abbildung 25: Konzentrationen von Zn und Cd in Gleichgewichtslösungen dreier Böden mit unterschiedlichen Schwermetallgehalten in Abhängigkeit vom pH-Wert (Herms & Brümmer, 1984)

2.3.3. EINFLUSS DER REDOXVERHÄLTNISSE

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

Bestimmte Elementverbindungen, z.B. von Eisen und Mangan, können Schwermetalle anreichern und somit die Metallkonzentration der Feststoffphase erhöhen. Statistische Berechnungen für das Elbeästuar ließen einen signifikanten Einfluß von Eisenoxiden und -hydroxiden auf die Metallkonzentration in der Feststoffphase erkennen (Schoer, 1985). Die Geochemie der Eisen-/Manganoxide und -hydroxide ist stark abhängig von den Redoxverhältnissen im Gewässer. Da z.B. bei Baggerarbeiten oder beim Umlagern reduziertes Bodensediment in ein sauerstoffreicheres Milieu gelangt, sollen die geochemischen Prozesse bei der Oxidation und Reduktion von Schlämmen besonders herausgestellt werden (vgl. auch Kap. 4.2.).

Nach der Sedimentation von Gewässerschwebstoffen setzen biogene Reduktionsvorgänge ein, die durch die 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 (Mackenzie & Wollast, 1977). Eine Senkung des Redox-Potentials führt zu einer Instabilisierung von Eisenhydroxiden, Eisenoxiden und Manganoxiden. Schwermetalle, die an der Oberfläche dieser Phasen sorbiert vorliegen oder als Kopräzipitat ein Bestandteil der Struktur sind, werden bei der Auflösung der Phasen mobilisiert. Bei einer weiteren Reduktion fallen freiwerdende Sulfidionen zunächst die reduzierbaren Eisenanteile aus, aber auch viele Metalle wie Quecksilber, Zink, Cadmium und Kupfer werden fest gebunden und reichern sich daher in sulfidreichen Sedimenten an (Allin, 1978).

Die Sulfidbindung von Schwermetallen, welche günstige Voraussetzungen für die Ablagerung von metallkontaminierten Schlämmen bietet (Kersten et al., 1985a), spielt im marinen Milieu eine größere Rolle als im Süßwassermilieu, wo für eine Reihe von Schwermetallen eher eine instabile Komplexierung durch organische Substanzen unter anoxischen Bedingungen zu erwarten ist (Förstner & Salomons, 1983). Unter anoxischen marinen Bedingungen wird Monomethylquecksilber, eine der giftigsten Verbindungen im Gewässer, durch eine Disproportionierungsreaktion in flüchtiges Dimethylquecksilber und das schwerlösliche Quecksilbersulfid umgewandelt (Craig & Moreton, 1984). Es ist deshalb darauf hingewiesen worden, daß quecksilberhaltige Schlämme unter solchen anaerob-sulfidischen Bedingungen verbleiben sollten (Berman & Bartha, 1986).

Die Oxidation von anoxischen Sedimenten führt rasch zu einem Abbau der Sulfide und damit zu einer nachhaltigen Remobilisierung der Schwermetalle. Khalid et al. (1978) untersuchten den geochemischen Einfluß der Oxidation von reduzierten Sedimenten auf das Verhalten von Schwermetallen. Dabei wurden Sedimentsuspensionen konstant mit Sauerstoff belüftet, um das Redox-Potential von -200 mV auf +600 mV anzuheben. Durch die Oxidation der Sulfide zu Sulfaten sank der ursprüngliche pH-Wert von 7.7 auf 5.7 und es entstanden lösliche Metallsulfate. Die Autoren erwarteten, daß die gelösten Schwermetalle durch Adsorption oder Kopräzipitation an neugebildeten Oxiden und Hydroxiden von Eisen und Mangan in einer weniger festgebundenen Form aus der Lösungsphase entfernt würden. Tatsächlich stiegen die Konzentrationen von Zink, Blei, Cadmium und Kupfer in der Lösung an, ebenfalls Eisen, Mangan und Zink in der austauschbaren Fraktion des Sediments.

Hydroxide, Oxide und karbonatische Verbindungen von Mangan und Eisen sind nur innerhalb eines begrenzten pH-Bereiches stabil (Abb. 26). Bereits die Erniedrigung um eine Einheit unterhalb des Neutralpunkts bringt Eisen- und Mangancarbonate bis zur Einstellung des Gleichgewichts zur Auflösung.

Die Empfindlichkeit von Metallhydroxiden und -oxiden gegenüber der Abnahme des pH-Wertes ist unter anderem vom Redox-Potential und vom Grad der Alterung abhängig. Weitgehend entwässerte kristalline Phasen weisen eine erhöhte Stabilität bei Einwirkung von Säuren auf, amorphe wasserreiche Koagulate von Metallhydroxiden gehen unter sauren Bedingungen dagegen leicht in Lösung. Die Mobilisation der

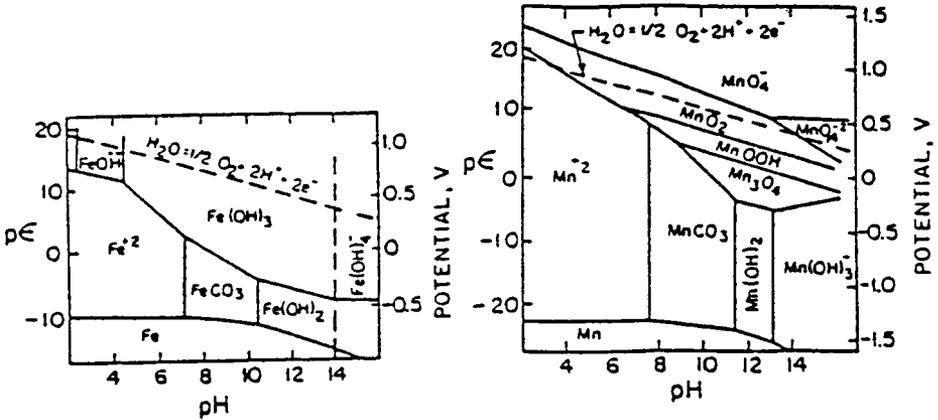


Abbildung 26: E_H -pH-Diagramm für die Systeme Fe-CO₂-H₂O und Mn-CO₂-H₂O (nach Stumm & Morgan, 1981)

Metalle in den oben beschriebenen Versuchen wird dadurch erklärt, daß die pH-Wert Erniedrigung die Adsorption an Eisenoxiden und -hydroxiden stark behindert.

Experimentelle Untersuchungen von Herms & Brümmer (1979) über die pH-abhängige Löslichkeit von Schwermetallen in anaerob inkubierten, sulfidreichen sowie aeroben Schlickproben zeigten besonders ausgeprägte Unterschiede für Cadmium. Bei pH 5 und 6 lagen die Cadmium-Gehalte der Lösungen oxidiertes Proben fast um das tausendfache über den Werten reduzierter Schlickproben.

Gambrell und Mitarbeiter (1980) veröffentlichten weitere Ergebnisse aus Untersuchungen mit kontrollierten pH- und Redoxverhältnissen. Es stellte sich heraus, daß bestimmte pH/Redoxpotential-Kombinationen die gelöste Quecksilberkonzentration erhöhen. Die Tabelle 25 zeigt den Einfluß des pH-Wertes und des Redoxpotentials auf die chemische Form von Quecksilber, das als Hg-203 zu Mobile Bay Sedimenten gegeben wurde.

Schwach saure, reduzierte (pH 5, -150 mV) und schwach alkalische, oxidierende Bedingungen (pH 8, 500 mV) begünstigen die Löslichkeit von Quecksilber. Der größte Anteil des gelösten Quecksilbers scheint in der Form von anorganischen, neutralen oder negativ geladenen Komplexverbindungen vorzuliegen. In einem stark reduzierten, sulfidischen Milieu besteht die Möglichkeit der Bildung von Quecksilber-Polysulfid-Komplexen (Lindberg & Harriss, 1974) bzw. von elementarem Quecksilber (Wollast et al., 1975).

Tabelle 25: Einfluß des pH-Wertes und des Redoxpotentials auf die chemische Form von Quecksilber (nach Gambrell et al., 1980)

Redoxpotential [mV]	^{203}Hg [%]											
	pH 5.0				pH 6.5				pH 8.0			
	-150	+50	+250	+500	-150	+50	+250	+500	-150	+50	+250	+500
insges. gelöst	0.43 ^a +0.12 ^c	n.n. ^b	n.n.	0.01 +0.00	0.12 +0.01	0.02 +0.01	0.07 +0.04	0.03 +0.02	0.03 +0.00	0.04 +0.02	0.05 +0.01	0.19 +0.01
gelöst in nicht kationischer Form	0.29 +0.16	0.01 +0.00	0.01 +0.00	0.01 +0.00	0.15 ^d +0.00	0.01 ^d +0.00	0.02 ^d +0.00	0.03 ^d +0.00	0.04 +0.00	0.03 +0.00	0.06 +0.01	0.17 +0.02
austauschbar	0.22 +0.05	0.03 +0.00	0.05 +0.01	0.08 +0.01	0.09 +0.02	0.02 +0.01	0.05 +0.02	0.07 +0.03	0.04 +0.03	0.07 +0.00	0.08 +0.02	0.19 +0.04
reduzierbar	2.02 +0.21	0.62 +0.24	2.36 +0.24	3.90 +0.38	1.84 +0.46	1.12 +0.22	3.52 +0.16	6.14 +0.58	0.42 +0.14	1.28 +0.14	1.82 +0.62	3.28 +0.01
DTPA extrahierbar	1.44 +0.21	1.74 +0.08	5.87 +0.62	6.38 +0.59	1.89 +0.87	4.84 +2.18	9.39 +3.22	11.42 +1.85	3.75 +0.11	7.68 +0.46	9.14 +0.46	9.31 +0.77

^aMittelwert aus 2 Proben; ^bnicht nachweisbar; ^cStandardabweichung; ^dnur 1 Probe

Die erhöhte Löslichkeit unter oxidierenden Bedingungen erklären sich die Autoren, daß unlösliches organisches Material teilweise in niedermolekulare Verbindungen gespalten wird, in Lösung geht und das Schwermetall komplex bindet, oder daß leichter lösliches Quecksilberhydroxid entsteht.

Die einfache Metalllöslichkeit-Kalkulation ($E_{\text{H-pH}}$), basierend auf einer rein anorganisch thermodynamischen Betrachtung der Chemie von Sulfiden, Carbonaten, Oxiden und Hydroxiden erklärt nicht ausreichend das Verhalten der Metallionen im Gewässer. Der dargestellte gegenläufige Effekt von Sulfiden auf der einen Seite und Oxiden/Hydroxiden auf der anderen Seite kontrolliert die Festlegung von Spuremetallen im Sediment/Wasser System, aber alle oben beschriebenen Prozesse, welche die Sorption von Schwermetallen beeinflussen, modifizieren größtenteils die Freisetzungsraten der Metalle bei der Oxidation von Sedimenten.

In der Praxis wird die Abschätzung wichtiger Schwermetallbindungsformen vorteilhaft durch eine sequentielle Extraktion durchgeführt (vgl. Kap. 2.1.3.2.). Für die Anwendung auf reduzierte Sedimente ist wichtig, daß die Extraktion sensibler Schritte unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt wird. Wir extrahieren und zentrifugieren die frischen Proben in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre mit luftfreien Lösungsmitteln (Kersten & Förstner, 1986).

In der Abbildung 27 sind die Ergebnisse einer Serie von Laborexperimenten dargestellt, bei denen eine Schlickprobe aus dem Hamburger Hafen

- (a) 1 Stunde im feuchten Zustand belüftet,
- (b) gefriergetrocknet, und
- (c) bei 60 °C im Ofen getrocknet wurde.

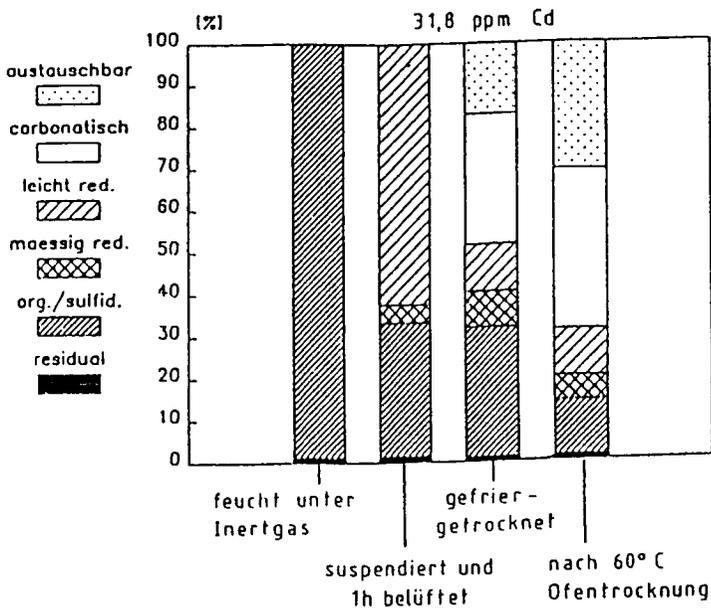


Abbildung 27: Veränderung der phasenspezifischen Bindungsformen eines reduzierten Sedimentes nach unterschiedlicher Behandlung (nach Kersten et al., 1985a)

Verglichen mit den Resultaten an der nicht oxidierten Original-Probe (linke Säule) bewirkt eine Zufuhr von Sauerstoff zunächst einen Übergang der stabilen Sulfidbindung in leicht reduzierbare Cadmium-Bindungsformen, und bei der weiteren Behandlung verschieben sich diese in carbonatische und kationenaustauschbare Phasen. Das bedeutet insgesamt eine Schwächung der Feststoffbindung. Eine Senkung des pH-Wertes, aber auch ein erhöhter Eintrag organischer Komplexbildner oder eine Zunahme des Salzgehaltes bewirkt dann eine verstärkte Freisetzung der Metalle aus dem Sediment.

Die Veränderung der Anteile der organischen/sulfidischen Fraktion bei der Oxidation von anoxischen Schlämmen ist in der Abbildung 28 (Förstner et al., 1987) für verschiedene Metallbeispiele im Hafenschlick von Hamburg wiedergegeben.

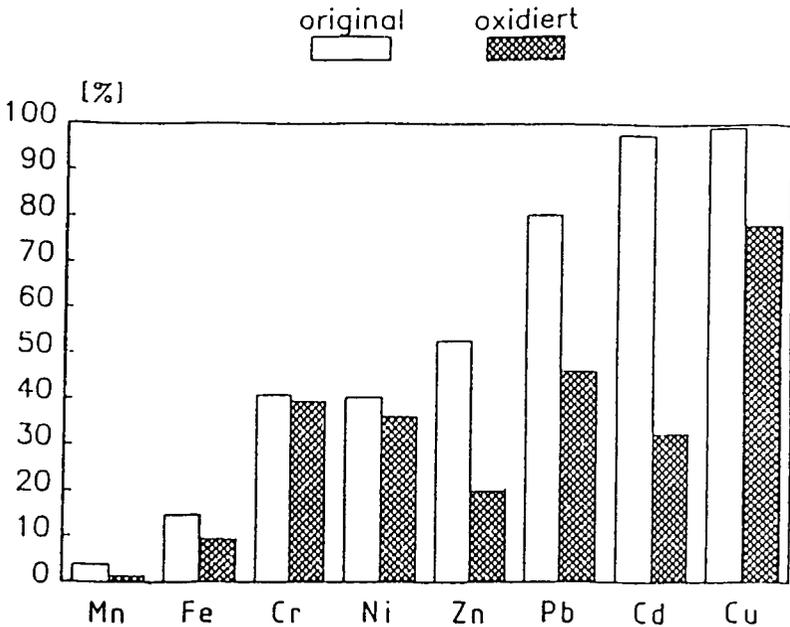


Abbildung 28: Veränderung der Metallgehalte in der organisch/sulfidischen Fraktion einer Hafenschlickprobe nach Oxidation

Die hohen oxidierbaren Anteile von Kupfer in der Originalprobe werden während einer einstündigen Belüftung nur zu ca. 20 % in andere, labilere Phasen umgewandelt, und auch von den ca. 80 % oxidierbaren Blei-Anteilen dieser Schlickprobe sind weniger als die Hälfte bei einem solchen Schütteltest mit Wasser in andere Fraktionen übergegangen; insbesondere sind die reaktiven austauschbaren und car-

bonatischen Phasen nur untergeordnet vertreten. Ungeklärt ist noch die Zuordnung zu den sulfidischen oder organischen Phasen. Während aus geochemischen Gründen bei Cadmium eher eine sulfidische Bindung vorherrschen dürfte, läßt sich für das Beispiel des Kupfers eine stärkere Assoziation mit den organischen Komponenten vermuten.

Ein Beispiel aus der Elbe-Mündung zeigt einige Auswirkungen von Oxidationsvorgängen auf die Mobilität von Schwermetallen unter natürlichen Gewässerbedingungen (Abbildung 29);

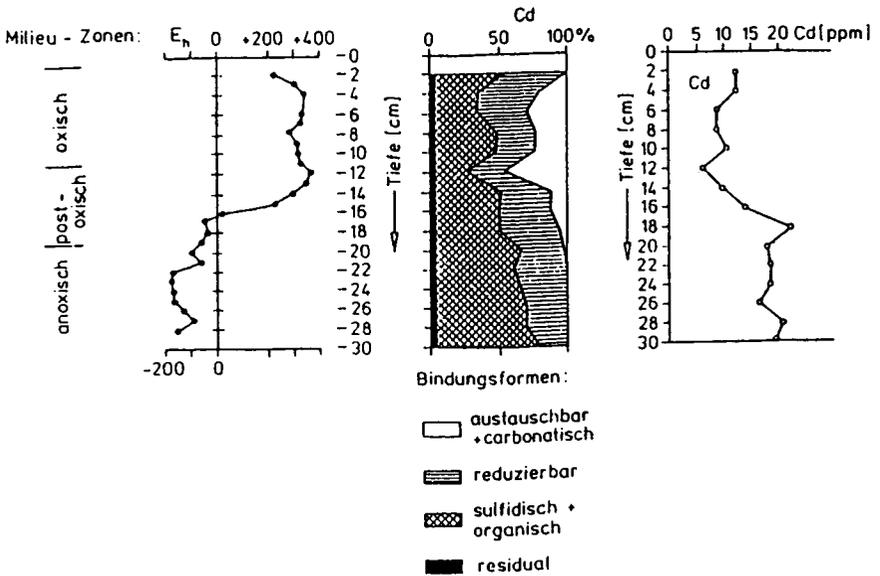


Abbildung 29: Tiefenprofil eines Sedimentkernes aus der Elbe (nach Kersten et al., 1985b)

Im Bereich des Süßwasser-Wattes "Heukenlock" bei Hamburg, das durch die Gezeitenbewegung periodisch überflutet wird und anschließend wieder trockenfällt, wurde ein 30 cm langer Sedimentkern entnommen. Der Abschnitt unterhalb 20 cm Sedimenttiefe ist anoxisch, von 11-20 cm postoxisch (nach der Definition von Berner, 1981) und darüber folgt eine oxische Sedimentschicht.

Die überwiegend organisch/sulfidisch gebundenen Cadmiumanteile im tieferen Sediment gehen im oxidierten Teil des Kerns zunehmend in carbonatische und austauschbare Bindungsformen über. Gleichzeitig findet hier eine deutliche Abnahme

der Gesamtgehalte an Cadmium statt. Wir nehmen an, daß durch einen Vorgang des "oxidativen Pumpens" - verursacht durch die Gezeitenbewegung - Cadmium aus den Sedimenten über die Porenlösungen in das Oberflächenwasser übergeführt wird.

Für die Freisetzung von Schwermetallen aus anoxischen Sedimenten bedarf es nicht des periodischen Trockenfallens, wie in diesem Beispiel. Vielmehr gibt es Erfahrungen, sowohl aus Felduntersuchungen als auch Experimenten, daß auch unter Wasserbedeckung diese Mechanismen wirksam sind:

- In der Meeresbucht von Corpus Christi lagen die Cadmiumgehalte im Winter stets höher als im Sommer (Holmes et al., 1974). Vermutlich ist dies auf eine Auflösung der im Sommer bei Stagnationsbedingungen ausgefällten Cadmiumsulfide zurückzuführen.
- Porenwasseranalysen in Flachwassersediment-Profilen des Puget-Sound-Ästuars zeigten in den ersten Zentimetern oberhalb des reduzierten, schwefelwasserstoffhaltigen Bereichs erheblich erhöhte Gehalte an gelöstem Kupfer, Nickel und Cadmium (Emerson et al., 1984).
- Bei Folientankexperimenten in der Narrangasett-Bucht gaben die anoxischen Sedimente Schwermetalle an das überstehende Wasser ab (Hunt und Smith, 1983). Eine Extrapolation ergab, daß nach ca. 3 Jahren durch diesen Mechanismus, der wahrscheinlich eine Oxidation der organischen und sulfidischen Substanzen darstellt, der anthropogene Anteil an Cadmium wieder freigesetzt ist. Für die Remobilisierung von Kupfer und Blei wurden ca. 40 Jahre bzw. 440 Jahre berechnet.
- Durch Tracer-Experimente konnte nachgewiesen werden (Hines et al., 1984), daß die biologische Aktivität in den Oberflächensedimenten die Remobilisierung von Schwermetallen durch Eintrag von oxischem Wasser in die reduzierten, sulfidhaltigen Horizonte erhöht. Untersuchungen zur jahreszeitlichen Abhängigkeit der Porenwasserkonzentrationen von Schwermetallen zeigen dann auch, daß in produktiven Ästuarsedimenten die gelösten Metallgehalte infolge Bioturbation im Frühjahr und Sommer höher sind als in den Wintermonaten.
- Brannon (1984) untersuchte das Verhalten und die Mobilisation von Arsen und Antimon in kontaminierten Sedimenten unter aeroben und anaeroben Verhältnissen. Unter anaeroben Bedingungen wurden bei einer großen Anzahl von Sedimenten Arsenat (As(V)) zu Arsenit (As(III)) reduziert. So wurden z.B. bei einer Sedimentprobe, der man As(V) zugesetzt hatte, nach 3 Wochen Inkubationszeit 70 % als wasserlösliches As(III) wiedergefunden. Gleichzeitig konnte die Bildung organischer Arsenverbindungen nachgewiesen werden. In Kurzzeit-Auslaugversuchen mit destilliertem Wasser und mit Wasser erhöhter Salinität wurde vor allem As(III) freigesetzt, insbesondere dann, wenn die Eisengehalte niedrig und die Porenwassergehalte der Sedimente hoch waren. Dabei zeigte der Salinitätsgrad einen relativ geringen Einfluß auf die Remobilisation von As(V) , As(III) und organischen Arsenverbindungen.

Brannon führte auch Langzeit-Auslaugexperimente (6 Monate) unter aeroben Bedingungen durch. Dabei stellte er eine Arsen-Freisetzung über die gesamte Dauer der Laugungsperiode fest. Im allgemeinen zeigte sich anfänglich eine bevorzugte Freisetzung von As(III), gefolgt von As(V) und organischem As während der ersten 3 Monate. In dem verbleibendem Zeitraum wurde As(V) bevorzugt mobilisiert. Im Gegensatz dazu wurde bei den Langzeittests unter anaeroben Bedingungen nahezu ausschließlich As(III) freigesetzt. Nach 6 Monaten Auslaugung korrelierten die Arsenwerte mit den Eisen- und CaCO_3 -Gehalten der Sedimente.

In Süßwassersedimenten wurde Antimon verstärkt durch Wasser erhöhter Salinität freigesetzt. Es konnten ebenfalls flüchtige Antimonverbindungen nachgewiesen werden. Im übrigen zeigte Antimon ein ähnliches Verhalten wie Arsen.

Diese Ergebnisse bekräftigen den Hinweis von Davey (1976), daß der Eintrag von kontaminierten Sedimenten in ökologisch produktive, strömungsintensive, ufernahe und ästuarine Zonen unbedingt zu vermeiden ist.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Remobilisierung von Cadmium aus anoxischen Sedimenten ist noch ungeklärt und hängt möglicherweise von der Sedimentzusammensetzung ab. Die Verschiebung der Cadmiumgehalte zu den leichter löslichen Bindungsformen in Proben aus dem Hamburger Hafen ist bereits nach 10 Min. Belüftung zu erkennen und erreicht nach 100 h ein Maximum (Recke & Förstner, 1986). Der Geschwindigkeitsfaktor scheint danach mehr durch die chemische Oxidation als durch die Chlorokomplexierung bestimmt zu werden. Die Beobachtung, daß die maximale Freisetzungsrates für Cadmium aus belüfteten Meerwassersuspensionen von frischen anaeroben Schlämmen erst nach ca. 6 Wochen erreicht wurde (Prause et al., 1985; Salomons et al., 1987), hat daher zu kontroversen Interpretationen über die wirksamen Remobilisierungsmechanismen geführt. Aber weder die Annahme einer langsamen chemischen Oxidation von Metallsulfiden bei hohen pH-Werten, noch die Vermutung einer dominierenden Bakterientätigkeit auf die Freisetzung von Cadmium sind bisher experimentell ausreichend belegt.

2.3.4. EINFLUSS VON KOMPLEXBILDNERN

Der Einsatz und die Verwendung von organischen Komplexbildnern wie z.B. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Nitrilotriacetat (NTA) in Industrie und Haushalt führen in der Regel dann zu einer Belastung der Gewässer, wenn derartige Substanzen bei der Abwasserreinigung nicht vollständig entfernt werden (Brauch & Schullerer, 1987). Aufgrund des sehr starken Komplexierungsvermögens für praktisch alle Metalle und der vergleichsweise schlechten biologischen Abbaubarkeit muß EDTA als problematisch für aquatische Systeme bezeichnet werden. EDTA wird heute technisch sehr vielseitig verwendet. Bei einem Jahresverbrauch von ca. 15.000 t in der Bundesrepublik Deutschland (im Vergleich NTA ca. 1.000 t), der sich in den letzten Jahren nicht signifikant geändert hat, gehen 30 % des EDTA in die Metallverarbeitung und Galvanotechnik als Cyanidersatz. 20 % werden in Wasch-

und Reinigungsmitteln als Perboratstabilisator bzw. zum Binden von Schwermetallspuren eingesetzt. Weitere 20 % gehen in die Photoindustrie zur Entfernung von Silber, 10 % in die Textilindustrie und 5 % in die Papierverarbeitung (BASF, 1986). Daneben wird EDTA häufig als Antioxidans, vor allem in Seifen, Kosmetika, Pharmazeutika und auch Lebensmitteln verwendet. In der analytischen Chemie wird EDTA zur komplexometrischen Bestimmung von Metallionen eingesetzt.

Bei der Suche nach einem Ersatz von Polyphosphaten in Waschmitteln ist die Anwendung von NTA in die Diskussion gebracht worden. Obwohl NTA in einigen Ländern, z.B. in Kanada, bereits in großem Umfang den Waschmitteln zugegeben wird, bestehen derzeit in der Bundesrepublik Deutschland noch Bedenken gegen einen unbegrenzten Einsatz dieser Substanzen (Bernhard, 1984), vor allem wegen der erwähnten ungünstigen Effekte auf die Schwermetallbindung.

Durch den Zusatz von EDTA und NTA wird u.a. das Sorptionsverhalten der Metalle an den Feststoffe verändert. Dies hat vor allem zwei Ursachen:

- Die Komplexbildner werden zu einem Teil, je nach den chemischen Eigenschaften der Partikel, mehr oder weniger stark an den Oberflächen sorbiert und komplexieren von dort die gelösten Metallionen;
- Sie bleiben zu einem anderen Teil in Lösung und verbinden sich mit den Metallionen zu gelösten Metallkomplexen.

Diese beiden Reaktionen überlagern sich. Sie sind stark pH-abhängig und werden im Experiment durch die Richtung, in welcher der pH-Wert eingestellt wird (von hoch nach niedrig oder umgekehrt) sowie durch die Reihenfolge der Zugabe (erst Metallion, dann Komplexbildner, oder umgekehrt) beeinflusst. Dazu kommt, daß durch Metallkomplexe die Bildung von Metallpräzipitaten (Hydroxide, Carbonate, Sulfide) eingeschränkt wird (Huang & Bowers, 1980). Die Sorptionscharakteristiken von Metallen sollten daher in Gegenwart von NTA und anderer Komplexbildner differenziert betrachtet werden (Förstner et al., 1983).

Elliott & Huang (1979) untersuchten die Sorptionseffekte von Kupfer(II) an Aluminiumoxid in Gegenwart verschiedener NTA-Konzentrationen und in Abhängigkeit des pH-Wertes (Abbildung 30). Sie erhöhten bei konstanter Kupfer(II)konzentration (10^{-4} Mol L⁻¹) stufenweise die NTA-Zugabe von 0 über die molaren NTA/Kupfer Verhältnisse 1:10 bis 10:1.

Die Ergebnisse zeigten, daß im Vergleich zur Sorptionskurve von Kupfer(II) ohne NTA (gestrichelte Kurve) die Erhöhung der NTA-Konzentration und der Anstieg des pH-Wertes generell zu einer Verstärkung der Kupfer(II)-Sorption führen. Dies gilt für den pH-Bereich < 6. Im pH-Bereich > 6 sinkt die Kupfer(II)-Sorption wieder mit steigender NTA-Konzentration und steigendem pH-Wert.

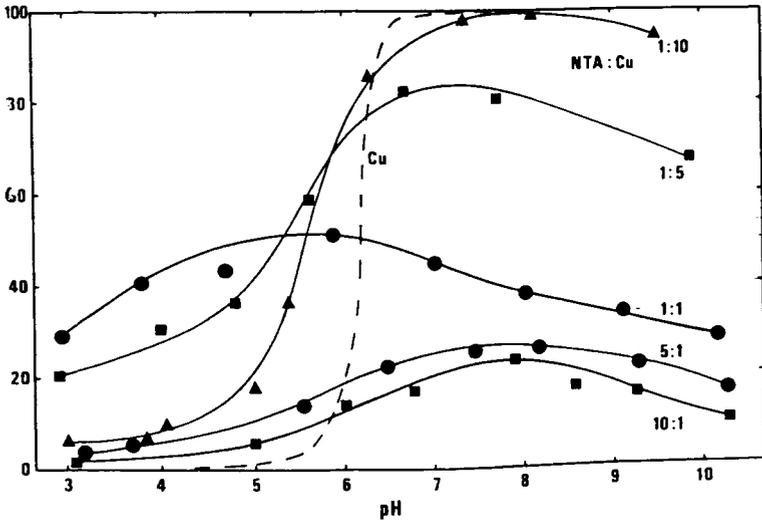
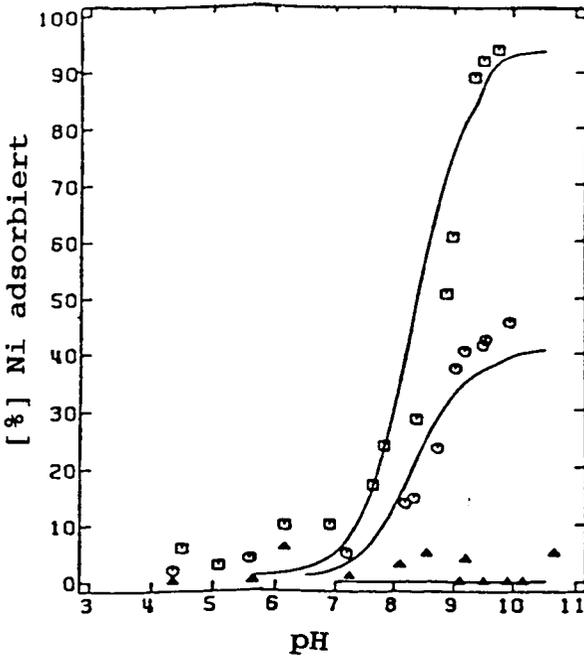


Abbildung 30: Einfluß von NTA auf die Sorption von Kupfer(II) an Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach Elliott & Huang, 1979). $Cu_T = 10^{-4}$ Mol L^{-1} , Ionenstärke = 0.025 Mol L^{-1} , Konz. $Al_2O_3 = 1$ g L^{-1} .

In dem pH-Bereich < 6 dürfte die Bildung des Kupfer(II)komplexes und die bevorzugte Sorption an die in diesem Bereich positiv geladene Oberfläche die bevorzugte Reaktion sein. Im pH-Bereich > 6 fällt Kupfer(II) als Hydroxid aus. Gleichzeitig wird durch die erhöhte NTA-Zugabe die Rückladung der Partikeloberfläche die Hydroxid verstärkt und durch die jetzt negative Ladung der Partikeloberfläche die Sorption der Kupfer(II)-NTA⁻-Komplexes behindert.

Laborexperimente von Theis & Richter (1980) zur Nickelsorption an Eisenoxidhydraten zeigen, daß in Gegenwart von 10^{-5} Mol L^{-1} NTA (ca. 2 mg L^{-1}) bei pH 7 die Sorption von Nickel auf ungefähr die Hälfte der Nickelsorption bei 10^{-6} Mol L^{-1} NTA zurückgeht; bei 10^{-4} Mol L^{-1} NTA wird nur noch ein geringer Teil des Nickels in der Lösung an die Feststoffe sorbiert (Abbildung 31).

Untersuchungen von Dehnad et al. (1984) an verschiedenen Gewässersedimenten haben gezeigt, daß bei Hamburger Hafenschlamm der Zusatz von NTA eine Kupferremobilisierung bewirkt, die im Meßbereich der NTA-Konzentration proportional ist und bei 2 mg L^{-1} H_3NTA 80 g L^{-1} Kupfer erreicht (Abbildung 32). Dieser Befund verdient besondere Beachtung, da ein Großteil der kommunalen Abwässer Hamburgs bislang unzulänglich geklärt ist und diese Abwässer auf bereits stark vorbelastete Schwebstoffe und Sedimente treffen. Eine Remobilisierung der in diesen Ablagerungen gebundenen Schwermetalle durch Komplexbildner könnte zu einem ver-



Δ - 10⁻⁴ Mol L⁻¹, ○ - 10⁻⁵ Mol L⁻¹, ◻ - 10⁻⁶ Mol L⁻¹

Abbildung 31: Einfluß von NTA auf die Sorption von Nickel an Eisenoxidhydrat in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach Theis & Richter, 1980).
 $Ni_T = 10^{-4.77}$ Mol L⁻¹, Ionenstärke = 0.01 Mol L⁻¹,
 $FeOOH = 0.59$ g L⁻¹

stärkten Schwermetalltransport in die Ästuarzone führen.

Salomons & van Patee (1981) untersuchten die Sorption von Cadmium und Zink in Rheinwasser mit Metallzugaben von 5 bzw. 10 g L⁻¹, 200 mg L⁻¹ Feststoffgehalt und variablen NTA-Konzentrationen. Es zeigte sich, daß bereits bei 200 bis 500 g L⁻¹ NTA und bei pH-Werten von 7 bis 8 die natürliche Sorptionsrate von Zink und Cadmium an den Gewässerschwebstoffen deutlich verringert wird. Bei einem pH-Wert von 8 geht die sorbierte Zinkmenge von 55% (ohne NTA) auf 22% (500 g L⁻¹ NTA) zurück, während unter denselben Bedingungen der sorbierte Cadmium-Anteil von 55% auf 35% abnimmt (Abbildung 33).

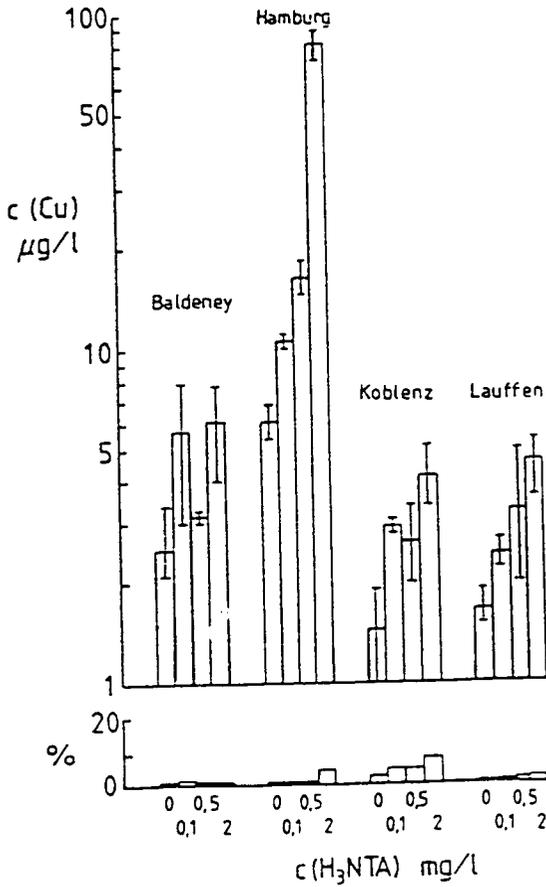


Abbildung 32: Mobilisierung von Cu aus Sedimenten durch NTA (nach Dehnad et al., 1984)

Die Beeinflussung der Metallsorption beginnt demnach bereits bei sehr niedrigen NTA-Konzentrationen. Schon bei $50 \mu\text{g L}^{-1}$ NTA kann mit meßbaren Veränderungen der natürlichen Sorptionsgleichgewichte gerechnet werden, die zu einer verstärkten Lösung der Schwermetalle führen.

Für die Abschätzung der möglichen Auswirkungen von NTA auf die Sorption von Schwermetallen an Feststoffen mit hohen Gehalten an organischen Substanzen (z.B. Klärschlämme) wurden Laborexperimente mit Algenzellwänden durchgeführt (Förstner et al., 1983). Die Abbildung 34 zeigt, daß sich zwei verschiedene Entwicklungen für Blei und Kupfer auf der einen Seite und Cadmium und Zink auf der anderen Seite einstellen.

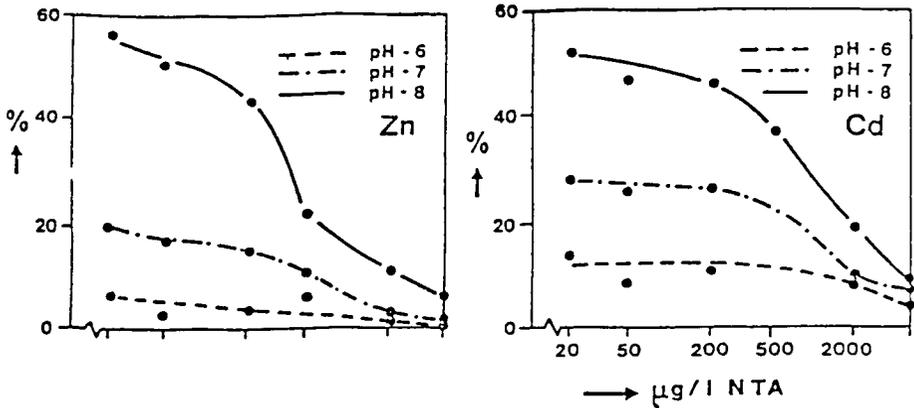


Abbildung 33: Einfluß von NTA auf die Sorption von Cadmium und Zink an Rheinsedimenten bei verschiedenen pH-Werten (nach Salomons & van Pagee, 1981)

Während die Blei- und Kupfersorption durch NTA am stärksten bei niedrigeren pH-Werten behindert ist, ist der pH-Einfluß bei Cadmium und Zink weniger ausgeprägt. Unter normalen Gewässerbedingungen (pH 7-8) würde die Anwesenheit von 3 mg L^{-1} NTA die Sorption von Cadmium und Zink an organischen Feststoffen auf ein Viertel bzw. Drittel herabsetzen, während die Abnahme für Blei und Kupfer unter den gleichen Bedingungen nur 10-30% betragen dürfte. Die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Metalle in der Lösung scheint bei den vorgegebenen Konzentrationen keinen signifikanten Einfluß auf die Sorption zu haben.

Von den gleichen Autoren wurden Sorptionsexperimente zur simultanen Wirkung von Salinität und NTA (die im Mischbereich mit dem Meerwasser zu erwarten ist) ebenfalls an Algenzellwänden als definierten organischen Substraten durchgeführt (Förstner et al., 1984a). Es wurde gezeigt (Abbildung 35), daß die mobilisierenden Effekte von erhöhten Salzgehalten durch die Anwesenheit von NTA für Cadmium verstärkt werden, während z.B. bei Kupfer eine gegenläufige Wirkung der beiden Einflußfaktoren zu beobachten ist. Dieser widersprüchliche Befund läßt sich damit erklären, daß die "freien" Schwermetallionen - durch das erhöhte Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Angebot aus den NTA-Komplexen verdrängt - entweder hydrolysiert und in dieser Form verstärkt an die Feststoffe angelagert (Beispiele: Blei und Kupfer) oder als Chlorokomplexe in Lösung gehalten werden (besonders die negativ geladenen Spezies wie z.B. CdCl_3^-). Damit zeichnet sich ab, daß ein erhöhter Einsatz von NTA zusammen mit einer Verlagerung von metallkontaminierten Feststoffen in den Salzgradienten von Ästuarien zu einer verstärkten Mobilisierung kritischer Metalle wie Cadmium führen wird.

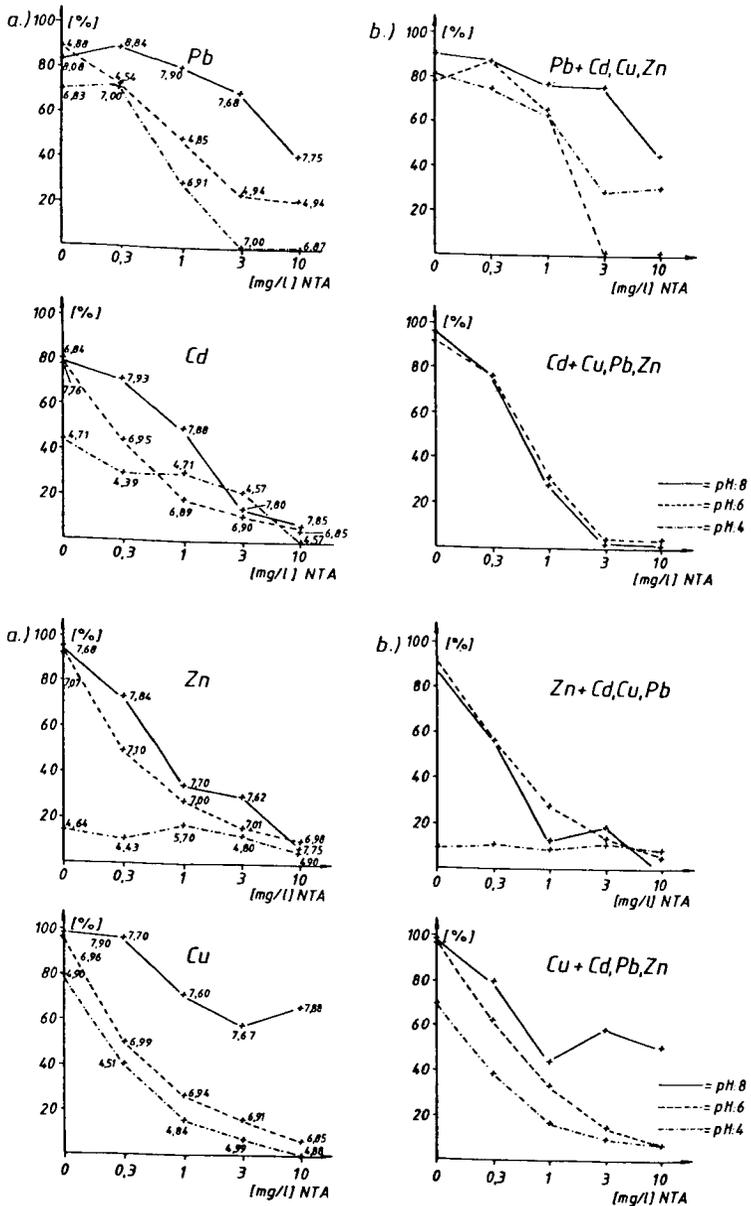


Abbildung 34: Sorption von Blei, Cadmium, Zink und Kupfer (links Einzeldosierung; rechts gemeinsame Zugabe) an Algenzellwänden in dest. Wasser bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen NTA-Konzentrationen. An den Meßpunkten sind die pH-Werte nach Ablauf des Experiments angegeben (nach Förstner et al., 1983).

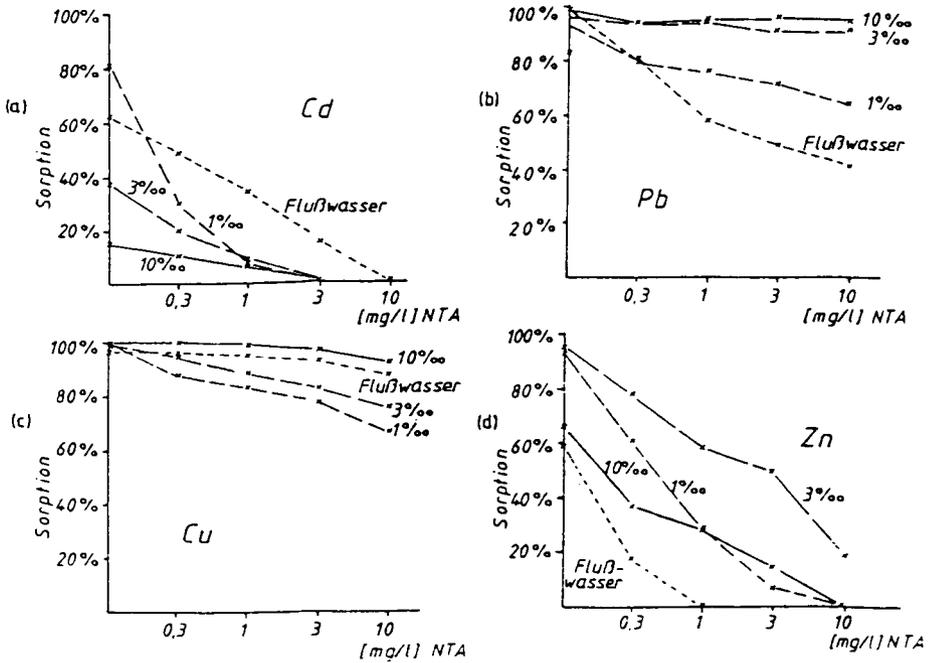


Abbildung. 35: Einfluß unterschiedlicher Salzgehalte (Flußwasser und Mischungen von künstlichem Meerwasser mit dest. Wasser) in Kombinationen mit steigenden NTA-Konzentrationen auf die Sorption von Cadmium, Blei, Kupfer und Zink an Algenzellwänden (nach Förstner et al., 1984a).

2.3.5. MIKROBIELLE AKTIVITÄTEN

Bestimmte Mikroorganismen sind in der Lage, die chemische Formen von Schwermetallen zu verändern. Durch die Oxidation der Metalle können sie Energie gewinnen. Als Entgiftungsmechanismen dienen Alkylierung, Dealkylierung, Komplexbildung, Oxidation oder Reduktion von Metallverbindungen. Auf eher passive Weise greifen Mikroorganismen über ihren Metabolismus in die Speziation der Metalle ein.

Saure Minenabwässer von Kohle- und Erzhalde verursachen weltweit große Umweltprobleme, da sie wegen der niedrigen pH-Werte hohe Gehalte an gelösten Schwermetallen besitzen. Die Ursachen liegen in der Oxidation von Pyrit und anderen Metallsulfiden, bei der Wasserstoffionen freigesetzt werden. Die rasche Oxidation von Eisensulfiden läßt sich chemisch allein nicht erklären. 1951 entdeckten

Temple & Colmer, daß an dem Prozeß Thiobakterien (*Thiobacillus thiooxidans* und *Thiobacillus ferrooxidans*) beteiligt sind, und Singer & Stumm (1970) zeigten später, daß durch diese Mikroorganismen die Oxidationsgeschwindigkeit um den Faktor 10^6 vergrößert wurde. Die Bakterien bevorzugten spezifische Stellen an der Oberfläche von Pyritkristallen, welche Defekte in der Kristallstruktur aufweisen und so einem enzymatischen Angriff leichter zugänglich sind.

Die unkontrollierte Oxidation von Pyrit, z.B. in Minenabfällen, ist aus umweltrelevanter Sicht ein unerwünschter Prozeß. Auf der anderen Seite läßt er sich jedoch auch nutzbringend einsetzen, z.B. in der Entschwefelung pyrithaltiger Kohlen vor der Verbrennung (vgl. auch Kap. 4.3.3.). In Laboruntersuchungen wurden bis zu 90% des Pyritschwefels innerhalb weniger Tage mit Hilfe von *T. ferrooxidans* und anderen natürlichen Bakterienpopulationen abgetrennt (Dugan & Apel, 1978; Hoffmann et al., 1981).

Ein weiterer, mikrobiell verursachter Mechanismus der Umwandlung von Schwermetallspezies ist die Methylierung. Eine Reihe von Mikroorganismen in natürlichen Gewässern methylieren anorganische Spezies von Quecksilber, Zinn, Arsen und Selen. Diese Verbindungen sind größtenteils hochtoxisch; sie werden aber auch durch andere Mikroorganismen wieder zersetzt, wie die Umwandlung von Methylquecksilber in anorganisches Quecksilber und Methan zeigt (Olson, 1986). Das Verhalten von Arsen in Gewässern wird stark durch das Phytoplankton beeinflusst. Sanders & Windom (1980) zeigten, daß Arsen(V), welches von Plankton aufgenommen wurde, zum größeren Teil reduziert, methyliert und dann wieder an das Wasser abgegeben wird.

Es ist bekannt, daß Mikroorganismen große Mengen an extrazellulären Polysacchariden produzieren, die entweder direkt in das Medium ausgeschieden werden oder die Zellen als Hüllen umschließen. Bitton & Freihofer (1978) stellten fest, daß die Metalle Cadmium und Kupfer für Bakterien der Gattung *Klebsiella aerogenes*, die eine Hülle aus solchen Polysacchariden besaßen, weniger toxisch waren als für Zellen ohne diese Hüllen. Sie führten dies auf die Komplexierung der Schwermetalle durch die Polysaccharide zurück, welche eine Aufnahme durch die Bakterien verhinderte. Untersuchungen an isolierten extrazellulären Verbindungen zeigten, daß dieses Material in der Lage war, zwischen 18 und 54% des Kupfers und 9 bis 18% des Cadmiums zu komplexieren.

Neben den Polysacchariden spielen Polyphenole, die von Algen ausgeschieden werden, eine bedeutende Rolle bei der Komplexierung von Schwermetallen in natürlichen Gewässern. Die Stabilitätskonstanten liegen für Kupfer zwischen 7.7 und 8.6 (van den Berg et al., 1979). Einige blaugrüne Algen produzieren noch stärkere Komplexbildner mit Stabilitätskonstanten für Kupfer zwischen 8 und 12 (McKnight & Morel, 1979). So kann schon durch sehr geringe Konzentrationen dieser extrazellulären Produkte die Speziation bestimmter Schwermetalle stark beeinflusst werden.

III. METHODISCHE ANSÄTZE ZUR BEWERTUNG DER UMWELT- VERTRÄGLICHKEIT

3.1. ENTWICKLUNG VON SEDIMENTQUALITÄTSKRITERIEN

Die Umlagerung und Verklappung von Baggergut könnte durch gesetzlich festgelegte Grenzwerte für Schadstoffe geregelt werden. Allerdings sagt die Konzentration eines Schadstoffes allein wenig über seine biologische Verfügbarkeit und sein Gefährdungspotential bei sich ändernden physiko-chemischen Bedingungen im Gewässer aus. In der Praxis hat sich gezeigt, daß Grenzwerte, wie sie z.B. in der Abfall- und Klärschlammverordnung vom 1.4.1983 im Hinblick auf die Nahrungskette Boden-Nutzpflanze-Mensch festgelegt sind, für kritische Metalle unter bestimmten Gegebenheiten zu hoch waren. Da sie die chemischen und biologischen Prozesse im Boden oder in einem Gewässer nicht mit einbeziehen, müßten Grenzwerte eigentlich so niedrig angesetzt werden, daß sie einem unbelasteten, natürlichen "background" entsprechen.

Sinnvoller erscheint daher die Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien, die zur Beurteilung der ökologischen Auswirkungen der Umlagerung und Verklappung von Baggergut dienen (Förstner et al., 1987b). In den USA wurden bereits Schritte in dieser Richtung durch die Richtlinien der EPA/Corps of Engineers (U.S. EPA, 1977) unternommen, die u.a. eine genormte Prozedur (Sediment-Biotest) für die Ablagerung von Baggergut in Gewässern enthalten. Auch für die Genehmigung von Verklappungen im Meer, von "Superfund"-Deponien (National Contingency Plan) und von Ablagerungen im Geltungsbereich der Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) sind ökotoxikologische Bewertungen von gewässerbürtigen Schlämmen vorgesehen. Diese Entwicklungen sollen durch den Vorstoß der amerikanischen Umweltbehörde vereinheitlicht, zumindest auf eine gemeinsame Basis gestellt werden.

In den Niederlanden wird gegenwärtig ebenfalls an der Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien gearbeitet. Hauptziel ist die Ermittlung von Konzentrationen, bei deren Unterschreitung Baggergut ins Meer verklappt werden darf. In der Bundesrepublik Deutschland ergeben sich ähnliche Probleme im Zusammenhang mit der Baggergutverbringung, da

- viele Sedimente vergleichsweise stark durch kommunale und industrielle Schad- und Nährstoffeinleitungen belastet sind;
- eine Verklappung in Küsten- und Flachmeerbereichen für diese Sedimente weitgehend untersagt wurde;
- immer weniger Landdeponien zur Verfügung stehen und geeignete Flächen in einen Wettbewerb zu anderen Nutzungen (Klärschlamm und Hausmüll) geraten.

Außerhalb der Baggergut-Problematik, bei der Kriterien für die verschiedenen Beseitigungsalternativen festzulegen sind, kann es aus der Sicht der Gesetzgebung unterschiedliche Vorstellungen und Ziele für die Entwicklung von Qualitätskriterien hinsichtlich der im Gewässer vorhandenen bzw. dort verbleibenden Sedimente geben (Battelle Wash., 1985; JRB Associated, 1984):

- a) Bestandsaufnahme des Gütezustandes von Gewässern ("Gewässergütekartierung" im regionalen und großräumigen Maßstab);
- b) Altlasten-Identifizierung;
- c) Aufteilung der Kosten unter bekannten Einleitern oder anderen Verursachern von Schadstoffeinträgen;
- d) Zuteilung von genehmigten Einträgen in einem integrierten System;
- e) Untersuchung der Einflüsse von Sediment-Umlagerungen auf bestimmte Bereiche und Ökosysteme.

Angesichts dieser grundsätzlich verschiedenen Aspekte erscheint es fraglich, ob eine einheitliche Liste von Kriterien für alle Zielsetzungen genügt. Dies wird vor allem von jenen Bearbeitern angezweifelt, die ortsspezifische Untersuchungen durchgeführt haben. Vor allem die standortabhängige Frage nach der Zusammensetzung der Lebensgemeinschaften, die erhalten oder erreicht werden soll, kann eine Differenzierung der Kriterien innerhalb einer bestimmten Zielsetzung durch spezielle ökologische Gesichtspunkte erforderlich machen. Weiter ist zu beachten, daß die Sedimentqualität nicht nur von toxischen Schadstoffen bestimmt wird, sondern - vor allem in Gewässern mit geringem Wasseraustausch - z.B. auch von sauerstoffzehrenden und eutrophierenden Stoffen abhängt (Kausch & Förstner, 1986).

Das für die amerikanische Umweltbehörde erarbeitete Diskussionspapier der JRB Associated (1984) enthält fünf methodische Ansätze zur Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien. Sie basieren auf

- (1) Backgroundwerten,
- (2) Wasserqualitäts/Porenwasser-Vergleichen,
- (3) Sediment/Wasser-Gleichgewichten,
- (4) Sediment/Organismen-Gleichgewichten sowie
- (5) Bioassays.

Im folgenden werden diese Ansätze, für die es praktische Beispiele aus den verschiedenen EPA-Regionen gibt, vorgestellt und ein weiterer, denkbarer Ansatz (Desorptions-/bzw. Elutionsansatz) hinzugefügt.

3.1.1. BACKGROUND-ANSATZ

Dieser Ansatz kann unter zwei verschiedenen Blickwinkeln zur Qualitätsbeurteilung herangezogen werden:

- a) Für die kartographische Darstellung der Sedimentqualität, z.B. im Hinblick auf die Schadstoffbelastung, können als Bezugsgrößen die natürlichen Backgroundwerte eingesetzt werden. Dieselben sind für Schwermetalle hinreichend bekannt.
- b) Für die Umlagerung von Baggergut (oder auch die Einbringung von Abfallstoffen wie Klärschlämme) kann der "In-situ-Vorbelastungsansatz" herangezogen werden, bei welchem für jeden einzelnen Schadstoff der Gehalt im umzulagernden Sediment des Ablagerungsgebietes verglichen wird. Dabei ist zu beachten, daß insbesondere die feinkörnigen und damit schadstoffreichen Sedimente und Schwebstoffe sehr weiträumig verdriften können.

Ein Beispiel für eine solche Kriterien-Entwicklung wurde aus der EPA Region X (Staat Washington) berichtet, wo die Genehmigung einer Baggergutablagerung in einem Küstengewässer anstand (U.S. EPA, 1984). Es wurde festgelegt, daß die Ablagerung nicht genehmigungsfähig ist, wenn 1. ein einzelner Schadstoff die Konzentration der vorgegebenen Belastung um 25% überschreitet, oder 2. die Konzentration von drei Schadstoffkomponenten 10% über den ursprünglich in diesem Gebiet vorhandenen Sedimentgehalten liegt, oder 3. bei einem oder zwei Schadstoffen mit 10% bis 25% Überschreitung die Biotestkriterien nicht erfüllt werden. In allen übrigen Fällen müssen die Kriterien eines Biotests (Mortalitätstest an Amphipoden und Austernlarven) erfüllt werden.

Für den "Background-Ansatz" ist primär wichtig, wohin das verklappte Material verreibt, und wo es sich langfristig ablagert. Nur von sekundärer Bedeutung ist der ursprüngliche Ort der Einbringung ins Gewässer. Dies ist besonders wichtig bei Umlagerungsarbeiten in Tidehäfen. Hier verreibt das ausgeräumte Material bei Ebbstrom regelmäßig aus Zonen hoher Belastung heraus in Zonen geringerer Belastung.

3.1.2. WASSERQUALITÄTS-/PORENWASSER-ANSATZ

Dieser Ansatz geht von einem hinreichend hohen Informationsstand bei der toxikologischen Bewertung von Wasserdaten aus und setzt das im Gleichgewicht zu einer Sedimentprobe stehende Interstitialwasser in Beziehung zu den gesetzlich bereits festgelegten Wassergrenzwerten. Dem Vorteil einer direkten Analyse der Porenwasser-Inhaltsstoffe stehen mehrere Nachteile gegenüber, u.a. bei der technischen Durchführung der Porenwasserentnahme und die Anfälligkeit dieser Systeme für äußere Einflüsse, z.B. Redox- und pH-Effekte (Carignan et al., 1985). Außerdem ist zu berücksichtigen, daß nur ein Teil der Organismen im Sediment lebt. Unabhängig davon, ob Organismen im Sediment oder auf ihm leben, werden dieselben nicht nur durch das Porenwasser beeinträchtigt, wenn sie höherbelastete Sedimentpartikel di-

rekt "verarbeiten". Insgesamt scheint in diesem Bereich noch Grundlagenforschung notwendig, die aber auch der Entwicklung komplexerer Ansätze, z.B. im Bereich der Gleichgewichts- und "Bioassay"-Ansätze zugehen würde (siehe unten).

3.1.3. WASSER/SEDIMENT-GLEICHGEWICHTSANSATZ

Auch bei diesem Ansatz wird wie im Wasserqualitäts-/Porenwasser-Ansatz ein Bezug auf die breite Datenbasis der Wasserqualitätskriterien genommen. Aus Laborexperimenten soll der Verteilungskoeffizient (K_D) ermittelt werden. Er ist definiert als Quotient der Gleichgewichtskonzentrationen des Stoffes x im Sediment (C_s^x ; in mg kg^{-1}) und in der Wasserphase (C_w^x ; in mg L^{-1}):

$$K_D = \frac{C_s^x}{C_w^x} \quad (3.1)$$

Aus dem entsprechenden Wassergrenzwert läßt sich eine Sedimentgrenzkonzentration für den speziellen Schadstoff errechnen.

Für die praktische Vorgehensweise erscheint eine Unterteilung der Schadstoffe in drei Kategorien zweckmäßig (Battelle Wash., 1985):

- (a) Unpolare organische Verbindungen, die mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Feststoffprobe dominant korreliert sind. Der Verteilungskoeffizient (K_D) ist über diesen Parameter und den Oktanol/Wasser-Koeffizienten (K_{OW}) zu normieren (Karickhoff, 1981) wie in Gleichung (3.2):

$$K_D = 0.63 K_{OW} / \text{Feststoffanteil des organischen C} \quad (3.2)$$

(0.63 ist ein empirisch gewonnener Koeffizient)

Bei diesen Substanzen (z.B. PCB, DDT, PAK) sind vorrangig übertragbare und für die Kriterienentwicklung verwertbare Resultate zu erwarten.

- (b) Metalle sind bezüglich ihrer K_D -Werte neben organischen Substanzen mit anderen Komponenten mit sorptionsaktiven Oberflächen korreliert. Die toxikologischen Effekte sind bislang nicht oder eher gegenläufig mit diesen Parametern (z.B. Eisenoxidhydrate, Manganoxide) korrelierbar, so daß derzeit dieser Gleichgewichtsansatz bei den toxischen Metallen nicht verwertbar erscheint (Förstner et al., 1985b).
- (c) Polare organische Substanzen (z. B. Phenole, Polymere mit funktionellen Gruppen, oberflächenaktive Substanzen) sind in ihrem spezifischen Sorptionsverhalten weitgehend unbekannt und werden u.a. durch die Anionen- und Kationenaustauschkapazität und Oberflächenladungsdichte als Funktion von pH und komple-

xeren Eigenschaften so nachhaltig beeinflusst, daß der K_D -Ansatz auch langfristig nicht für eine Kriterienentwicklung in Frage kommen dürfte. Bislang stehen Felddaten nur aus wenigen marinen und ästuaren Beispielen zur Verfügung.

3.1.4. SEDIMENT/ORGANISMEN-GLEICHGEWICHTSANSATZ

Dieser Ansatz sieht vor, Grenzwerte für Nahrungsmittel als Bezugsbasis für die Berechnung der höchsten tolerierbaren Schadstoffkonzentrationen im Sediment zu verwenden. Wie bei den Wasserqualitätskriterien ist die Frage der Gleichgewichtseinstellung und der dabei wirksamen Einflußfaktoren kritisch zu stellen. Im Prinzip bieten sich dieselben Stoff-Kategorien wie beim Wasser/Sediment-Gleichgewichtsansatz an: (a) Unpolare organische Substanzen, (b) Schwermetalle, (c) polare organische Substanzen. Der Bezug auf eine Lipid-normierte Basis bei den Gewebekonzentrationen (C_t^x ; t für "tissue") scheint nach Gleichung (3.3) in erster Näherung für alle drei Kategorien gültige Resultate zu bringen (Pedicord, 1984):

$$\log SQC = (\log C_t^x - 0.28) + \log TOC \quad (3.3)$$

(0.28 ist ein empirischer Faktor für die relativen Aktivitäten von hydrophoben und neutralen Verbindungen im Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC) und in den Lipidanteilen, $TOC = C_{org} (\%)$ als Massenanteil am getrockneten Sediment).

Auch hier ist jedoch die Übertragbarkeit der Ergebnisse am besten für die unpolaren organischen Substanzen, für die sich außerdem die folgenden Korrelationen zwischen den Biokonzentrationsfaktoren (BCF) und den Wasserqualitätskriterien (WQC) ableiten lassen (Gleichungen (3.4) und (3.5)).

$$\log C_t^x = \log BCF + \log WQC \quad (3.4)$$

und

$$\log BCF = 0.98 \log K_{OW} - 0.063 \quad (3.5)$$

(die empirischen Zahlenwerte "0.98" und "-0.063" wurden von Peddicord (1984) nach Gleichungen aus der Literatur eingesetzt). Dieser Ansatz hat einen wesentlichen Vorteil darin, daß er eine Beziehung zwischen der Gesamt-Schadstoffbelastung (Wasser + Sediment) und dem entsprechenden Anreicherungseffekt herstellt. Er bildet damit auch einen Anreiz für vergleichende Untersuchungen von Labor- und Felddaten (Farrington & Westall, 1986). Nachteilig ist bislang der Mangel an toxikologischen Daten.

Über diese Gleichgewichtsberechnungen hinaus wurde anlässlich des EPA-Workshop im November 1984 (Battelle Wash., 1985) ein statistischer Ansatz zur Ermittlung eines sogenannten "mutmaßlichen no-effect levels" mit ökologischer Zielsetzung

für ortsspezifische Untersuchungen vorgeschlagen, der zu der komplexen Bioassay-Methode überleitet.

3.1.5. BIOASSAY-ANSATZ

Dieser Ansatz benutzt die Dosis-Wirkung-Beziehungen für Testorganismen in Sedimenten mit bekannten Schadstoffkonzentrationen, wobei Mortalitätsraten, sublethale Effekte oder Biokonzentrationsfaktoren gemessen werden. Für die Übersichtstests der EPA/Corps of Engineers-Richtlinien (U.S. EPA, 1977), insbesondere für die Genehmigung von Baggergutablagerungen (Engler, 1980) wurden drei Bioassay-Verfahren vorgeschlagen:

- (a) Flüssig-Phasen-Test mit Algen und Zooplankton zur Messung von Stimulation und Toxizität (Mortalitätstests an Sediment Eluaten);
- (b) Feststoffphasen-Test für benthische Organismen mit jeweils einer filtrierenden, bodenfressenden und grabenden Spezies (ebenfalls Mortalitätstest wegen der eindeutigen Dosisbestimmung);
- (c) Bioakkumulationstest im Feld mit ortsspezifischen Organismenpopulationen auf der Basis eines signifikanten Unterschieds (95% Vertrauenswahrscheinlichkeit) der Schadstoffbelastung zu einem unbelasteten, ähnlich texturierten Sediment.

Solche Tests sind zwar eine wesentliche Komponente bei der Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien, doch wäre ein ausschließlicher Bezug von Kriterien auf Bioassays mit schadstoffdotierten Sedimenten ein außerordentlich langer und schwieriger Prozeß, da diese Entwicklung über ein breites Spektrum von Organismenspezies, Sedimentzusammensetzungen und Umwelteinflüssen durchgeführt werden müßte.

Es wurde deshalb jüngst eine sogenannte "Sedimentsqualitätstest-Triade" vorgeschlagen (Long & Chapman, 1986), die aus Messungen der chemischen Sedimentkontamination, Toxizitäts-Labortests und Veränderungen der Organismenpopulation im Sediment besteht. Bei einer solchen Untersuchung im Puget Sound (Staat Washington) wurde für das Gesamtgebiet eine gute Übereinstimmung zwischen den drei Komponenten des Testsystems beobachtet, während an den einzelnen Meßstationen beträchtliche Unterschiede auftraten, die z.B. eine direkte Aussage von chemischen Daten auf biologische Effekte nicht zulassen. Kritisch anzumerken ist, daß beim Bioassay-Ansatz bisher die Langzeitaspekte (z.B. Änderungen der Milieu-Verhältnisse) zu wenig berücksichtigt wurden (Marquenie & Tent, 1987).

Eine Abschätzung der biologischen Verfügbarkeit nach chemischen Auslaugungsversuchen, die in den vergangenen Jahren in größerer Zahl sowohl an marinen als auch limnischen Sedimentproben durchgeführt wurden, ist bislang nur unzureichend möglich, da keine der auslaugbarer Fraktionen eines Metalls notwendigerweise demjenigen Anteil entspricht, der durch einen Organismus aufgenommen wird. Ursache für

das Fehlen eines quantitativen Zusammenhangs sind die häufig mangelnden Kenntnisse über die physiologischen und ökologischen Charakteristika des betreffenden Organismus sowie insbesondere das Auftreten von unbekanntem Konkurrenz-Mechanismen. Da die Bioverfügbarkeit von gelösten Spezies in der Regel um Größenordnungen über der von Feststoffen liegt, kommt dem methodischen Ansatz der Analyse von Porenlösungen besondere Bedeutung zu.

3.1.6. DESORPTIONS-/ELUTIONSANSATZ

Bei diesem Ansatz steht die Rücklösung von Schadstoffen aus dem Sediment in den Wasserkörper im Vordergrund. In den meisten Fallbeispielen wird auf das weitere Schicksal der dann gelöst vorliegenden Schadstoffe bzw. deren Wirkung auf Organismen nicht weiter eingegangen. Entsprechend den zu erwartenden Zeitskalen können folgende Fälle unterschieden werden:

- a) Kurzfristige Mobilisierung von Schadstoffen (innerhalb von Stunden) wie sie z.B. beim Verklappen von Baggergut oder bei Umlagerungen im Gewässer auftreten kann. Hier können im Labor durch Ansetzen von entsprechenden Wasser-Sediment-Suspensionen die entsprechenden Verhältnisse (pH-Wert, Salzgehalt, Temperatur, Sauerstoffgehalt) im natürlichen Gewässer angenähert simuliert werden.
- b) Mittelfristige Mobilisierung von Schadstoffen (innerhalb weniger Wochen), wie sie z.B. für Cadmium aus anoxischen Süßwassersedimenten beim Verbringen in Salzwasser beobachtet wurden (Prause et al., 1985; Salomons et al., 1982). Bei Langzeit Schütteltests (Brannon et al., 1980) und Säulenversuchen (van der Sloop et al., 1985b) können u.a. die Flüssigkeits/Feststoffverhältnisse variiert werden, und so einerseits die maximal möglichen Konzentrationen im Eluat und andererseits die maximale Eluierbarkeit erfassen (Ham et al., 1980). Während diese Experimente bisher meist im Labormaßstab durchgeführt wurden, können die natürlichen Umgebungsbedingungen am besten in großvolumigen Tankexperimente (in-situ) simuliert werden (Santschi, 1985; Schulz-Baldes et al., 1983).
- c) Langfristige Veränderungen der Schadstoffbindung, z.B. durch diagenetische Effekte. Das Langzeitverhalten von Schadstoffen in Schlämmen läßt sich durch die Anteile typischer Bindungsformen besser charakterisieren als durch die Gesamtkonzentration des betreffenden Schadstoffs. Eine Abschätzung von Langzeiteffekten, die von diesen Substanzen ausgehen können, erfordert neben bestimmten Annahmen über mobilisierende Faktoren die Kenntnis der wichtigsten "Pools" an kritischen Schadstoffen. Eine Abschätzung der Bindungsanteile z.B. von Schwermetallen in Gewässerschlämmen erfolgt z.Z. vor allem durch chemische Auslaungsverfahren. Insbesondere durch Anwendung verschiedener wirksamer Lösungsmittel in Sequenz läßt sich eine ungefähre Abfolge der Bindungsintensitäten erkennen. Die Auswahl der Elutionsmedien sollte sich an der speziellen Problemstellung bzw. Zielsetzung orientieren (Förstner, 1985c), doch gibt es die erwähnte

Standardfolge, bei der fünf bis sechs Gruppen von Bindungsformen nacheinander abgetrennt werden (vgl. Kap. 2.1.3.2.).

Die dabei gewonnenen Fraktionen entsprechen nur in Ausnahmefällen einer spezifischen Schwermetallverbindung am Feststoff, und sind durch die Wahl des Auslaugungsmediums und die speziellen Versuchsbedingungen definiert ("operationelle Phasen"). Im allgemeinen simuliert jedoch das Elutionsmittel bereits eine bestimmte - möglicherweise erst langfristig wirksame - Umweltbedingung. Z.B. lassen sich durch Veränderungen der Ionenstärke (im Auslaugungsschritt "Kationenaustausch") die Verhältnisse im Übergangsbereich Fluß/Meer teilweise abschätzen, oder es können durch die Anwendung reduzierender Lösungen die Bedingungen bei einer Ablagerung von Schlämmen unter Sauerstoffabschluß nachvollzogen werden. Insgesamt am wichtigsten für eine Schwermetallremobilisierung erscheint das Auftreten saurer Milieubedingungen, entweder durch den Einfluß saurer Niederschläge oder durch eine Oxidation sulfidischer Bestandteile in den Ablagerungen. Den pH- und Redoxveränderungen ist deshalb besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

3.2. AUSLAUGTESTVERFAHREN

Die Deponierung von kontaminierten Sedimenten, von Industrie- und Verbrennungsrückständen, Müll und anderen Abfallstoffen in der Umwelt macht neben der Aufstellung von Qualitätskriterien auch die Entwicklung von Testverfahren erforderlich, mit denen die Umweltverträglichkeit dieser Materialien bestimmt werden kann. Solche Prozeduren sollten mit möglichst geringem verfahrenstechnischen und instrumentellem Aufwand umfassende Aussagen über das Verhalten - auch für mittel- und langfristige Zeiträume - gewährleisten.

Die größte Gefährdung geht von der Mobilisation der Schadstoffe und dem Transport in die umgebende Ökosphäre aus. Die Weiterverbreitung kann in Form staub- und gasförmiger Emissionen über die Luft und in Form gelöster Verbindungen über die Hydrosphäre erfolgen. Für den Großteil der Schadstoffe, insbesondere der Schwermetalle, dürfte primär der Transportweg über die Lösungsphase von Bedeutung sein. Geeignete Tests sollten daher vor allem das Auslaugverhalten schadstoffhaltiger Feststoffe beschreiben und eventuell durch eine Standardisierung Vergleiche unterschiedlicher Materialien zulassen.

Zur Charakterisierung des Auslaugverhaltens müssen die folgenden Fragen beantwortet werden (Ham et al., 1980; van der Sloot et al., 1984):

- Welche maximalen Schadstoffkonzentrationen können in der Lösungsphase auftreten ?
- Welche Parameter beeinflussen die Mobilisation der einzelnen Schadstoffe und damit die Konzentrationen in der Lösung ?

- Wie wirken sich Änderungen der physikalischen und chemischen Bedingungen im Deponiekörper und in der Lösungsphase auf die Freisetzung und den Transport der Schadstoffe aus ?
- In welchen Zeiträumen muß mit einer Freisetzung von Schadstoffen gerechnet werden ?
- Wie verhält sich ein bestimmtes Material im Vergleich zu anderen kontaminierten Feststoffen ?

Diese Fragen beschreiben zugleich die an Auslaugungstests zu stellenden Anforderungen und verdeutlichen, daß sie nicht durch einen einzelnen Test beantwortet werden können. Hinzu kommt, daß Auslaugungstests unter definierten Bedingungen im Labor durchgeführt werden, wobei die tatsächliche Prognose der Schadstoffemissionen 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 Deponiebedingungen im Labortest simuliert werden können.

Es gilt also, für jedes Material sehr intensive Studien zur Auslaugbarkeit der betreffenden Schadstoffe vorzunehmen, wobei die Testverfahren der jeweiligen Situation, dem spezifischen Abfallstoff und den potentiell eintretenden Milieuveränderungen angepaßt werden müssen. Da es Ziel eines Auslaugungstests ist, das gesamte Freisetzungspotential eines schadstoffhaltigen Materials 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 Abfallart 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 gleiche Abfallarten handelt, die unter gleichbleibenden Verhältnissen abgelagert werden.

Neben der Simulierung realer Deponieverhältnisse im Labormaßstab wird von einem Auslaugungstest eine ökotoxikologische Bewertung der Meßergebnisse erwartet. Für Prognosen über das mittel- und langfristige Verhalten toxischer Schadstoffe nach der Deponierung von Abfallmaterialien 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 Abfallarten aufgrund der ablaufenden Umsetzungs- und potentieller Mobilisierungsprozesse je nach Alterungsgrad relativ typische Zusammensetzungen der Sickerwässer zu erwarten sind. Die chemische Zusammensetzung der Sickerwässer ist dabei entschei-

dend für die spezifischen chemischen Formen der einzelnen Schadstoffverbindungen und damit für das Transportverhalten im Untergrund des Deponiekörpers, den Eintrag in das Grundwasser oder die Bioverfügbarkeit. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur das Auslaugverhalten von Schwermetallen betrachtet werden. Für organische Schadstoffe können, besonders in Sondermülldeponien, zusätzliche Kriterien (z.B. Austrag über Lösungsvermittler) wirksam sein, deren Ermittlung nur über spezielle Testverfahren möglich ist.

Die wesentlichen chemischen, physikalischen und biologischen Faktoren, welche die Auslaugbarkeit von Schwermetallen beeinflussen, sind in der nachfolgenden Aufstellung wiedergegeben (Ham et al, 1980; Tauber, 1987; van der Sloot et al., 1987):

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
- Milieueränderungen durch biologische Aktivität (Redox)

Die chemische Zusammensetzung der Auslaugungsflüssigkeit richtet sich nach den Ablagerungsbedingungen des Abfallstoffes. Den stärksten Einfluß auf die Auslaugbarkeit von Schwermetallen hat der pH-Wert. Sowohl niedrige als auch hohe pH-Werte können sich mobilisierend auswirken. 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 Metallverbindun-

gen. 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.

Die Auslaugungsraten richten sich auch nach Dauer, Art und Anzahl der jeweiligen Behandlungen. 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
- Schütteltest
- Kaskadenschütteltest
- Standtest.

Die Wahl der Auslaugungstechnik hängt von den Ablagerungsbedingungen ab, die simuliert werden sollen. Ist der zeitliche Konzentrationsverlauf und insbesondere die Anfangskonzentration der Schwermetalle im Eluat von Interesse, wird man einen Säulentest 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 die natürlichen Bedingungen in einer Deponie realistischer wider, da hiermit das Durchsickern, z.B. von Regenwasser, besser simuliert werden kann. Einen Standtest an einem blockförmigen Abfallkörper wird man nur dann einsetzen, wenn es sich um chemisch stabilisierte oder verfestigte Abfallmaterialien 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 Säulentests. 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 Säulen-

elution), wodurch allerdings eher die Verhältnisse in einer gefluteten Deponie simuliert werden. Geht man davon aus, daß in solchen Tests der "worst case" nachgestellt werden soll, erscheint die inverse Säulenelektion im Vergleich zum Schütteltest dennoch realistischer die Verhältnisse in einer Deponie wiederzugeben. Insbesondere da durch den kontinuierlichen Abzug der Auslaugungsflüssigkeit im Säulentest die tatsächlichen Feststoff-/Lösungsgleichgewichte sowie die Zeitabhängigkeit der Auslaugung wirklichere simuliert werden (Tauber, 1987).

Bei der Entwicklung von Auslaugungsverfahren, die möglichst deponieähnliche 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 Deponieverhältnisse 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 einer Abfalldeponie ein bestimmtes Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis erreicht wird. Dieser Zeitraum wird z.B. durch die Porosität des Materials und durch die geohydrologischen Verhältnisse der Deponie bestimmt. Im Falle einer Landdeponie wird es lange dauern, bis ein Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis höher als 3 erreicht wird, so daß insbesondere Kurzzeitphänomene von Interesse sind. Wird ein Abfallstoff andererseits in einem Gewässer (See, Meer) deponiert, dann ergibt sich ein hohes Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis, so daß hier mittel- bis langfristige Effekte einbezogen werden müssen. In solchen Fällen muß auch eine für das Ablagerungsmilieu charakteristische Auslaugungsflüssigkeit eingesetzt werden (van der Sloot et al., 1984).

Ein umfassendes Auslaugungsverfahren für Verbrennungsrückstände wurde von van der Sloot und Kollegen (1984) entwickelt und ist als sogenannter "SOSUV-Test" (SOSUV = Studiegroep Ontwikkeling Standaard Uitloogtesten Verbrandingsresiduen) auch auf andere Abfallstoffe anwendbar.

In der Regel werden die Proben zunächst getrocknet. Sie sollten keine Partikel größer 3 mm enthalten, da sonst die Reproduzierbarkeit durch kleine Kontaktflächen und unterschiedliches Fließverhalten in Säulentests beeinträchtigt werden kann. Ein pH-Test gibt wichtige Hinweise für das Auslaugungsverhalten des Materials und der einzelnen Schwermetalle. Genügt eine grobe Abschätzung der Auslaugbarkeit, kann ein Schütteltest mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 5 durchgeführt werden. Ist eine genauere Charakterisierung des Materials erforderlich, dann sollte

ein Säulentest und ein fünfstufiger Kaskadenschütteltest vorgenommen werden. Zu- vor stellt sich die Frage, welches Auslaugungsreagenz eingesetzt und welches Ablagerungssystem simuliert werden soll. Weitere Fragen betreffen das Langzeitverhalten und die maximal auslaugbaren Mengen. Das Vorgehen richtet sich nach der jeweili- ge Fragestellung. Die einzelnen Schritte und Testverfahren werden in der Arbeit von van der Sloot et al. (1984) ausführlich diskutiert, so daß an dieser Stelle nur darauf verwiesen werden soll.

Bisher wurde das Auslaugverhalten von Schwermetallen hauptsächlich unter dem "worst case"-Aspekt betrachtet, d.h. daß der Abfallstoff als feinkörniges Material mit einem entsprechend hohen Oberflächen-/Volumen-Verhältnis vorliegt. Das sind op- timale Bedingungen für eine gute Wechselwirkung zwischen Auslaugungsflüssigkeit und Feststoffen. In der Praxis, insbesondere bei chemisch stabilisierten und verfestig- ten Abfällen, sind solche Verhältnisse selten gegeben, so daß Diffusionsvorgänge von Schwermetallen aus dem Abfallmaterial in die umgebende Lösung in mittelfristige bzw. Langzeitbetrachtungen mit einbezogen werden müssen.

Van der Sloot & Wijkstra (1984) führten Diffusionsmessungen an verfestigten Ver- brennungsrückständen durch. Aus den nach bestimmten Zeitabständen ausgelaugten Mengen der einzelnen Metalle läßt sich ein Fluß J ($\text{mMol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) durch die Fest- stoffoberfläche in die Lösung berechnen. Dieser Wert wird logarithmisch gegen $\log t$ (t = Kontaktzeit) aufgetragen. Solange die Konzentrationsänderungen in dem Volu- menelement an der Grenzfläche, aus dem die Diffusion stattfindet, gering sind, ist es möglich ein einfaches eindimensionales Diffusionsmodell zu verwenden. Mit dessen Hilfe können verschiedene Produkte verglichen, sowie der Einfluß äußerer Faktoren auf die Diffusionsraten ermittelt werden. Die Steigung in dem log-log-Diagramm von Fluß J gegen die Kontaktzeit t sollte dann $-1/2$ betragen, da der Fluß einer Metallver- bindung durch die Grenzfläche Feststoff/Lösung durch

$$J = S_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (3.6)$$

gegeben ist (Jost, 1960). Dabei ist S_0 die Gesamtkonzentration eines Metalles in dem Feststoff (mMol cm^{-3}), D ist der Diffusionskoeffizient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) und t die Kontakt- zeit. Die Entfernung von der Oberfläche, definiert als die Tiefe x_c , in der eine Kon- zentrationsänderung infolge der Diffusion zu beobachten ist, berechnet sich zu

$$x_c = \sqrt{2Dt}. \quad (3.7)$$

Da die Gesamtkonzentration S_0 nur zum Teil den Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche beeinflußt, wird ein Korrekturfaktor f eingeführt. Zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_e ergibt sich damit die folgende Gleichung:

$$D_e = \pi t \left(\frac{J}{f S_0} \right)^2 \quad (3.8)$$

Der Faktor f bezeichnet den maximalen Anteil eines Metalles, der nach Zerkleinerung des verfestigten Materials bei einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 100 mit verdünnter Säure ($\text{pH} = 4$) auslaugbar ist. Sollte das Material bei der Ablagerung aggressiveren Bedingungen ausgesetzt sein, muß der Faktor mit den entsprechenden Auslaugungsreagenzien bestimmt werden. Dies wird jedoch in der Regel nur selten der Fall sein.

Die Messung des Flusses J muß in einem Medium erfolgen, das den Ablagerungsbedingungen entspricht, z.B. in Fluß- oder Meerwasser, wenn das Material dort deponiert werden soll. Neben der Zusammensetzung des Mediums wirken sich die Porosität und die Permeabilität des Produktes, welche stark von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Materials abhängen, die Temperatur und in hohem Maße der pH-Wert in den Porenräumen auf den effektiven Diffusionskoeffizienten aus.

Zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von verfestigten Abfallstoffen, insbesondere des Langzeitverhaltens, dürfte die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Metalle realistischer sein als die Durchführung von Auslaugtests an dem pulverisierten Material. Eine Zusammenstellung von Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlichen Abfallprodukte und die verschiedenen Metalle wäre daher sehr hilfreich und würde, auch aufgrund der gegebenen Vergleichsmöglichkeiten, zu einer verbesserten Beurteilung dieser Materialien beitragen. Zum besseren Verständnis des Verhaltens von Schwermetallen müssen in zukünftigen Untersuchungen die einzelnen chemischen Formen der Metalle, sowohl im Abfallmaterial als auch in Poren- und Sickerlösungen, differenziert werden, da sie nicht nur toxikologisch von Bedeutung sind, sondern auch das Diffusionsverhalten und damit die Auslaugbarkeit bestimmen.

3.2.1. AUSLAUGUNG VON FLUGASCHEN

Die Auslaugbarkeit von Schwermetallen aus Flugaschen wird zunächst durch die Verbrennungsbedingungen bestimmt. Leichter flüchtige Elemente reichern sich durch Kondensation auf der Oberfläche von Flugaschepartikeln an und haben gegenüber den Matrixelementen eine höhere Verfügbarkeit bei Auslaugungsvorgängen. Im Vergleich zu den Flugaschen haben die Grobaschen bzw. Granulate, aufgrund anderer Entstehungsprozesse, nur eine geringe Oberflächenverfügbarkeit von Schwermetallen. Bei diesen Materialien sind die Metalle fast vollständig "eingekapselt" und damit für Auslaugungsvorgänge in einer Deponie weniger verfügbar. Da es sich bei den Aschen um oxidiertes anorganisches Material handelt, kommt es nach ihrer Deponierung zu keinen wesentlichen Änderungen des Redoxpotentials, die vor allem durch die Zersetzung organischer Substanzen verursacht werden. Insofern ist der

Parameter Redoxpotential gegenüber dem pH-Wert für die Auslaugung von Flugaschen - anders als für die Auslaugung von Baggerschlamm - von untergeordneter Bedeutung (Tauber, 1987).

Die Abbildung 36 zeigt, daß die Auslaugungsraten der oberflächenverfügbaren Metalle Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Cadmium und Blei einer Flugasche in destilliertem Wasser bei einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis L/S = 5 für pH-Werte < 6 stark anwachsen. Für pH-Werte > 9 ist auffällig, daß insbesondere die Auslaugungsraten für Arsen zunehmen.

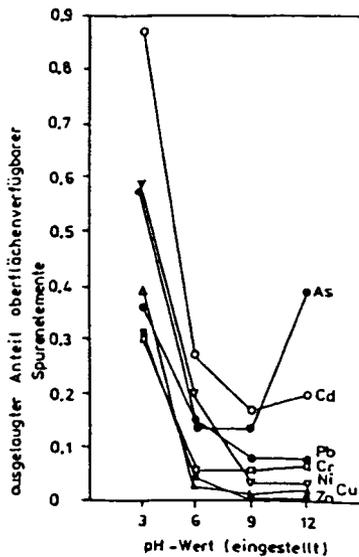


Abbildung 36: Ausgelaugter Anteil oberflächenverfügbarer Schwermetalle einer Flugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert (Werte für L/S = 5) (nach Theis & Wirth, 1977)

Dies wird auch durch Untersuchungen von Breslin & Duedall (1983) bestätigt. Sie fanden heraus, daß die Arsen-Auslaugungsraten verschiedener Flugaschen, sowohl in destilliertem Wasser als auch in Salzwasser mit zunehmendem pH-Wert ansteigen. Bei pH 12 wurden in destilliertem Wasser mehr als 80% und in Salzwasser bis zu 55% des oberflächenverfügbaren Arsens ausgelaugt. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von de Groot et al. (1987), die in einer Untersuchung an 50 Flugaschen für die Elemente Arsen, Antimon, Selen, Molybdän, Wolfram und Vanadium ein Auslaugungsmaximum bei neutralen pH-Werten und eine Abnahme der Eluatkonzentrationen bei niedrigeren und höheren pH-Werten feststellten.

Da die Freisetzung von Schwermetallen aus Flugaschen wesentlich von dem pH-Wert des Asche-Wasser-Systems bestimmt wird, haben van der Sloot und Kollegen (1984, 1985b) den Zusammenhang zwischen dem Säure-Base-Verhalten von Aschen und ihrer chemischen Zusammensetzung näher untersucht. Das Säure-Base-Verhalten beruht hauptsächlich auf dem Anteil der Elemente Calcium, Magnesium und Schwefel, die auf der Oberfläche der Aschepartikel stark vertreten sind, und zu einem geringen Teil (4%) auf dem Gehalt an Al_2O_3 . Die sauren (SO_3 , Al_2O_3) und alkalischen (CaO , MgO) Hauptbestandteile werden durch die folgende empirische Formel miteinander ins Verhältnis gesetzt:

$$R = \frac{CaO + MgO}{SO_3 + 0.04 \cdot Al_2O_3} \quad (3.9)$$

Neben den R-Werten wurden auch die Gleichgewichts-pH-Werte nach einer Kontaktzeit von 10 min. für ein Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 100 bestimmt. Die Zuordnung von R- und pH-Werten zeigt Abbildung 37.

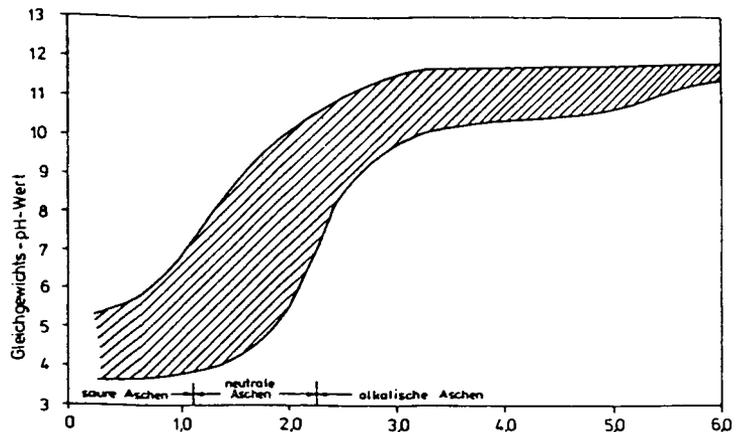


Abbildung 37: Unterscheidung zwischen sauren, neutralen und alkalischen Aschen aus Kohlekraftwerken aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (ausgedrückt durch $R = (CaO + MgO)/(SO_3 + 0.04 \cdot Al_2O_3)$) (nach van der Sloot et al., 1985b)

Danach läßt sich das Säure-Base-Verhalten dieser Aschen wie folgt klassifizieren:

- Für $R < 1.1$ liegen sauer reagierende Aschen vor (Gleichgewichts-pH-Wert < 7);
- für $1.1 < R < 2.2$ liegen neutral bis schwach alkalisch reagierende Aschen vor (Gleichgewichts-pH-Wert zwischen 7 und 10);

- für $R > 2.2$ liegen alkalisch reagierende Aschen vor (Gleichgewichts-pH-Wert > 10).

Nach dieser Einteilung ist die Mehrheit der von van der Sloot et al. (1985b) untersuchten Flugaschen als neutral und alkalisch zu bezeichnen.

Der Gleichgewichts-pH-Wert in Asche-Wasser-Systemen hängt stark von dem Puffervermögen der Lösung und dem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis ab. In der Regel nehmen mit wachsendem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis auch die auslaugbaren Metallanteile zu. Die elementspezifischen Auslaugungspotentiale für mehr als 50 Flugaschen aus verschiedenen Kraftwerken mit Staubfeuerungen wurden von van der Sloot et al. (1985b) untersucht und sind in Tabelle 26 wiedergegeben.

Tabelle 26: Elementspezifische Auslaugungspotentiale in % für Flugaschen aus Steinkohlen-Staubfeuerungen ($L/S = 100$; pH = 4 eingestellt) (nach van der Sloot et al., 1985b)

Element	Auslaugungspotential	Element	Auslaugungspotential
B	20-50	Zn	0.5-5
Na	3-10	As	10-50
Mg	1-5	Se	20-70
Al	0.05-0.5	Sr	5-10
Si	0.05-0.1	Mo	> 50
SO_4^{2-}	> 70	Cd	0.1-20
K	0.5-2	Sb	5-20
Ca	15-40	Ba	1-4
V	10-30	W	10-30
Cr	0.5-3	Pb	0.1-10
Cu	0.1-5	U	0.1-1

Nach der Tabelle ergeben sich hohe Auslaugungspotentiale für die Elemente Bor, Arsen, Selen, Molybdän, Vanadium und für SO_4^{2-} . Das elementspezifische Auslaugungsverhalten wird bei geringen Flüssigkeits-/Feststoffverhältnissen wesentlich dadurch beeinflusst, ob es sich nach der obigen Klassifikation um saure, neutrale oder alkalische Aschen handelt. Anhaltswerte für die unterschiedlichen Aschen sind in der Tabelle 27 wiedergegeben. Diese Auslaugungsraten wurden in 24-stündigen Schütteltests mit destilliertem Wasser bei einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 5 bestimmt, wobei die pH-Werte der Asche-Wasser-Systeme nicht von außen eingestellt wurden.

Tabelle 27: Elementspezifische Auslaugungsraten. in % für Flugaschen aus Steinkohlen-Staubfeuerungen (L/S = 5; pH nicht eingestellt) (nach van der Sloot et al., 1985b)

Element	Auslaugungsrate		
	saure Aschen	neutrale Aschen	alkalische Aschen
B	30	1-30	1
Mg	1-2	0.001-2	0.001
Al	0.001-0.1	0.001-0.1	0.001
Si	0.01	0.005-0.01	0.005
SO ₄ ²⁻	50-100	50-100	50-100
Ca	10-15	5-15	10-15
Sc	10-50	0.5-50	0.5
V	0.5	0.005-0.5	0.005
Cr	0.05	0.05-1	1
Cu	0.01-10	0.005-0.01	0.01
Zn	0.01-5	0.005-0.1	0.01
As	1-5	0.1-2	0.1
Mo	10-100	70-100	70-100
Cd	0.1-20	0.01-0.05	0.05
Sb	5-10	0.02-5	0.02
W	20	1-20	1
Pb	0.005-0.5	0.005-0.1	0.01
U	0.05	0.01-0.05	0.02

Auch hier zeigt sich wieder, vor allem für die Elemente Bor, Vanadium, Kupfer, Zink, Arsen, Cadmium und Antimon, daß bei sauren Deponiebedingungen erhöhte Anteile an Schwermetallen freigesetzt werden können.

Das Langzeitverhalten deponierter Flugaschen läßt sich, wie bereits erwähnt, mit Hilfe von Säulen- bzw. Kaskadenschütteltests ermitteln. Mit wachsendem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis und entsprechender Dauer kann es bei alkalischen Aschen zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Abnahme des pH-Wertes im Eluat kommen, die mit einer Freisetzung bestimmter Schwermetalle verbunden ist. Mit zunehmender Dauer werden jedoch die für Auslaugungsvorgänge verfügbaren Metallanteile abnehmen. Das Langzeitverhalten von Flugaschen wird wesentlich von den Vorgängen bestimmt sein, die zu einer Nachlieferung oberflächenverfügbarer Metalle führen. Dies kann bei der Zerstörung der Aluminumsilikatmatrix der Flugasche-

partikel, z.B. infolge von Verwitterung, der Fall sein. Ebenso können langfristig auch saure Niederschläge neue Freisetzungsschübe von Schwermetallen auslösen.

Da die Simulation des Langzeitverhaltens von Flugaschen in Säulentests zeitaufwendig ist, schlagen van der Sloot und Kollegen (1984) hierfür Kaskadenschütteltests vor. Durch Auswechseln der Auslaugungsflüssigkeit werden bei diesen Tests hohe, kumulative Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisse erreicht, die einer entsprechend langen auslaugungswirksamen Zeitspanne zugeordnet werden können. Die dem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis zuzuordnende Zeitskala ist dabei von der tatsächlichen Zeit abhängig, die notwendig ist, um z.B. in einer Deponie ein bestimmtes Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis zu erreichen. Mit Hilfe des Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisses kann auch eine Verbindung zwischen Säulen- und Schütteltests hergestellt werden. Abbildung 38 zeigt die kumulativen Auslaugungsraten einer Flugasche die für Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisse > 5 durch Säulentests und für Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisse > 10 durch Kaskadenschütteltests erzielt wurden. Die Kurvenverläufe flachen für die Mehrzahl der Metalle mit wachsendem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis ab. Das bedeutet, daß sich die Auslaugungsraten im Laufe der Zeit verringern.

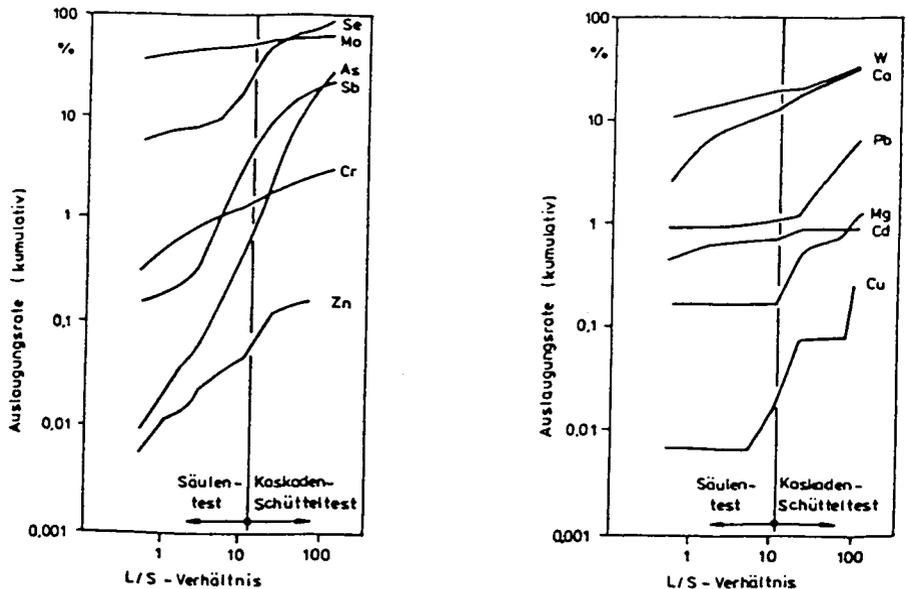


Abbildung 38: Elementspezifische Auslaugungsraten (kumulativ) einer neutralen Flugasche in Abhängigkeit vom Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis (nach van der Sloot et al., 1984)

Die Kenntnis der Auslaugbarkeit und der Gesamtgehalte von Schwermetallen in den Eluaten kann nur eine begrenzte Sicht zum umweltrelevanten Verhalten der Metalle in Flugaschedepositionen vermitteln. In letzter Zeit konzentrierte sich daher das Interesse auf die Bestimmung der chemischen Schwermetallspezies, sowohl an den Flugaschepartikeln als auch in den Eluaten.

Über die in wäßrigen Flugascheeluaten vorkommenden physiko-chemischen Formen einzelner Schwermetalle finden sich Hinweise bei Breslin & Duedall (1983), van der Sloot et al. (1985b), Turner (1981), Turner et al. (1982) und Wadge & Hutton (1987). In den Untersuchungen von Turner (1981) und Turner et al. (1982) an mehreren Flugaschen verschiedener Kohlekraftwerke zeigte sich, daß sowohl Arsen(V) als auch Arsen(III) ausgelaugt werden. Die Auslaugungsraten von Arsen(V) waren dabei pH-Wert-abhängig. Demgegenüber waren die Auslaugungsraten von Arsen(III) in dem pH-Bereich von 3 bis 12 nahezu konstant. Schütteltests mit Flugaschen in Salzwasser zeigten ebenfalls, daß Arsen(III) und Arsen(V) ausgelaugt werden (Breslin & Duedall, 1983). Insgesamt kann aufgrund der bisherigen Untersuchungen angenommen werden, daß in Flugascheeluaten bei höheren Verdünnungen (z.B. bei einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 50) das gegenüber dem Arsen(III) weniger toxische Arsen(V) dominiert. Bei kleineren Flüssigkeits-/Feststoffverhältnissen vergrößert sich der Arsen(III)-Anteil gegenüber dem Arsen(V)-Anteil (van der Sloot et al., 1985b). Antimon zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Elemente Vanadium, Chrom, Selen, Molybdän und Wolfram dürften hauptsächlich als anionische Oxide vorliegen: Molybdän und Wolfram als MoO_4^{2-} bzw. WO_4^{2-} , Chrom als CrO_4^{2-} oder bei sehr hohen Flüssigkeits-/Feststoffverhältnissen bzw. geringen pH-Werten auch als Cr^{3+} , Vanadium als VO_3^- . Bei Lysimeteruntersuchungen an Flugaschen aus einer Schmelzfeuerung wurde Chrom zu mehr als 95% in Form von Chromat (CrO_4^{2-}) ausgelaugt (Hünert, 1986).

Wadge & Hutton (1987) untersuchten an Kohleflugaschen und einer Müllverbrennungsflugasche sowohl die phasenspezifischen Bindungsformen von Blei und Cadmium an den Aschepartikeln als auch die chemischen Spezies von Arsen und Selen in den wäßrigen Eluaten. Die Bestimmung der phasenspezifischen Bindungsformen erfolgte nach der Methode von Tessier et al. (1979). Die chemischen Formen von Arsen und Selen wurden mit Hilfe der kombinierten HPLC/AAS-Methode gemessen.

In den Feststoffbindungsformen von Cadmium und Blei zeigten sich deutliche Unterschiede bei den beiden Aschetypen. In der Kohleflugasche war der Hauptanteil von Cadmium (55%) und nahezu das gesamte Blei (98%) an inerten Gitterpositionen der Aschematrix gebunden. Sie dürften in dieser Form unter normalen Umweltbedingungen nicht auslaugbar sein. Im Gegensatz dazu waren bei der Müllverbrennungsflugasche 72% Cadmium und 41% Blei als austauschbare und damit leicht verfügbare Metallspezies gebunden. Daraus ist ersichtlich, daß in beiden Aschetypen Cadmium leichter verfügbar ist als Blei, und daß beide Schwermetalle in Müllverbrennungsflugasche labiler gebunden sind.

Etwa 1% des Gesamtgehaltes an Arsen wurde aus der Kohleflugasche ausgelaugt, und dieser Anteil lag in der wäßrigen Lösung ausschließlich als Arsen(V) vor. Auch Selen konnte nicht in seiner sechswertigen Form, sondern nur als Selen(IV) nachgewiesen werden, wobei die Mobilisierbarkeit aus Kohleflugaschen höher war als aus der Müllverbrennungsflugasche.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind letztlich, neben den Durchführungsmodalitäten der Auslaugungstests, auf die Flugascheeigenschaften zurückzuführen, die durch die Art des Verbrennungsmaterials (Kohle- bzw. Müllzusammensetzung) und die Kraftwerkstechnik bedingt sind. Da die Untersuchung des Auslaugungsverhaltens einzelner Flugaschen nicht die gesamte Bandbreite der Werte erfaßt, die aufgrund der genannten Unterschiede zu erwarten sind, können Auslaugungstests, die mit verschiedenen Flugaschen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen (Tauber, 1987). Es ist deshalb notwendig, in jedem Einzelfall Auslaugungstests durchzuführen. Der von van der Sloot und Kollegen (1984) entwickelte SOSUV-Test scheint für die Beurteilung des Auslaugungsverhaltens von Flugaschen und verwandter Materialien das geeignetste Verfahren zu sein.

3.2.2. AUSLAUGUNG VON MÜLL UND INDUSTRIERÜCKSTÄNDEN

Die Beurteilung des Grundwassergefährdungspotentials von Abfalldeponien, auf denen Hausmüll und/oder Industrierückstände abgelagert sind, ist infolge der heterogenen Zusammensetzung der Abfallstoffe und der daraus resultierenden inhomogenen Zusammensetzung der Sickerwässer sehr komplex. Einheitliche Auslaugungstestverfahren, wie sie bei rein anorganischen Abfallstoffen (z.B. Flugaschen) angewendet werden können, sind wegen der biologischen Umsetzungsprozesse, welche die Sickerwasserzusammensetzung stark beeinflussen, nicht möglich. So herrschen in frisch angelegten kommunalen Hausmülldeponien grundsätzlich andere chemische Bedingungen als in Altmüll, der bereits mehrere Jahre in einer Deponie eingebaut lagert und entsprechende Alterungs- bzw. Abbauprozesse durchlaufen hat. Sehr oft finden sich auch Mischtypen von Hausmüll und Industrierückständen, bei denen eine Prognose der Sickerwasserqualität zusätzlich erschwert ist. Dagegen ist das Auslaugungsverhalten von Industrierückständen mit relativ einheitlicher Zusammensetzung einfacher zu beurteilen.

Die Wahl der Auslaugungsflüssigkeit ist daher von der Art und dem Zeitraum der Ablagerung des Abfallstoffes abhängig. In der Regel enthalten Müllsickerwässer sowohl flüchtige organische Fettsäuren, niedermolekulare Kohlenwasserstoffe (Kohlenhydrate) und höhermolekulare Proteine als auch hohe Konzentrationen an Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Ammonium-, Sulfat- und Chlorid-Ionen. Neben der Ionenstärke und dem Komplexierungsvermögen sind Redoxpotential und pH-Wert für die Auslaugungsvorgänge ausschlaggebend. Die theoretische Entwicklung der Verhältnisse in einer Hausmülldeponie zeigt die Abbildung 39.

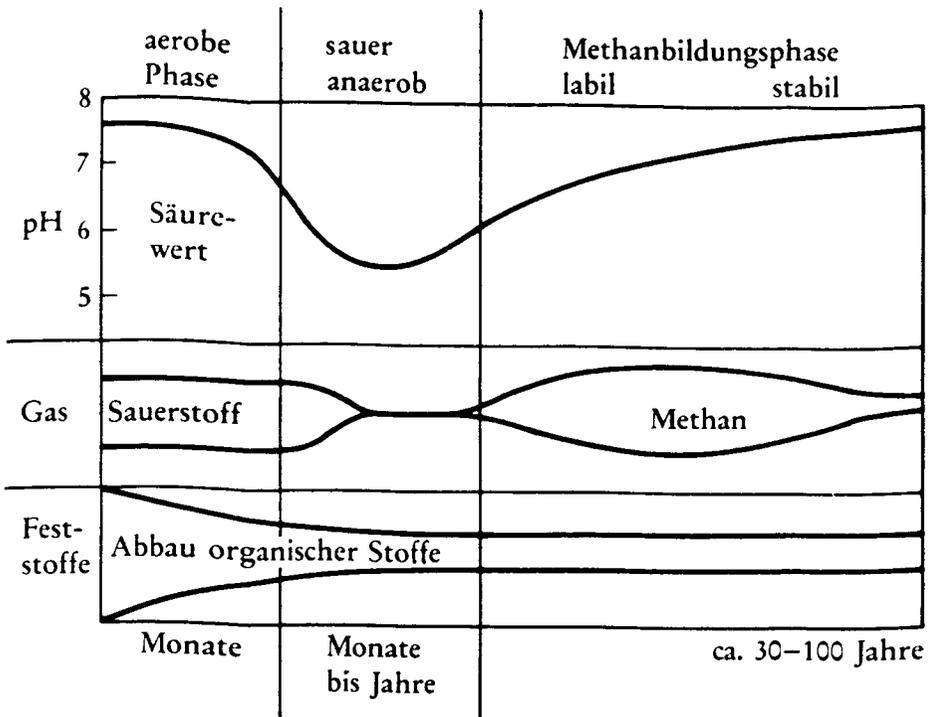


Abbildung 39: Theoretische Entwicklung einer Hausmülldeponie (nach Förstner, 1988)

Anfänglich wird nur wenig oder kein Sickerwasser produziert, bis zur Sättigung der Deponie mit Wasser. Vor allem drei bakteriell verursachte Hauptprozesse sind für das Zersetzungsverhalten des Mülls verantwortlich. Am Anfang ist die aerobe Zersetzung vorherrschend. Diese Phase ist in der Regel sehr kurz, beruht auf der begrenzt verfügbaren Sauerstoffmenge im Deponiekörper und ist durch hohe BSB_5 -Werte des Sickerwassers gekennzeichnet. Während dieser Phase wird relativ viel Wärme produziert, die zu einer deutlich erhöhten Temperatur in der Deponie führt. Im Sickerwasser sind vor allem gut lösliche Salze (z.B. NaCl) enthalten.

Nach dem Verbrauch des vorhandenen Sauerstoffs werden die Zersetzungsprozesse durch fakultativ anaerobe Bakterien gesteuert. Während der ersten Stufe der anaer-

roben Zersetzung werden große Mengen an flüchtigen Fettsäuren und Kohlendioxid produziert. Diese Säuren reduzieren den pH auf Werte zwischen 4 und 5. Die niedrigen pH-Werte führen zur Freisetzung von anorganischen Verbindungen, Schwermetallen, hohen Konzentrationen an flüchtigen Säuren und hohen Ionenkonzentrationen im Sickerwasser. Das Redoxpotential sinkt auf negative Werte.

Die zweite Stufe der anaeroben Zersetzung setzt ein, wenn methanproduzierende Bakterien die fakultativ anaeroben Bakterien ergänzen. Sie benötigen neutrale pH-Werte zwischen 6.6 und 7.3. Flüchtige Fettsäuren werden in Methan und Kohlendioxid umgewandelt. Die Konzentration dieser Säuren nimmt daher stark ab. Infolge der neutralen pH-Bedingungen nehmen auch die Konzentrationen an anorganischen Verbindungen im Sickerwasser ab. Einige Substanzen gehen jedoch wegen der Zersetzungsprozesse weiter in Lösung, so daß ihre Konzentration nicht in dem Maße vermindert wird wie die der organischen Säuren. Das Redoxpotential sinkt noch tiefer als in der ersten anaeroben Phase auf Werte, die der Methanproduktion entsprechen (< -200 mV). Im letzten Stadium können sich nach der vollständigen Zersetzung des Materials durch sauerstoffhaltiges Niederschlagswasser wieder aerobe Verhältnisse einstellen.

Ham und Kollegen (1980) entwickelten ein synthetisches Sickerwasser, um damit das Auslaugungsverhalten im Falle der gemeinsamen Ablagerung von Haus- und Industriemüll zu simulieren. Da der Test den "worst case" nachstellen sollte, wurde die Sickerwasserqualität einer jungen anaeroben Deponie zugrunde gelegt. Folgende Überlegungen standen bei der Komposition der Auslaugungsflüssigkeit im Vordergrund:

pH-Wert: Essigsäure bestimmt im Sickerwasser einer Mülldeponie in der Regel den größten Anteil an organischen Säuren. Deshalb wurde eine mit Natriumacetat auf pH 4.5 gepufferte 0.15 M Essigsäure eingesetzt.

Komplexierung durch organische Substanzen: Die Komplexbildung durch Humin- und Fulvinsäuren wurden im synthetischen Sickerwasser durch Zugabe von 0.008 M Pyrogallol simuliert, die Komplexbildung durch Aminosäuren durch Zugabe von 0.05 M Glycin nachvollzogen. Diese Menge entspricht in etwa dem Anteil an organischen Stickstoffverbindungen, der in Sickerwässern gemessen worden ist.

Redoxpotential: Das relativ niedrige Redoxpotential im Sickerwasser einer jungen Deponie wird vor allem durch die mikrobiellen Prozesse erzeugt, die auch bei Luftzutritt das Redoxpotential über einen gewissen Zeitraum konstant halten. Es wurde ein Pyrogallol/Eisen(II)-Komplex zur Redoxkontrolle gewählt. Die Eisen(II)zugabe zum synthetischen Sickerwasser betrug 0.024 Mol L^{-1} , woraus zusammen mit dem Pyrogallol ein Redoxpotential von -30 mV bei einem pH-Wert von 4.5 erreicht wird.

Ionenstärke: Hauptsächlich wird die Ionenstärke durch die Konzentrationen an Chlorid, Hydrogencarbonat, Sulfat und den Anionen der flüchtigen organische

Säuren sowie der Kationen Natrium, Kalium, Ammonium, Calcium, Magnesium und Eisen(II) kontrolliert. Im synthetischen Sickerwasser wurde die Ionenstärke durch die Zugabe von 0.15 M Natriumacetat und Eisen(II)sulfat modelliert.

Der Eisen(II)/Pyrogallol-Komplex oxidiert bereits nach wenigen Minuten, wenn er der Luft ausgesetzt ist, und ein Teil des Eisens fällt als Hydroxidniederschlag aus. Aus diesem Grund müssen die Flaschen für den Auslaugungstest vollständig gefüllt sein, oder die überstehende Luft durch Durchblasen mit Stickstoff entfernt werden. Die Flaschen sollten während des Betriebes fest verschlossen sein. Falls kein niedriges Redoxpotential simuliert werden muß, kann anstatt des Eisen(II)/Pyrogallol-Komplexes eine 0.007 M Salicylsäure das Komplexbildungspotential ersetzen.

In eigenen Untersuchungen konnte dieses Auslaugungstestverfahren weiterentwickelt und verbessert werden. Neben den bereits erwähnten Eigenschaften, sollte die Auslaugungsflüssigkeit während der Versuchsdauer zusätzlich redox- und pH-stabil bleiben und die eingesetzten Reagenzien gut wasserlöslich sein. Es wurde eine große Anzahl Reagenzien und Kombinationen getestet. Am geeignetsten war ein Gemisch aus

- 0.1 M Ammoniumacetat zur pH-Pufferung und Simulation der Ionenstärke;
- 0.1 M Hydroxylammoniumhydrochlorid zur Simulation des Redoxpotentials;
- 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 gewünschten Wert von 4 oder 4.5 einstellen läßt. Das synthetische Sickerwasser ist klar, farblos und unbegrenzt haltbar. Triäthanolammoniumhydrochlorid hat, im Gegensatz zu Pyrogallol, ähnliche Komplexbildungskonstanten mit Schwermetallen wie Huminstoffen, während Hydroxylammoniumhydrochlorid bei einem Eigenredoxpotential von -50 mV in der Lage ist, Manganoxide und amorphe Eisenoxidhydrate zu Mangan(II) bzw. Eisen(II) zu reduzieren.

Ham und Kollegen (1980) schlagen zur Durchführung der Auslaugung Kaskadenschütteltests vor, bei denen sowohl durch zweimaliges Ersetzen der Auslaugungsflüssigkeit bei einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 und einer jeweiligen Schütteldauer von 1 Tag die **maximale Auslaugungsrate**, als auch durch zweimaliges Ersetzen der Abfallstoffe unter Rückführung der Flüssigkeit die **maximale Konzentration im Eluat** festgestellt werden kann. Werden die beiden Tests parallel durchgeführt, dann erhält man Informationen über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen und der ausgelaugten Menge bezogen auf die Feststoffe. Langzeitversuche haben ergeben, daß nach etwa 3 Tagen (3 Auslaugungen) in der Regel die maximalen Konzentrationen bzw. Auslaugungsraten weitgehend erreicht sind.

Die amerikanische Umweltbehörde EPA schreibt seit 1980 zur Klassifizierung von kommunalen und Industrieabfällen die Durchführung eines Toxizitätsauslaugungstests vor. In diesem Test wird das Material 24 h mit Essigsäure bei pH 5 ausgelaugt und das Eluat auf 14 toxische Schadstoffe, darunter 8 Schwermetalle, untersucht. Das Material wird als Sonderabfall eingestuft, wenn in der Laugungsflüssigkeit die Trinkwassergrenzwerte um das hundertfache überschritten werden. Inzwischen ist geplant, diesen Test durch ein neues Verfahren, das sogenannte TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) zu ersetzen (Duranceau, 1987). In dem neuen Verfahren soll die Schadstoffliste um 38 organische Verbindungen auf 52 erweitert werden. Die Bewertungskriterien beruhen nicht mehr auf dem etwas willkürlich gewählten Faktor 100 der Trinkwassergrenzwerte, sondern auf toxikologischen Daten in Verbindung mit Schadstofftransportmodellen für Grundwasser, mit deren Hilfe Verdünnungsfaktoren berechnet werden können. Dies gilt allerdings nicht für Schwermetallkonzentrationen, die weiter nach der bisherigen Methode beurteilt werden sollen, da es für Schwermetalle noch keine praktikablen Transportmodelle gibt.

Das zerkleinerte Material soll mit einer 0.5 M Acetatpufferlösung 18 h geschüttelt werden. Handelt es sich um stark alkalische Abfälle, wird als Auslaugungslösung 0.5 M Essigsäure bei pH 2.9 verwendet.

Zur Abschätzung der Langzeiteffekte bei der Ablagerung metallhaltiger Industrie-rückstände 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 (Abbildung 40).

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 zum Deponiegut 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 wurde eine vierstufige Auslaugungssequenz eingesetzt, bei der folgende Reagenzien und Versuchsbedingungen zur Anwendung kamen:

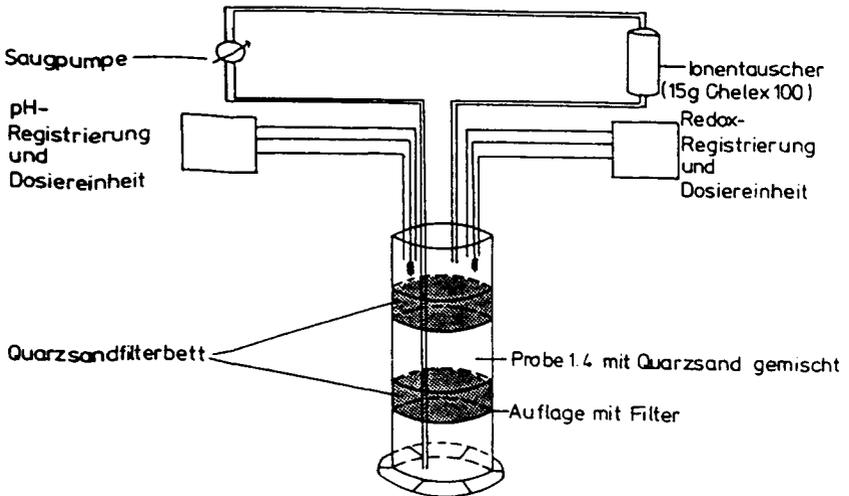


Abbildung 40: Versuchsanlage zur Bestimmung der Freisetzungskinetik von Schwermetallen aus kontaminierten Feststoffen (nach Schoer & Förstner, 1987)

1. **Austauschbare Anteile:** 1 M Ammoniumacetat, pH 7, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:20, Schütteldauer 2 h;
2. **Reduzierbare Fraktion:** 0.4 M Ammoniumoxalat-Puffer, pH 3, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:100, Schütteldauer 24 h;
3. **Oxidierbare Fraktion:** 30% Wasserstoffperoxid, pH 2, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:100, 2 h bei 85 °C, anschließend Extraktion mit Ammoniumacetat;
4. **Residualfraktion:** Heißer Aufschluß mit konzentrierter Salpetersäure, Feststoff/Lösungsmittelverhältnis 1:100.

Es ist zu erwarten, daß der kurzfristig freisetzbare Anteil der im Abfallmaterial 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 der Abfalldeponie 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 Feststoff-

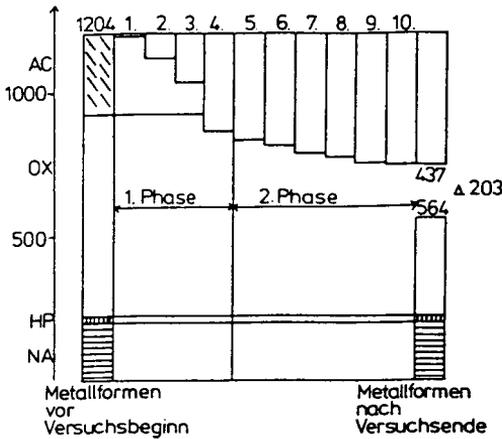


Abbildung 41: Vergleich der wichtigsten Freisetzungspools für Zink in einer Industriemüllprobe (AC = extrahierbar mit Ammoniumacetat; OX = Oxalatfraktion; HP = oxidierbare Phasen; NA = Residualfraktion) vor und nach der Auslaugung mit dest. Wasser ($\text{pH} = 5$ / $E_H = 400$ mV). Der zeitliche Verlauf der Metallfreisetzung zeigt in Phase 1 (1. - 4. Woche) eine schnelle Mobilisierung von Zink aus oberflächensorbierbaren und austauschbaren Bindungsformen und in Phase 2 eine langsame Abgabe aus den mit Oxalat reduzierbaren Bindungsphasen. Die oxidierbaren und residualen Zinkanteile werden nicht mobilisiert (nach Schoer & Förstner, 1987)

bindungsformen anzunehmen ist. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 41 wiedergegeben.

Innerhalb der ersten 4 Wochen des Experimentes bei einem pH-Wert von 5 und einem Redoxpotential von 400 mV wird eine Menge an Zink eluiert, die ungefähr der ersten Extraktionsstufe (Ammoniumacetatfraktion) in der Originalprobe entspricht. Diese Freisetzung erfolgt relativ rasch, verglichen mit der nachfolgenden Remobilisierung weiterer Zinkanteile bis zum Ende des zehnwöchigen Experimentes. In dieser zweiten Phase der Metallfreisetzung wird ein Teil der mit Oxalatlösung (2. Stufe) reduzierbaren oxidischen Zinkkomponenten mobilisiert, während der größere Teil dieses Pools entsprechend der Freisetzungskurve nur sehr langsam und mit abnehmender Tendenz freigesetzt wird. Die oxidierbaren und in besonderem Maße die residuale Fraktion dieser Probe werden unter den simulierten Umweltbedingungen nicht aufgelöst.

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.

3.2.3. AUSLAUGUNG VON KLÄRSCHLÄMMEN AUF BÖDEN

Die Ablagerung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen ist zunächst wegen der Düngewirkung und Verbesserung der Bodentextur gefördert worden. Inzwischen gibt es eine Reihe von Erfahrungen, vor allem über die Auswirkungen erhöhter Schwermetallgehalte, deren Pflanzenaufnahme und daraus resultierende Ertragsminderungen, die eine Aufbringung von kontaminierten Klärschlämmen auf Böden in Frage stellt. Die Wechselwirkungen zwischen Boden und Klärschlamm sind komplex. Klärschlämme enthalten hohe Anteile an organischen Substanzen, die durch mikrobielle Prozesse umgewandelt und zersetzt werden. In der Bodenlösung wird daher ein Großteil der Schwermetalle anfänglich organisch komplexiert vorliegen und nur in eingeschränktem Maße pflanzenverfügbar sein. Die gelösten organischen Metallkomplexe werden jedoch mit der Zeit ebenfalls mikrobiell zersetzt, und die Metalle können sowohl durch Mineralisierungsprozesse immobilisiert, als auch durch Veränderung ihrer chemischen Form pflanzenverfügbarer werden. Dies kann, z.B. bei einer Versauerung des Bodens, in einer Art Zeitbombeneffekt zu einem Freisetzungsschub führen, der Wachstum und Qualität von Nutzpflanzen auf solchen Böden negativ beeinflusst (Beckett et al., 1979).

In letzter Zeit wurden verstärkt Untersuchungen durchgeführt, bei denen eine indirekte Abschätzung der biologisch verfügbaren Schwermetalle bzw. deren ökotoxikologische Wirkung erfolgte. Bei Leschber et al. (1985) findet sich eine Übersicht über die Anwendung von chemischen Extraktionsverfahren, und Dutka & Bitton (1986) berichten über Labor- und Freilandtests mit Mikroorganismen. 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.

Seit der ersten umfassenden Übersicht von Jackson (1958) wurde eine große Anzahl Versuche unternommen, die Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen möglichst selektiv zu erfassen und ihre Wirkung zu prognostizieren (z.B. Kiekens & Cottenie, 1985; Sauerbeck & Styperek, 1985). Dabei kristallisierte sich wie bei Sedimenten heraus, daß die Kenntnis des Gesamtgehaltes an Schwermetallen in der Regel zur Erfassung der biologischen Wirkung nicht ausreicht und durch zusätzliche chemische Analysen zur Bestimmung der chemischen Form der Metalle und ihrer Mobili-

tät ergänzt werden muß (Cottenie & Verloo, 1984). Hierzu sind die in Kap. 2.1.3.2. beschriebenen Verfahren gut geeignet.

Aus der Vielzahl von Verfahren zur Ermittlung des pflanzenverfügbaren Anteils von Schwermetallen haben sich bisher zwei Ansätze durchgesetzt:

1. Die Extraktion des Bodens mit einem komplexierenden Reagenz, das die Fähigkeit der Pflanzen simuliert, niedermolekulare Exudate zur Deckung ihres Spurenelementbedarfs abzusondern. Von der Arbeitsgruppe um Lindsay wurde die DTPA-Behandlung eingeführt (Lindsay & Norvell, 1978). Das Reagenz besteht aus 0.005 M DTPA (Diethylenetriaminpentaessigsäure), 0.01 M CaCl_2 -Lösung und 0.1 M Triethanolamin und hat einen pH-Wert von 7.3.
2. Die Extraktion mit einer neutralen Salzlösung, bei der die mit Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen austauschbaren Schwermetallanteile erfaßt werden. Dazu liegen Vorschläge von Häni & Gupta (1980, 1983, 1985) für die Verwendung von 0.1 M NaNO_3 -Lösungen sowie von Köster & Merkel (1983) und Sauerbeck & Styperek (1985) für 0.1 N CaCl_2 -Lösungen vor.

Als Fazit eines EG-Workshops über chemische Verfahren zur Erfassung des bioverfügbaren Anteils von Böden und Schlämmen zogen Leschber & Davis (1985) den Schluß, daß für Untersuchungen des kritischen Elements Cadmium das Calciumchlorid-Reagenz besonders gut geeignet ist, da es unproblematisch zu handhaben ist und eine gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Topfexperimenten besteht.

Da der pH-Wert ein besonders kritischer Faktor für die Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen darstellt, haben Cottenie & Kiekens (1981) ein Verfahren vorgeschlagen, in dem Böden bei unterschiedlichen pH-Werten extrahiert werden. Aus diesen Mobilitätsreihen als Funktion des pH-Wertes läßt sich nicht nur das unterschiedliche Verhalten der Schwermetalle sondern aus dem Vergleich für verschiedene Böden auch der Einfluß des Bodentyps sowie der Behandlungsmethode (z.B. vor und nach einer Klärschlammaufbringung) charakterisieren. Die Abbildung 42 vergleicht die bei verschiedenen pH-Stufen löslichen Anteile von Zink und Kupfer, die entweder als Salze oder mit Klärschlamm einem Boden zudosiert wurden.

Da in Böden die Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen der wichtigste Gesichtspunkt für die Entwicklung von Auslaugungstests sein muß, bedarf es weiterer Untersuchungen der Prozesse, die in der Rhizosphäre (Wurzelbereich) der Pflanzen stattfinden. Durch die von Wurzeln induzierte Veränderungen in der Rhizosphäre kann die Mineralstoffernährung und damit auch die Schwermetallaufnahme der Pflanzen in verschiedener Weise beeinflusst werden. Veränderungen des Rhizosphären-pH-Wertes können in Abhängigkeit von der Stickstoffform oder bei Eisen- bzw. Phosphatmangel auftreten. Der Rhizosphären-pH-Wert kann dadurch bis zu zwei Einheiten höher oder tiefer als der des wurzelfernen Bodens liegen (Marschner et al., 1986). Bei Eisenmangel kommt es bei den meisten Pflanzenarten in apikalen Wur-

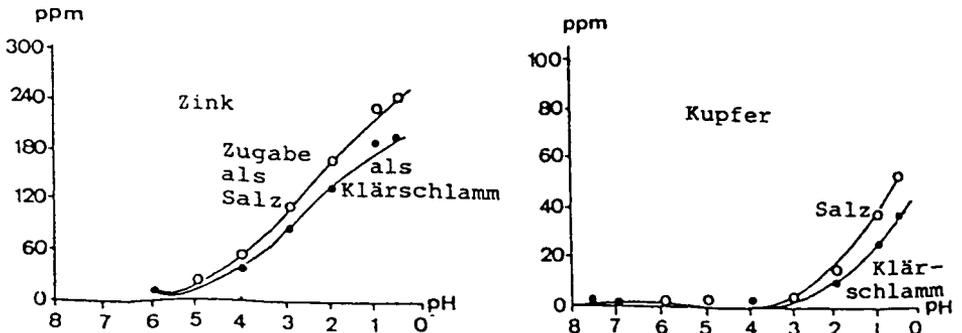


Abbildung 42: Menge an freigesetztem Zink (Zugabe 205 mg kg^{-1}) und Kupfer (Zugabe 55 mg kg^{-1}) aus Böden als Funktion des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Eintragsform (nach Cottenie & Kiekens, 1981)

zelzonen zur pH-Absenkung und einer Erhöhung der Reduktionskapazität der Wurzeln. Niedermolekulare Wurzelexudate können, entweder direkt durch Komplexbildung oder indirekt durch Stimulation der mikrobiellen Aktivität, die Mobilisierung und Aufnahme von Schwermetallen in der Rhizosphäre fördern. Die Wurzeln von Gramineen geben dann z.B. verstärkt nichtproteinogene Aminosäuren, sogenannte Phytosiderophore ab, die anorganische Eisenverbindungen durch Chelatisierung von Eisen(III) auflösen und als Eisen(III)-Chelate auch durch die Plasmamembran in die Wurzeln von Gräsern transportiert werden. Andere Pflanzen können wahrscheinlich Citrat (Weißblupine) oder andere organische Säuren abscheiden, die zur Reduktion von Manganoxiden führen. In zukünftigen Entwicklungen von Auslaugungstests sollten diese Substanzen und die jeweiligen Prozesse, die sich in der Rhizosphäre von Pflanzen abspielen, mit einbezogen werden.

3.2.4. AUSLAUGUNG STABILISierter ABFALLSTOFFE

Verfahren zur chemischen Stabilisierung und mechanischen Verfestigung von Abfallstoffen haben das Ziel, durch eine verstärkte Einbindung die Auslaugung von Schwermetallen zu vermindern oder zu verhindern. Die Bewertung der Wirksamkeit stellt in vielen Fällen eine schwierigere Aufgabe dar als die eigentliche Verfestigungsmaßnahme. Dies liegt in erster Linie an dem Mangel an Informationen über das Langzeitverhalten der stabilisierten Abfallprodukte und der darin eingeschlossenen Schwermetalle. Ein Teil der verfestigten Produkte könnte z.B. für erdbauliche

Zwecke herangezogen werden, wie Geländeauffüllung, Straßenunterbau, Deichbau, Bau von Lärmschutzwällen und dergleichen, so daß für gewisse Massenabfälle auf eine Deponierung verzichtet werden kann. In weniger günstigen Fällen könnte das Material zumindest soweit stabilisiert werden, daß die Möglichkeit besteht, es auf weniger abgesicherte Deponieflächen zu verbringen.

Der Austrag von Schwermetallen aus einem monolytisch verfestigten Produkt hängt in erster Linie von den physikalischen Einschlußbedingungen ab. Nicht bei jedem Produkt ist eine dauerhafte Stabilität gewährleistet. Es kann infolge von Verwitterungsprozessen zu einer Zerstörung der Matrix, damit zu einer Erhöhung des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses und zu einer verstärkten Freisetzung von Schwermetallen kommen. In solchen Fällen muß eine Abschätzung der mechanischen Stabilität des Produktes vorgenommen werden, und danach richtet sich die Auswahl des Bewertungsverfahrens.

Zwei Testverfahren für verfestigte Abfallmaterialien, mit deren Hilfe effektive Diffusionskoeffizienten gemessen werden können, haben van der Sloot und Mitarbeiter vorgeschlagen (van der Sloot & Wijkstra, 1984; van der Sloot et al., 1987; van der Sloot & de Groot, 1988). In dem sogenannten "tank leaching"-Verfahren werden die verfestigten Produkte in einem Polyethylenbehälter auf einem Dreifuß angebracht, so daß ein direkter Kontakt der Auslaugungsflüssigkeit von allen Seiten gewährleistet ist. Die Behälter werden mit entionisiertem Wasser und zwar der fünffachen Menge des Feststoffprobenvolumens gefüllt. Die Konzentration an Schwermetallen ist in entionisiertem Wasser gering oder vernachlässigbar im Vergleich zu den Konzentrationen, die sich nach einer bestimmten Kontaktzeit einstellen, so daß für eine große Anzahl an Spurenmetallen die Auslaugungsfaktoren ohne Beeinträchtigung durch die Zusammensetzung der Kontaktlösung bestimmt werden können. Die Experimente werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zu bestimmten Zeitintervallen werden die Auslaugungsflüssigkeiten durch frisches, entionisiertes Wasser ersetzt und die Metalle und Hauptanionen in der Lösung gemessen.

Über die ausgelaugten Mengen in den aufeinanderfolgenden Laugungszyklen läßt sich für jedes Metall ein Fluß J_i ($\text{mMol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) berechnen und gegen die Kontaktzeit $\log t$ (s) auftragen:

$$J_i = \sum_{i=1}^n (c_i - c_0) V/O t_i \quad (3.10)$$

c_i ist die Konzentration eines Metalles in der Kontaktlösung (mMol L^{-1}) im Intervall i , c_0 die Anfangskonzentration (mMol L^{-1}), V ist das Volumen der Kontaktlösung (L), O ist die Oberfläche der Probe (m^2), t_i ist die laufende Kontaktzeit (s) nach dem Intervall i und n ist die Anzahl der Zeitintervalle, nach denen die Lösung ausgetauscht wird.

Die Abbildung 43 zeigt neben dem beschriebenen "statischen" Verfahren zwei weitere Möglichkeiten der experimentellen Anordnung, die je nach Ablagerungsbedingungen angewendet werden können.

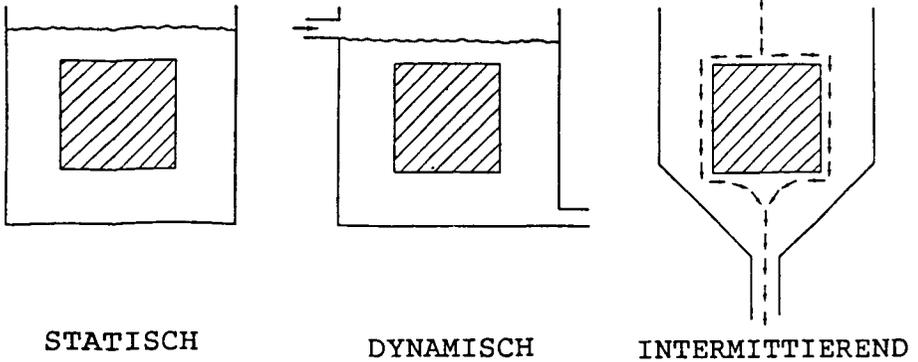


Abbildung 43: Statische, dynamische und intermittierende Oberflächenauslaugung von stabilisierten Abfallstoffen mit entionisiertem Wasser (nach van der Sloot & de Groot, 1988)

Im Gegensatz zu dem statischen Verfahren wird bei der dynamischen und intermittierenden Methode ein konstanter Durchfluß von 0.014 L s^{-1} aufrecht erhalten, wobei die Metallkonzentrationen in der Kontaktlösung entsprechend niedriger liegen als bei dem statischen Verfahren. Der Austrag der Metalle wird bei den beiden dynamischen Verfahren in der gleichen Weise berechnet und als Fluß J_i gegen $\log t_i$ aufgetragen.

Die Abbildung 44 zeigt einige Mechanismen und Reaktionen, die in einem stabilisierten Abfallprodukt und in der Grenzschicht Feststoffoberfläche/Lösung stattfinden können.

Die Gesamtauslaugungsrate, die in den beschriebenen Verfahren gemessen wird, setzt sich in der Regel aus mehreren Einzelschritten zusammen, welche sich gegenseitig überlagern. Von der Konzentration der Metalle im Porenwasser bzw. in der Kontaktlösung hängt es ab, ob eine Diffusion aus dem Produkt heraus oder in das Produkt hinein stattfindet. Ist das gesamte Material relativ gut löslich, kann eine kontinuierliche Ablösung von der Produktoberfläche stattfinden. Falls sich nur auf der Oberfläche wasserlösliche Ablagerungen befinden, wird es nur beim ersten Kontakt mit der Auslaugungsflüssigkeit zu einem kurzfristigen Konzentrationsanstieg in der Lösung kommen, der dann wieder rasch abnimmt.

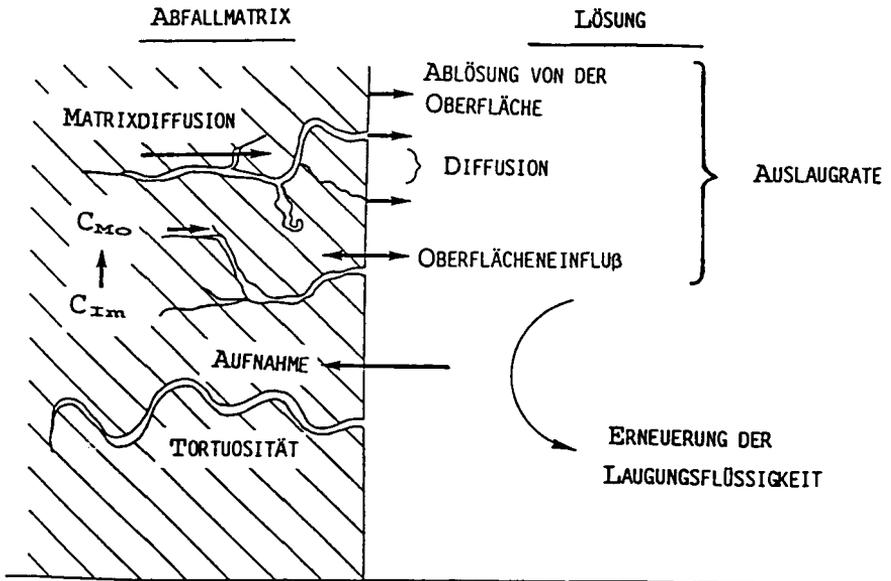


Abbildung 44: Reaktionen und Mechanismen an der Phasengrenzfläche Feststoff/Lösung, welche die Auslaugungsrate in einem stabilisierten Abfallkörper bestimmen (nach van der Sloot & de Groot, 1988)

Diese Reaktionen führen zu unterschiedlichen Steigungen der Kurven in dem log-log-Diagramm, in dem der kummulative Elementfluß J_t gegen die Kontaktzeit aufgetragen wird. Wenn die Produktabmessungen nicht der limitierende Faktor sind, läßt sich - wie bereits eingangs erwähnt - ein einfaches eindimensionales Diffusionsmodell anwenden, das im Falle der diffusionskontrollierten Auslaugung zu einer Steigung von $-1/2$ führen würde (van der Sloot & Wijkstra, 1984). In der Abbildung 45 sind die Geraden für eine kontinuierliche Ablösung von der Oberfläche, für eine diffusionskontrollierte Auslaugung sowie für eine kurze und anfänglich befristete Ablösung von der Oberfläche wiedergegeben. Aus solchen Messungen können Informationen über die vorherrschenden Austragsmechanismen erhalten werden. Überlagerungen und Kombinationen dieser Mechanismen führen zu Steigungen zwischen 0 und $-1/2$ oder zwischen -1 und $-1/2$.

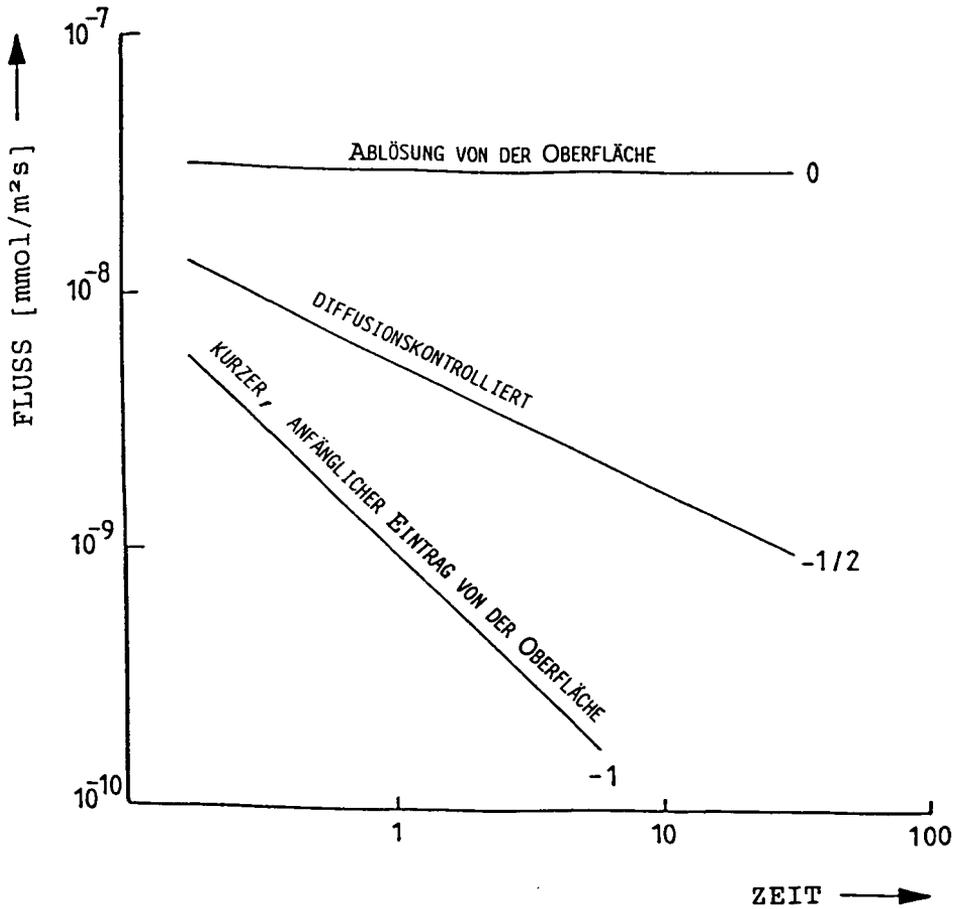


Abbildung 45: Kumulativer Elementfluß aus einem stabilisierten Abfallkörper als Funktion der Zeit. Gezeigt werden der Austrag durch Ablösung von der Oberfläche (Steigung = 0), die diffusionskontrollierte Auslaugung (Steigung = $-1/2$) und die kurze, anfängliche Ablösung von der Oberfläche (Steigung = -1) (nach van der Sloot & de Groot, 1988)

Beträgt die Steigung ca. $-1/2$, dann läßt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient berechnen,

$$D_e = \pi t \left(\frac{J}{f S_0} \right)^2 \quad (3.8)$$

der für jede chemische Form eines Elementes unterschiedlich sein kann. Mit dem beschriebenen "tank-leaching"-Verfahren lassen sich allerdings nur die schnelleren Auslaugungskomponenten bestimmen. Auch ist keine Unterscheidung der D_e -Werte möglich, die für die verschiedenen chemischen Formen eines Metalles sehr eng beieinanderliegen können. Eine solche Unterscheidung kann jedoch mit Hilfe von Konzentrationsprofilmessungen in der Probe vorgenommen werden.

Für solche Messungen entwickelten van der Sloot und Mitarbeiter (van der Sloot et al., 1987; van der Sloot & de Groot, 1988) ein zweites Testverfahren. Die Abbildung 46 zeigt das Prinzip der Methode.

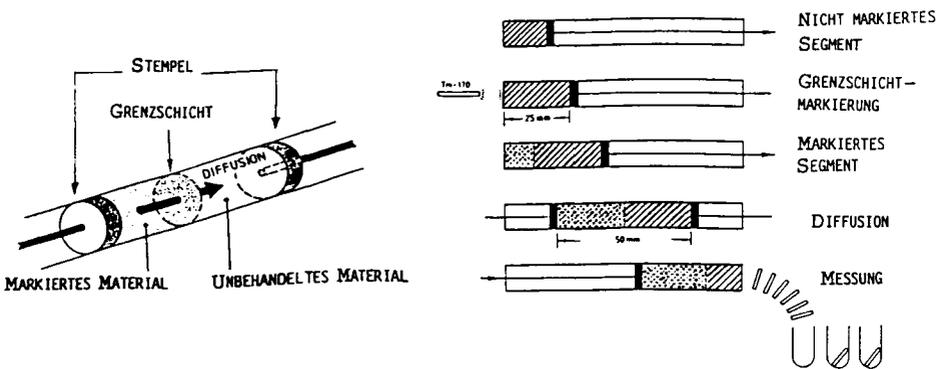


Abbildung 46: Schematische Ansicht der Diffusionsröhre und Durchführung der Messungen (nach van der Sloot & de Groot, 1988)

Das Material wird - teils mit Radionukliden versetzt, teils nicht markiert - zwischen zwei Stempel in die Röhre eingeführt und die Diffusion der Radionuklide in das nicht markierte Segment als Funktion der Zeit gemessen. Die Diffusionsröhre besteht aus Polyethylen ($\varnothing = 8 \text{ mm}$, $l = 70 \text{ mm}$). Zuerst wird das nichtmarkierte, angefeuchtete Material bis zu einer Länge von 25 mm eingebracht und die Kontaktfläche mit dem markierten Material so gut wie möglich geglättet. Auf diese Fläche wird als "Interface Marker" Tm-170 ($T = 128 \text{ d}$) aufgetragen. Thulium gehört zu den Seltenen Erden und besitzt eine sehr geringe Mobilität, so daß es als Marker auch für Langzeitexperimente gut geeignet ist. Anschliessend wird das mit Radionukliden versetzte Material bis zu einer Länge von 50 mm nachgeschoben und der zweite Stempel angebracht.

Die Röhre wird während des Experimentes in einer wasserdampfgesättigten Umgebung gelagert, um ein Austrocknen zu vermeiden. Im Falle von redoxsensitiven Ma-

terialien, z.B. Baggerschlamm, müssen entsprechende Vorkehrungen getroffen werden, um eine Oxidation durch eindringende Luft bzw. eine Reduktion durch biologische Aktivität zu vermeiden. Durch das Einbringen unterschiedlicher Materialien in die Diffusionsröhre, z.B. Abfallstoffe und Boden, lassen sich die Wechselwirkungen an der Kontaktfläche in Bezug auf differierende chemische Verhältnisse für die diffundierenden Metallspezies untersuchen. Außerdem können Radionuklide in einer spezifischen chemische Form (z.B. als Arsen(III), Arsen(V), Antimon(III), Antimon(V), Chrom(III), Chrom(VI), Selen(IV), Selen(VI)) eingesetzt werden, und so der Einfluß der chemischen Spezies auf die Mobilität ermittelt werden.

Nach einer geeigneten Reaktionszeit, die stark von der Mobilität der eingesetzten Radionuklide abhängt, werden die Segmente an der nichtmarkierten Seite herausgepreßt, um Kontaminationen durch eventuell an der Gefäßwand haftende Radionuklide zu vermeiden. Die ideale Reaktionszeit errechnet sich aus dem Produkt

$$D_e \cdot t = 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2, \quad (3.11)$$

wobei D_e der effektive Diffusionskoeffizient der entsprechenden Elementspezies und t die Reaktionszeit bedeuten. Diese empirische Beziehung beruht darauf, daß die diffundierende Spezies nicht das Ende der Diffusionsröhre erreichen sollte. Die Segmente werden in feine Scheiben (0.3 - 1 mm) geschnitten, getrocknet, gewogen und die Gammalinien der Radionuklide mit einem GeLi-Detektor in Verbindung mit einem Mehrkanalanalysator gemessen.

In jedem Probenmaterial ist es notwendig, die Mobilität eines inerten Tracers (z.B. Na-22) mitzubestimmen, da dieser als Indikator für die Porenstruktur und damit die Durchlässigkeit des Materials dient und somit Vergleiche mit anderen Materialien erlaubt.

Die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten über die gemessenen Aktivitäts- bzw. Konzentrationsprofile läßt sich über die Auflösung des 2. Fick'schen Diffusionsgesetzes durchführen (van der Sloot & de Groot, 1988):

$$A = \frac{0.5 \cdot A_t}{M \sqrt{\pi D_e t}} e^{-x^2/(4D_e \cdot t)} \quad (3.12)$$

$$A/A_0 = 0.5 + 2/\pi \sum_{n=1}^{\infty} 1/n \cdot e^{-\text{Det}(n\pi/h)^2} \cdot \cos[n\pi(1-x/h)] \cdot \sin[n\pi/2] \quad (3.13)$$

$$A = 0.5 \cdot A_0 \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(D_e \cdot t)}} \quad (3.14)$$

A_t = Gesamtaktivität der diffundierenden Spezies (Imp. $\text{mm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

A = Aktivität an der Stelle x (Imp. $\text{mm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

A_0 = Aktivität an der Grenzfläche $x=0$ (Imp. $\text{mm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

M = Querschnitt, durch den die Diffusion stattfindet (mm^2)

D_e = Effektiver Diffusionskoeffizient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

t = Diffusionszeit (s)

x = Entfernung von der Grenzfläche (mm)

h = Entfernung von der Grenzfläche zum inaktiven Ende (mm)

erfc = Gauss'sches Fehlerfunktionsglied.

Die erste Gleichung (3.12) gilt für den Fall, daß sich die mobile Komponente in einer dünnen Schicht an der Grenzfläche der Matrix befindet, in der die Mobilität bestimmt werden soll. Die Konzentration A_0 dieser Komponenten nimmt an der Grenzfläche mit zunehmender Diffusionszeit ab. Bei den beschriebenen Testverfahren ist das in der Regel nicht der Fall, aber man erhält auf diese Weise eine einfache, erste Näherung für den Wert des Diffusionskoeffizienten, der um etwa 5 - 10% höher liegt als nach der Gleichung (3.13) berechnet.

Die Anwendung der zweiten Gleichung (3.13) ist für dieses Testverfahren geeigneter, da sie die Lösung für eine lineare, begrenzte Diffusion liefert. Die Beziehung gilt auch für den Fall, daß die mobile Komponente das Ende der Probenmatrix bereits erreicht hat.

Die dritte Gleichung (3.14) beschreibt den Diffusionsprozeß mit einer Gauss'schen Fehlerfunktion. Diese Gleichung liefert mit Gleichung (3.13) identische Ergebnisse, solange die Diffusionsfront das Matrixende noch nicht erreicht hat.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (3.12) ist einfach, da die Auftragung von $\ln A$ gegen x^2 eine Gerade mit der Steigung $-1/4 D_e t$ liefert. Der Kurvenverlauf läßt bereits Rückschlüsse auf die Anwesenheit von mehr als einer chemischen Elementspezies zu. Die Lösung der zweiten Gleichung (3.13) erfordert ein Iterationsverfahren zur Optimierung des Diffusionskoeffizienten. Angenommen der Bereich an Meßpunkten, aus dem die Steigung der Geraden mit Gleichung (3.12) berechnet wurde, repräsentiert das Diffusionsprofil einer bestimmten Metallspezies. Dann läßt sich für diese Spezies mit Gleichung (3.13) ein theoretisches Diffusionsprofil erzeugen, indem der Diffusionskoeffizient aus Gleichung (3.12) eingesetzt wird. Der Wert des Diffusionskoeffizienten wird über das Iterationsverfahren so lange verändert, bis die für das Profil der Einzelkomponenten berechnete Steigung mit der Steigung der gemessenen Kurve übereinstimmt. Der auf diese Weise letztlich ermittelte Diffusionskoeffizient zeigt dann die korrekte Mobilität der untersuchten Metallspezies.

Wenn eine Wechselwirkung zwischen den Metallen und der Matrix stattfindet, wird oft die folgende Beziehung zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten verwendet:

$$D_e = \frac{D_x}{1 + K_d \cdot \rho \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)} \quad (3.15)$$

D_e = effektiver Diffusionskoeffizient einer bestimmten Elementspezies ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 D_x = freie Mobilität der Elementspezies in Wasser ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 K_d = Verteilungskoeffizient ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
 ρ = Dichte des Feststoffes ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 ϵ = Porosität des Materials

Der K_d -Wert wird in der Regel bei einem Flüssigkeits-/Feststoff-Verhältnis von 5-10 bestimmt und entspricht deswegen nicht immer den Bedingungen bei niedrigen Flüssigkeits-/Feststoff-Verhältnissen. Problematisch ist in dieser Gleichung (3.15) auch die angenommene konstante Porosität ϵ . Im gesättigten Bereich ist dies durchaus gerechtfertigt; unter ungesättigten Bedingungen läßt sich nur schwer ein korrekter Wert ermitteln.

Der Einfluß der Porenstruktur des Feststoffes auf den effektiven Diffusionskoeffizienten einer Metallspezies läßt sich getrennt betrachten, wenn man die Diffusionskoeffizienten der Metalle, die eine Wechselwirkung mit der Matrix eingehen, zur Mobilität einer Spezies in Beziehung setzt, die von der Matrix unabhängig ist. Nimmt man an, daß die Unterschiede der Diffusion in Wasser auf die Situation in den Diffusionsröhren übertragbar ist, dann kann die Wechselwirkung der reaktiven Spezies mit der Matrix quantifiziert werden. Die poröse Matrix wird durch die Tortuosität T charakterisiert, die man über die Diffusion einer inerten Spezies (z.B. Na-22) erhält:

$$D_{e,Na} = \frac{D_{Na}}{T^2} \quad (3.16)$$

$D_{e,Na}$ = effekt. Diffusionskoeffizient von Natrium in der porösen Matrix ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 D_{Na} = Diffusionskoeffizient von Natrium in Wasser ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 T = Tortuosität

Die Tortuosität ist ein Maß für die Porenstruktur und beschreibt die Weglänge für eine diffundierende Substanz in einem porösen Medium. In diesem Faktor sind Porositäts- und Tortuositätseffekte vereinigt, da es schwer ist, beide voneinander zu trennen. Der Unterschied zwischen der Viskosität der Lösung und der des Porenwassers kann im Vergleich zum Einfluß der chemischen Wechselwirkung vernachlässigt werden. Die Differenz zwischen der Mobilität einer Elementspezies in Bezug auf Natrium läßt sich als ein Maß für die Retention bzw. Wechselwirkung dieser Komponenten mit der Matrix betrachten:

$$R = \frac{D_x}{D_{e,x} \cdot T^2} \quad (3.17)$$

R = Retentionsfaktor

T = Tortuosität (über Natrium gemessen)

$D_{e,x}$ = effektiver Diffusionskoeffizient eines Elementes x in der porösen Matrix

D_x = Diffusionskoeffizient eines Elementes x in Wasser

Der Faktor R ist sowohl vom pH-Wert als auch von Änderungen der chemischen Verhältnisse (Redoxbedingungen, Ionenkonzentration, etc.) abhängig.

Van der Sloot & de Groot (1988) haben mit diesen Methoden die Diffusionseigenschaften und das Migrationsverhalten der Elemente Arsen, Antimon, Selen(IV), Selen(VI), Molybdän, Zink, Chrom(III) und Chrom(VI) in verschiedenen Kohleflugaschen, in Abfallmaterialien, die mit Kohleflugaschen stabilisiert wurden, sowie in tonhaltigen, torfhaltigen und sandigen Böden untersucht. Die Prozesse, welche an der Grenzfläche zweier unterschiedlich zusammengesetzter Materialien stattfinden, lassen sich auf diese Weise detailliert erfassen. Insbesondere konnten Ausfällungsreaktionen für Schwermetalle an oder nahe der Grenzfläche, z.B. zwischen einer sauren und einer alkalischen Matrix beobachtet werden. Solche Untersuchungen sind von größtem Interesse für die Beurteilung des Verhaltens von Abfallstoffen und der Reaktionen, die zwischen Abfallmaterial und Boden oder Abfall und Dichtungsmassen stattfinden.

3.3. ENTWICKLUNG EINES MEHRKAMMERSYSTEMS ZUR UNTERSUCHUNG DES METALLTRANSFERS BEI ÄNDERUNG DER CHEMISCHEN BEDINGUNGEN

Im Kapitel 2.3. wurde auf die Möglichkeiten der Mobilisation von Schwermetallen bei Veränderung der chemischen Bedingungen eingegangen. Viele freigesetzte Metallverbindungen sind allerdings unter natürlichen Verhältnissen (neutraler pH-Wert) nur bedingt löslich und können sich an sorptionsaktiven Feststoffoberflächen wieder anlagern. Diese Re-Adsorption ist mit einer Änderung und teilweise einer Schwächung der chemischen Bindungsformen der Metalle verbunden, und es besteht die Möglichkeit, daß sich allmählich, auch wenn die meßbaren Lösungskonzentrationen gering sind, in bestimmten Feststoffkomponenten Schadstoffpotentiale aufbauen und so, z.B. über einen Transfer auf die reaktive Biomasse, ein Eintrag in die Nahrungskette stattfindet.

Die Prozesse, welche die Sorption von Schwermetallen an natürlichen Feststoffen beeinflussen, sind bereits in Kapitel 2.2.3. ausführlich diskutiert worden. Die meisten Laboruntersuchungen zu dieser Thematik haben den Nachteil, daß sie nur an einzelnen Feststoffkomponenten wie Eisen-, Mangan-, Aluminiumoxiden oder Quarz durchgeführt wurden und so die komplexen Verhältnisse eines natürlichen Systems

nur unzureichend berücksichtigen. In Einzelfällen hat man Experimente an definierten Mischungen, z.B. Eisenoxid zusammen mit Tonmineralen, vorgenommen (Honeyman, 1984) oder versucht mit Hilfe von numerischen Verfahren und in Kenntnis der gelösten Metallspezies sowie der Bindungskonstanten an Modells-substanzen diese Sorptionsgleichgewichte zu modellieren (Davies-Colley et al., 1984). Dies ließ sich aber nur für lineare Feststoff/Lösungsbeziehungen verifizieren. Einflüsse von "coatings" auf den Partikeln, von Aggregaten aus mehreren Komponenten und insbesondere die Einflüsse gelöster organischer Liganden können mit solchen Rechenmodellen bisher nur ungenügend vorhergesagt werden. Hinzu kommen Konkurrenzeffekte zwischen den unterschiedlichen Sorptionsstellen - z.B. organischen Oberflächen, Oxidoberflächen, inneren Oberflächen bei Tonmineralen - und unterschiedliche Sorptionskinetiken der individuellen Metallspezies in Lösung.

Um die letztgenannten Faktoren, welche die Transfermechanismen der Metalle entscheidend bestimmen, experimentell näher zu untersuchen, müssen die einzelnen Feststoffkomponenten im System voneinander getrennt werden, aber gleichzeitig eine Wechselwirkung zwischen den Phasen über die Lösung stattfinden. Auf diese Weise lassen sich Austauschreaktionen, biologische Aufnahme, Konkurrenzeinflüsse, Sorptions-/Desorptions- und Transferprozesse für die einzelnen Feststoffphasen in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen wie pH-Wert, Redoxpotential, Ionenstärke, Feststoff-/Lösungsverhältnis, etc. untersuchen. Der praktische Bezug liegt darin, daß man z.B. aufgrund dieser Untersuchungen die Auswirkungen von Baggerarbeiten, Schlickeggen oder Verklappung von kontaminierten Sedimenten in fluviatilen und marinen Bereichen abschätzen kann.

Das Mehrkammersystem, welches für diese Laboruntersuchungen entwickelt wurde (Calmano et al., 1988), besteht aus einer zentralen Kammer mit einem Volumen von etwa 4 Liter, von der sechs äußere Kammern mit einem Fassungsvermögen von jeweils ca. 300 ml ausgehen. Zwischen den äußeren Kammern und der Zentralkammer befinden sich Membrane mit Porendurchmesser von $0.45\mu\text{m}$; die Verwendung anderer Membrane ist möglich. Die Membrane erlauben die Diffusion gelöster Schwermetallverbindungen zu den einzelnen Kammern, verhindern jedoch eine Vermischung einzelner Feststoffkomponenten, die sich in den äußeren Kammern befinden. Die Feststoffe werden durch Magnetrührer in Suspension gehalten. Gibt man in die Zentralkammer Metallionen, ein kontaminiertes Sediment oder andere Feststoffmaterialien ein, die untersucht werden sollen, und in die äußeren Kammern typische Komponenten, aus denen das Material zusammengesetzt ist, dann ist eine simultane Untersuchung der Transferprozesse möglich, wobei die chemischen Bedingungen wie Redoxpotential, pH-Wert, Ionenkonzentration und andere Parameter in jeder Kammer kontrolliert und eingestellt werden können. Die Abbildung 47 zeigt eine schematische Ansicht des Mehrkammersystems.

Die bisherigen Experimente wurden an Schlick aus dem Hamburger Hafen durchgeführt. In einer ersten Versuchserie wurde das Diffusionsverhalten von Cadmium, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink in dem Mehrkammersystem und die Sorption dieser Metalle an Modellsedimentbestandteilen untersucht. Die Apparatur wurde mit

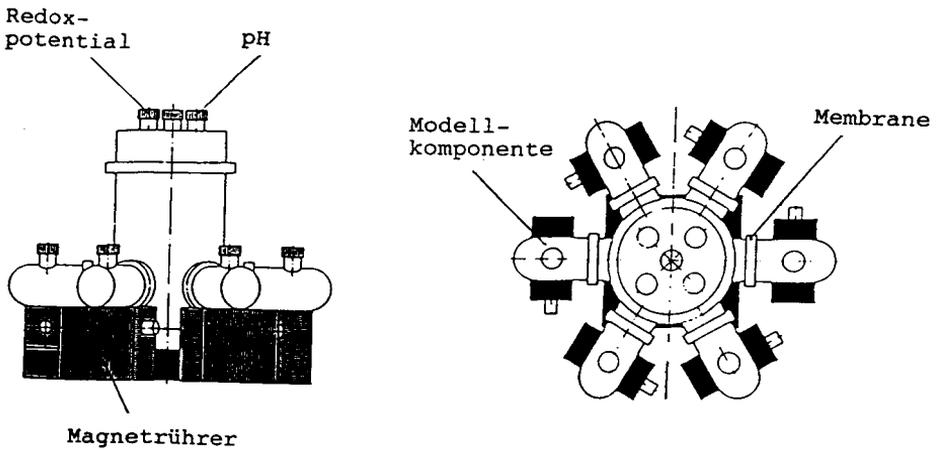


Abbildung 47: Schematische Ansicht des Mehrkammersystems

destilliertem Wasser gefüllt und anschließend bestimmte Mengen an Algenzellwänden (*Scenedesmus quadricauda*), Tonmineral (Bentonit), Aluminiumoxid (neutral, 400 mesh ASTM), synthetisch präpariertem Goethit (Alkinson et al., 1967) und Quarzpulver in die äußeren Kammern gegeben; die sechste Kammer diente als Kontrolle. Die Konzentration jeder Modellkomponenten wurde so gewählt, daß die zuvor bestimmten Kationenaustauschkapazitäten für alle Komponenten gleich waren (90 μMol absolut).

Die Abbildung 48 zeigt die Diffusionskinetik von Cadmium und Kupfer aus der mittleren in die äußeren Kammern durch die Membrane. Innerhalb von 24 Stunden war ein Gleichgewicht erreicht. Während die Cadmiumkonzentration in Lösung nach 3 Tagen konstant blieb, nahm die Konzentration an gelöstem Kupfer infolge hydrolytischer Adsorption und Fällung mit der Zeit weiter ab.

Die Abbildung 49 zeigt die Sorption von Cadmium, Nickel und Kupfer an den oben erwähnten Sedimentkomponenten. Bei Cadmium wurde eine starke Affinität zu den Algenzellwänden festgestellt. Die Sorption bei Bentonit, Aluminiumoxid und Goethit war vergleichbar und bei Quarz erwartungsgemäß gering. Die Algenzellwände waren die wichtigsten Sorbentien für Kupfer, aber Aluminiumoxid und Goethit zeigten ebenfalls eine deutliche Sorption dieses Metalles. Dies könnte auf die Bildung ähnli-

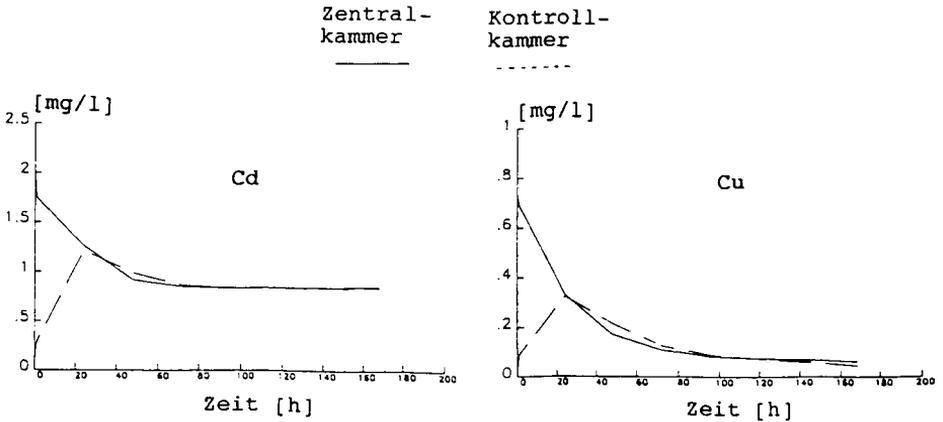


Abbildung 48: Austauschkinetik von Cd und Cu zwischen mittlerer und äußeren Kammern des Mehrkammersystems

cher Oberflächenverbindungen mit hydrolysierten Kupferionen zurückzuführen sein. Bentonit und Quarz spielten bei der Kupfer-Sorption eine unbedeutendere Rolle. Bei der Sorption von Nickel wurden, abgesehen von Quarz, keine größeren Unterschiede beobachtet. Diese Ergebnisse decken sich mit den übereinstimmenden Kationenaustauschkapazitäten der einzelnen Feststoffkomponenten, d.h. daß die Sorption von Nickel hauptsächlich auf Ionenaustausch beruht, während sie bei Cadmium und Kupfer zusätzlich durch Ausbildung stabilerer Oberflächenkomplexverbindungen geprägt ist.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluß der Salinität auf die Freisetzung von Metallen aus Sedimenten untersucht, um festzustellen aus welchen Feststoffkomponenten diese Mobilisation primär erfolgt. Bei diesem Experiment wurden die Modellsubstrate in einem Verhältnis eingewogen, das ungefähr ihren prozentualen Anteilen in einem natürlichen Sediment entspricht. Nachdem die pH-Werte in allen Kammern konstant waren, wurden die Metallionen in die mittlere Kammer gegeben, bis zur Einstellung der Austauschgleichgewichte gewartet und dann Salze in der Zusammensetzung und Menge dem Meerwasser entsprechend zugegeben. Der pH-Wert stieg von 7 auf 8.1.

Die Sorptions-/Desorptionseffekte für Cadmium, Zink und Kupfer vor und nach der Zugabe von Meerwassersalzen sind in Abbildung 50 wiedergegeben. Die Sorption

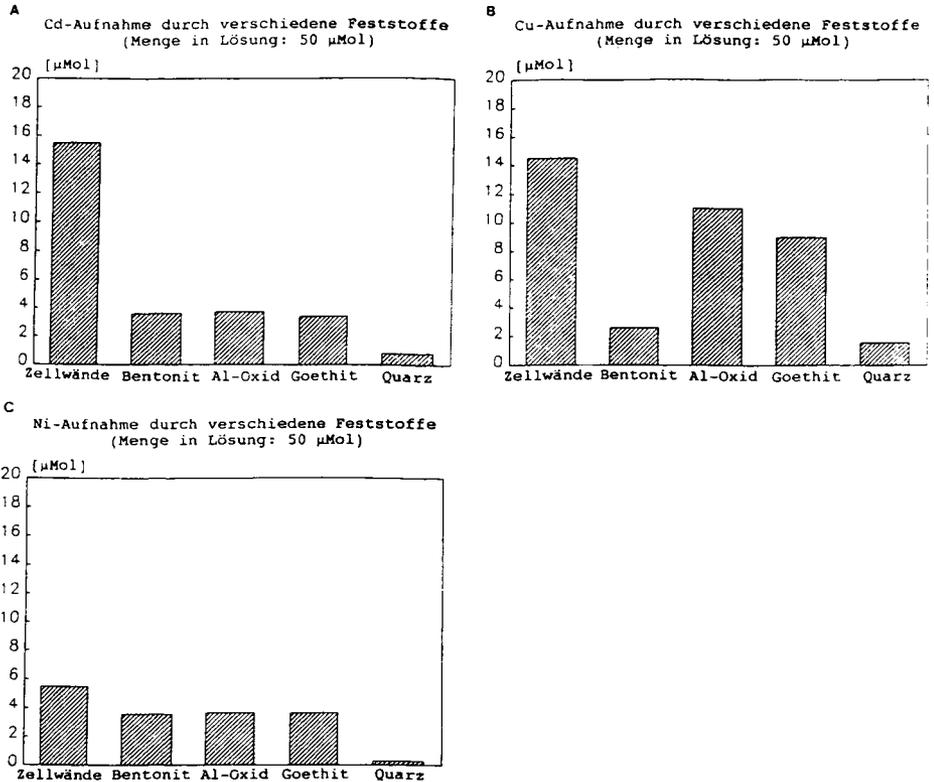


Abbildung 49: Sorption von Cd, Cu und Ni an Modellsedimentbestandteilen

unterschied sich von der des vorausgegangenen Experiments, in dem Modellsubstrate mit gleichen Austauschkapazitäten eingesetzt wurden. Cadmium zeigte jedoch wieder die größte Affinität zu den Algenzellwänden, während Kupfer und Zink am stärksten an Goethit, Aluminiumoxid und Zellwänden sorbiert wurde.

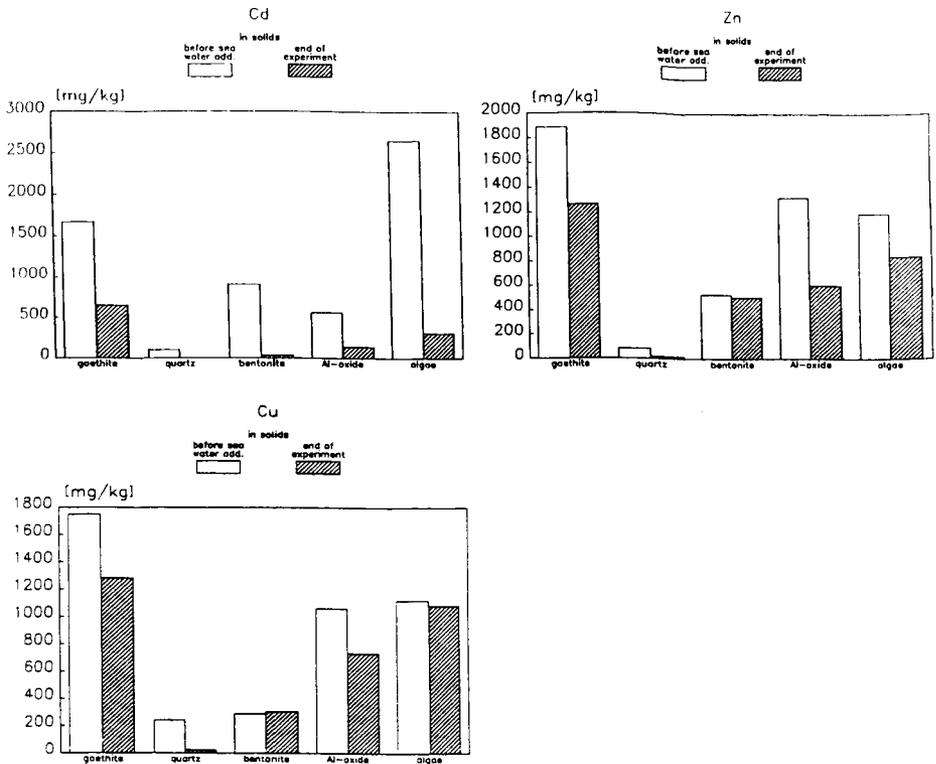


Abbildung 50: Sorption und Desorption von Cd, Zn und Cu vor und nach der Zugabe von Meerwassersalzen

Durch den Einfluß des Meerwassers wurde Cadmium deutlich aus allen Sedimentkomponenten remobilisiert. Ein ähnliches Verhalten zeigte Zink, obwohl die Desorption nicht so ausgeprägt war, und dieses Metall von Bentonit nicht mehr freigesetzt wurde. Kupfer wurde noch weniger freigesetzt; vor allem ist die Bindung an Bentonit und die organische Matrix sehr stabil. Selbst nachdem der pH-Wert im weiteren Verlauf der Untersuchung auf 2.5 gesenkt wurde, ließen sich nur 30 % des

Kupfers von den Algenzellwänden desorbieren, jedoch nahezu die gesamten Cadmium- und Zinkanteile.

Die Art und Festigkeit der Schwermetallbindung an kontaminierten Sedimenten spielt eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der Baggergutproblematik. Zur Entwicklung neuer Ablagerungsverfahren werden Informationen über das Verhalten der Schwermetalle während der Baggararbeiten, Umlagerungen und Verbringung der Sedimente benötigt.

In einem weiteren Experiment wurde daher die Verklappung von anoxischem Baggerschlick aus dem Hamburger Hafen in Meerwasser simuliert. Für diese Untersuchungen wurde das Mehrkammersystem mit Meerwasser gefüllt und der Baggerschlick in die zentrale Kammer gegeben. In einer der äußeren Kammern wurde Aluminiumoxid durch Manganoxid ersetzt. Der pH-Wert sank infolge der Oxidation des Schlicks auf ca. 7 (2% Feststoffgehalt); bei höheren Schlickgehalten unter 5, was zur Freisetzung von Metallen in sehr unterschiedlichem Maße führte.

Die Freisetzung von Cadmium, Zink und Kupfer aus Baggerschlick durch Meerwasser nach 3 Wochen und der gleichzeitig stattfindende Transfer an die Modellsedimentkomponenten ist in Abbildung 51 dargestellt. Die Kreise auf der rechten Seite repräsentieren den Gesamtmetallgehalt des Schlicks, während die auf der linken den Anteil des betreffenden Metalls wiedergeben, der am Ende des Experimentes gelöst vorlag. Die Balken zeigen die absolute Mengen eines Metalls, die vom Schlick auf die einzelnen Modellkomponenten übergegangen sind.

Etwa 16 % des Cadmiums wurden freigesetzt und vor allem an der biologischen Matrix re-adsorbiert. Zink wurde zu ca. 9 % remobilisiert und bevorzugt an Bentonit angelagert. Die Freisetzung von Kupfer ist demgegenüber sehr gering. Nur 0.5 % des ursprünglichen Kupfergehaltes im Schlick wird insgesamt remobilisiert und ist in Lösung kaum nachzuweisen. Aber die Messung der Sorptionssubstrate läßt erkennen, daß hier bedeutsame Transferprozesse stattgefunden haben. Rechnet man die aufgenommenen Mengen in Konzentrationen um, ergibt sich z.B. für die Algenzellwände ein Gehalt von ca. 300 mg kg⁻¹ Kupfer. Diese dominierende Rolle der organischen Substrate hat sicher Konsequenzen für den Übergang der Metalle in die biologischen Komponenten eines aquatischen Systems. Es ist auf diese Weise möglich, daß auch sehr geringe Veränderungen im Ausgangsmaterial oder in der Lösungsphase zu einem signifikanten Transfer von Metallen in die Nahrungskette führen.

Neben den Wechselwirkungen, die bei veränderten Ionenkonzentrationen stattfinden, zeigen Redoxprozesse und die damit verbundenen pH-Wert-Änderungen einen großen Einfluß auf den Transfer von Schwermetallen in Sedimenten. Änderungen des Redoxpotentials sind im Hinblick auf Prozesse, die sich bei der Umlagerung, Baggern, Schlickeggen und bei dererspülung kontaminierter, anaerober Sedimente abspielen, von Bedeutung. Sedimente aus der Elbe besitzen beispielsweise nur eine sehr geringe Pufferkapazität. Eine Oxidation des Schlicks kann daher rasch zu einer

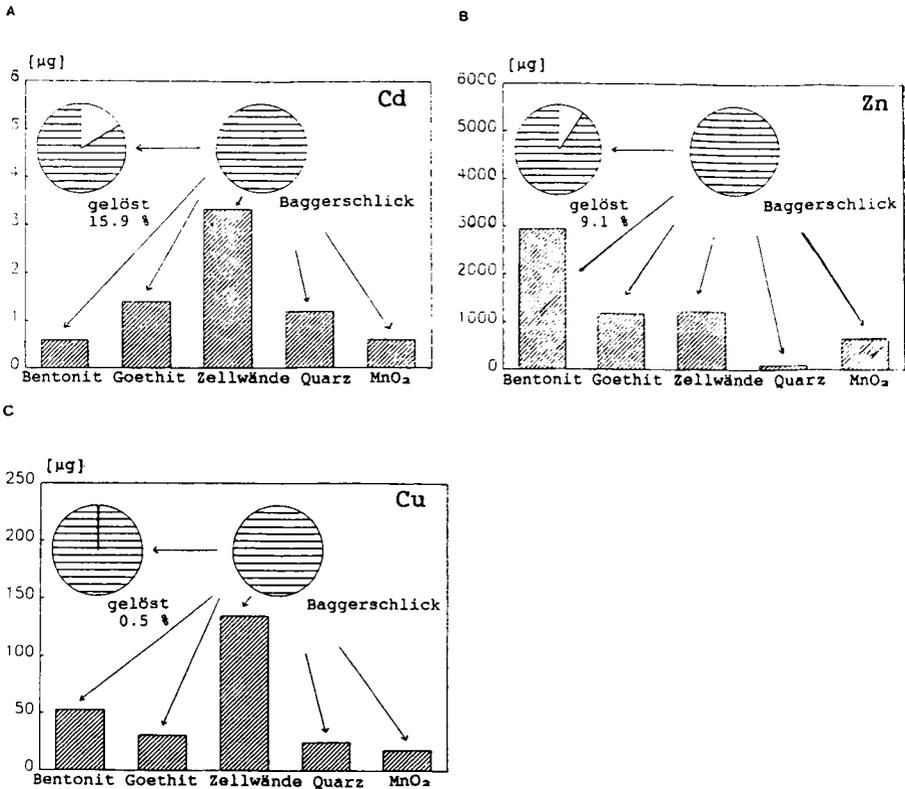


Abbildung 51: Freisetzung von Cd, Zn und Cu aus Baggerschlick durch Meerwasser und Re-adsorption an unterschiedliche Modellsedimentkomponenten

Versauerung des Materials mit den bereits erwähnten Konsequenzen für eine Mobilisation von Schwermetallen führen.

Um solche Effekte zu simulieren, d.h. wenn schwach gepufferte anoxische Sedimente in oxischen Flußwasser suspendiert werden, wurde eine weitere Versuchsserie mit Hilfe des Mehrkammersystems durchgeführt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses erhöhter Ionenkonzentra-

tionen. Zunächst wurde die mittlere Kammer mit einer dreiprozentigen, anaeroben Schlicksuspension gefüllt, die ständig mit Stickstoff begast wurde, und die Mobilisation und der Transfer der Metalle im stark anoxischen Bereich gemessen. Anschließend wurde das System belüftet und am Ende des Versuches unter oxidischen Bedingungen wieder gemessen.

Die Abbildung 52 zeigt den pH-Wert- und Redoxpotentialverlauf während des Experimentes. Es läßt sich eine deutliche, gegenseitige Abhängigkeit dieser beiden Parameter feststellen. Solange das System im anoxischen Bereich gehalten wurde, blieb der pH-Wert bei ca. 8 und das Redoxpotential bei ca. -50 mV. Nach der Belüftung stieg das Redoxpotential auf +650 mV, und der pH-Wert sank von 8 auf 4.2.

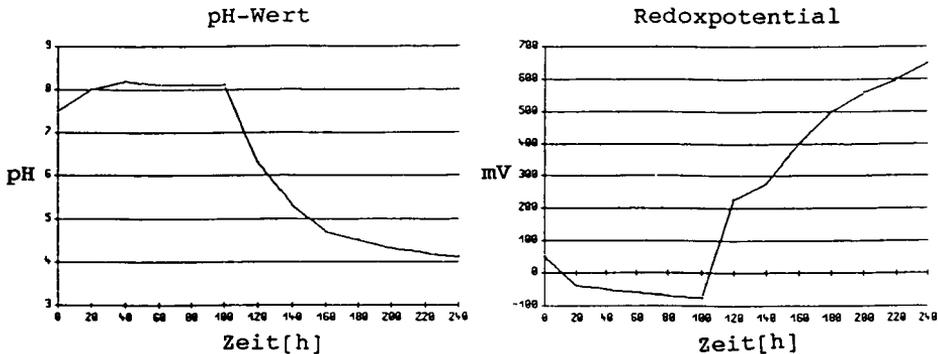


Abbildung 52: pH-Wert- und Redoxpotentialverlauf vor und nach der Oxidation einer anaeroben Schlickprobe im Mehrkammersystem

Die Schwermetallkonzentrationen in Lösung und Feststoffen des Mehrkammersystems sind in der Abbildung 53 wiedergegeben. Die Balken zeigen die Konzentrationen von Cadmium, Kupfer und Zink im anoxischen sowie im oxidischen System. Unter anoxischen Bedingungen sind die gelösten Metallkonzentrationen im allgemeinen gering, und der Transfer zu den Modellfeststoffen ist entsprechend niedrig. Nach der Oxidation der Schlicksuspension steigen die Metallkonzentrationen in Lösung und an den Feststoffen deutlich an. Die Verteilung von Kupfer ist durch den Transfer zu den Algenzellwänden gekennzeichnet. Cadmium und Zink werden hauptsächlich an Bentonit re-adsorbiert, aber die höchsten Gehalte dieser Metalle wurden in der Kontrollkammer gefunden. Dies ist auf die Ausfällung von Eisenhydroxid nach der Oxidation und die Sorption an dessen hochaktiven Oberflächen zurückzuführen.

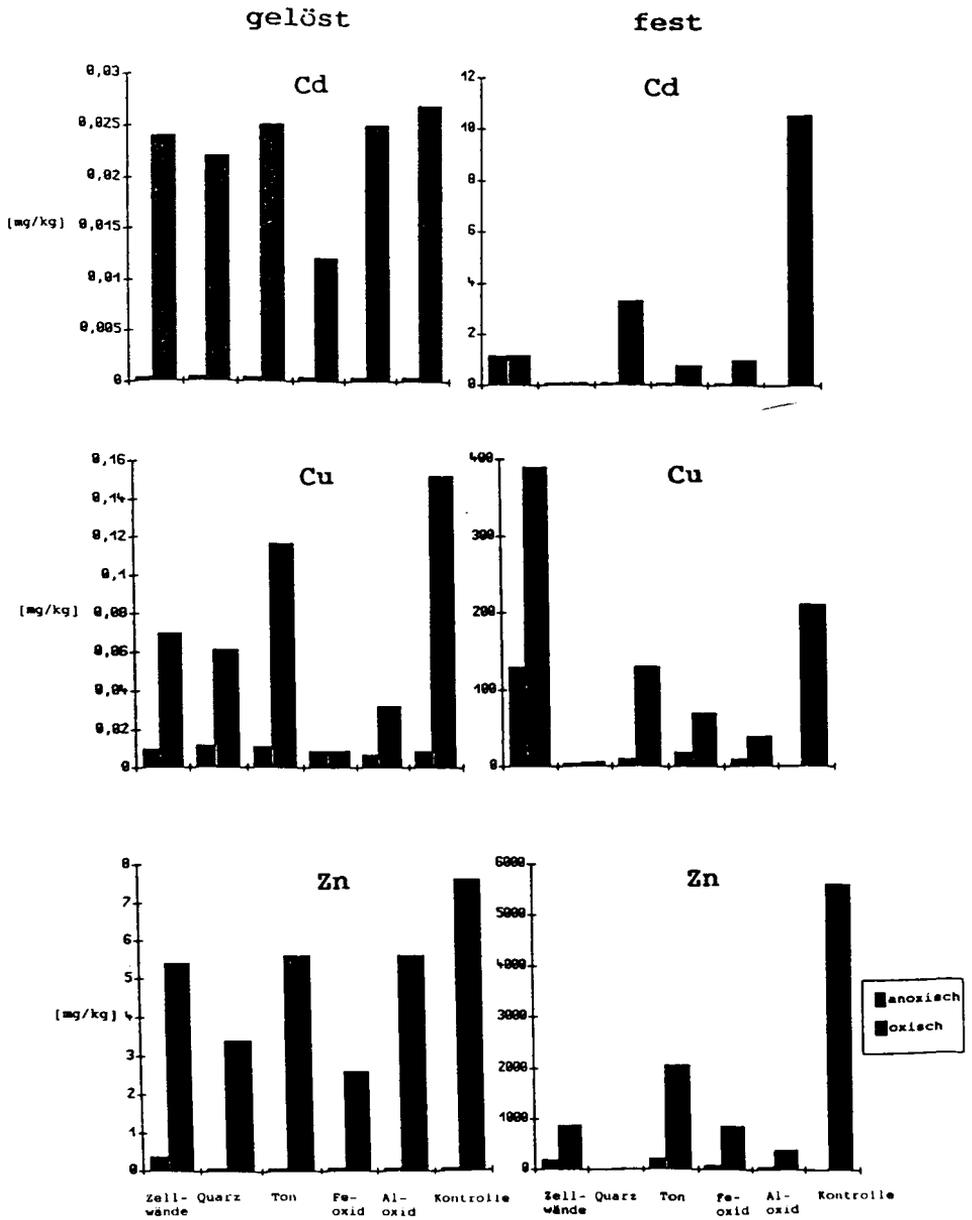


Abbildung 53: Lösungs- und Feststoffkonzentrationen von Cd, Cu und Zn unter anoxischen und oxischen Bedingungen im Mehrkammersystem

Daraus läßt sich folgern, daß auch teilweise die anderen Substrate von diesem Mechanismus betroffen sind. Die deutliche Sorption bei diesen niedrigen pH-Werten deutet auf hohe Bindungsfestigkeiten der Metalle, insbesondere an Bentonit, Eisenoxidhydrat und zusätzlich bei Kupfer an Algenzellwänden hin.

Um den Einfluß des Redoxpotentials auf den Schwermetalltransfer getrennt zu untersuchen, wurde in einem weiteren Experiment der pH-Wert bei 7.5 konstant gehalten. Davon abgesehen waren die experimentellen Bedingungen die gleichen. Die Ergebnisse für Kupfer, Cadmium, Zink, Blei, Nickel zeigten, daß die Lösungskonzentrationen der Metalle, sowohl unter oxischen als auch anoxischen Bedingungen, sehr gering waren, während die Eisenkonzentrationen im anoxischen Bereich deutlich höher lagen. Der Transfer zu den Modellfeststoffen war ebenfalls deutlich geringer als in dem vorherigen Experiment. Dennoch konnten signifikante Anreicherungen der Metalle, insbesondere an den Algenzellwänden, unter oxischen Bedingungen gemessen werden.

Das Mehrkammersystem erlaubt die Untersuchung der Sorption-/Desorption, des Transfers von Schwermetallen und der Kinetik dieser Prozesse an typischen Feststoffkomponenten mit unterschiedlich gearteten Oberflächenbindungsplätzen, die um die einzelnen Metallverbindungen konkurrieren. Es ist möglich, den Einfluß der Einzelkomponenten auf den Metalltransfer aus kontaminierten Materialien über die Lösungsphase an die Feststoffe unter sich ändernden physiko-chemischen Bedingungen zu messen. Die Untersuchungen zum Einfluß erhöhter Ionenkonzentrationen, des pH-Wertes und des Redoxpotentials wurden bisher an schwach gepufferten Sedimenten aus dem Hamburger Hafen durchgeführt. Bei der Oxidation anoxischer Sedimente werden, infolge der Oxidation von Sulfiden und Ammonium, Wasserstoffionen frei. Die Oxidation wird durch Mikroorganismen katalysiert, und der pH-Wert sinkt. In stärker gepufferten Systemen dürften solche pH-Änderungen nicht meßbar sein, aber es besteht die Möglichkeit, daß während der Oxidation "Mikroenvironments" entstehen, in denen kurzfristig niedrige pH-Werte vorherrschen. Schwermetalle, die unter anoxischen Bedingungen z.B. als Sulfide gebunden sind, werden dann als Ionen freigesetzt oder durch gelöste organische Substanzen bzw. anorganische Anionen komplexiert und können in dieser Form zu benachbarten, reaktiveren Feststoffoberflächen (z.B. frisch gefälltes Eisenhydroxid oder Biomasse) transportiert und dort re-adsorbiert werden. Es kommt dadurch zu einer Umverteilung der chemischen Bindungsformen an den Feststoffen, die bisher nur mit Hilfe eines sequentiellen Extraktionsverfahrens meßbar war (vgl. Kap. 2.1.3.2.). Die Mechanismen lassen sich mit dem vorgestellten Mehrkammersystem aufzeigen.

IV. BEHANDLUNGSVERFAHREN FÜR SCHWERMETALLKONTAMINIERTER MASSENAFÄLLE (UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER BAGGERGUTPROBLEMATIK)

4.1. DEPONIEKONZEPTE FÜR MASSENAFÄLLE

Die Altlastenproblematik mit den enormen Kosten für die Sanierung von kontaminierten Böden und Industriestandorten hat das Augenmerk auf die früheren Versäumnisse der Abfallwirtschaft konzentriert. Nach den organisatorischen Verbesserungen - immerhin soll die Zahl der Hausmülldeponien von circa 50.000 auf wenige hundert Anlagen reduziert werden - muß nun die Frage gestellt werden, ob auch die Deponietechnik den Anforderungen gerecht wird, die sich aus einer ständig wachsenden Vielfalt von chemischen Produkten in diesen Abfällen ergeben (Förstner, 1988).

Das Verhalten von Schwermetallen in Abfalldéponien wird vor allem durch die chemischen Verhältnisse in den Sickerlösungen, d.h. durch den pH-Wert, das Redoxpotential und die Konzentrationen an organischen und anorganischen Liganden bestimmt. In einer Deponie von Siedlungsabfällen gibt es z.B. eine Abfolge von Phasen, die prinzipiell vorgegeben sind, jedoch zeitlich verkürzt oder verlängert sein können (vgl. Abschn. 3.2.2.). Zunächst sind die Sickerwässer noch aerob, dann kommen jedoch durch die Vermittlung bestimmter Bakterien Prozesse in Gang, bei denen zunächst Säuren gebildet werden ("azetogene Phase"). Diese Säuren werden durch andere Bakterien nachfolgend in Methan und Kohlendioxid umgewandelt; gleichzeitig steigt der pH-Wert wieder an. Auch am Ende der Methanbildung - nach einigen Jahrzehnten - ist immer noch organische Substanz vorhanden, die abgebaut werden kann.

Der Übergang von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen, der unter Deponiebedingungen 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. 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^{-1} gemessen wurden, während Eisen die höchsten Lösungsgehalte (600 mg L^{-1}) im sauer reduzierenden Bereich zeigte. Unter alkalischen Bedingungen ist eine Zunahme der Mobilität von anionischen Elementspezies zu erwarten. 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.

Hinsichtlich der Schadstoffmobilität gibt es eine kritische Phase am Beginn der Entwicklung, wenn die pH-Werte sinken und reichlich organische Zersetzungsprodukte für eine Komplexierung der freigesetzten Metalle zur Verfügung stehen (auch die organischen Komponenten werden durch die pH-Werte beeinflusst). Dagegen ist die Entwicklung über ca. 30 Jahre hinaus bislang unbekannt.

Diese traditionelle Ablagerungsform, bei der die organischen Substanzen über einen bislang unüberschaubar langen Zeitraum durch natürliche Vorgänge zersetzt werden, bezeichnet man als "Reaktordeponie" (Baccini & Ryser, 1988). Die Reaktordeponie wurde mit den steten Abfall- und Schadstoffzunahmen immer mehr belastet. Inzwischen hat sich die Einsicht allgemein durchgesetzt, daß vor der Deponierung wesentliche Materialien zwecks Verwertung (Holz, Papier, Glas, Alteisen) oder Entfrachtung (Batterien, Klärschlämme, etc.) abgetrennt oder separat deponiert werden müssen. Anfangs der 90-iger Jahre dürften diese Maßnahmen fast überall greifen, so daß sie ein wesentlicher Faktor für die Steuerung der Inhaltsstoffe und somit des Langzeitverhaltens der Deponien darstellen (s. Abb. 54). Daneben steht eine alternative Art der Ablagerung, der man den "Quasi-Endzustand" bereits mit auf den Weg gibt. Ziel ist es, durch eine entsprechende Vorbehandlung der Abfälle (z.B. Verbrennen, Mineralisieren der organischen Stoffe) eine Endlagerqualität zu erreichen, bei der es weder zu Nachreaktionen kommt noch dafür aufwendige technische Hüllen notwendig sind. Der technische Prozeß produziert endlagerfähige Produkte.

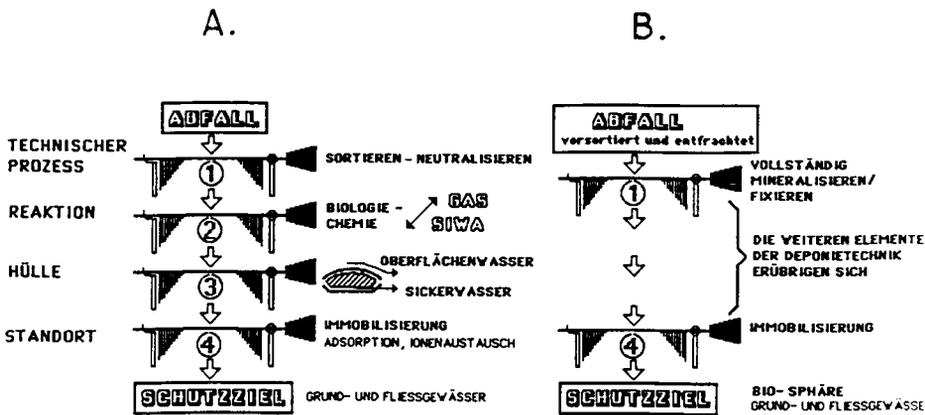


Abbildung 54: A) Stand der Deponietechnik anfangs der 90-iger Jahre: Wert- und Schadstoff-Vorabscheidung

B) Ziel: Deponie als Endlager (nach Baccini & Ryser, 1988)

Bei der Belastung von Wasser, Luft und Boden gibt es ein relativ breites Spektrum an Stoffen, deren "Toxizitätsindex" teils über, teils unter einer "Endlagerqualität" liegt. Im Falle des Endlagers können die Bedingungen mit technischen Mitteln - meist beginnend mit einer thermischen Behandlung - so eingestellt werden, daß die Belastungen in dem z.B. gesetzlich festgelegten Rahmen bleiben. Im Falle der Reaktordeponie liegen einige Parameter oberhalb der Grenzwerte. Im Verlauf der ersten Betriebsjahre finden zwar Verbesserungen bei einigen kritischen Belastungen statt, doch gibt es auch nach Abschluß der aktiven Gasentwicklung - nach ca. 30 - 100 Jahren - immer noch Stoffparameter (z.B. Ammonium im Sickerwasser), die über den Richt- oder Grenzwerten liegen, so daß eine Überwachung über einen längeren Zeitraum hinweg erforderlich sein wird.

Tabelle 28: Vergleich des "Inventars" an Produkten und Prozessen der Deponie-Varianten "Reaktor" und "Endlager" mit demjenigen von Erdkrustenmaterial (z.B. Gestein, Erz) (nach Förstner, 1988)

"Reaktor-Deponie"	"Endlager-Deponie"	Erdkrustenmaterial
Feste Hauptbestandteile		
"Inert"-Abfall	Silikate, Oxide	Quarz, Fe-Oxide Tone, Carbonate
Abbaubare Substanzen	[Gips, Steinsalz]	(Gips, Steinsalz)
Auslaugbare Substanzen	(Kohlige Substanzen)	Kerogen-Anteile
Feste Nebenbestandteile		
Organische Mikroverunreinigungen	Organische Mikroverunreinigungen	-
Metalle in reaktiver chemischer Form	Metallreiche Minerale vor allem Oxide	Metalle vor allem in inerter Form
Gelöste Inhaltsstoffe		
Wasserstoffionen	(Wasserstoffionen)	(pH: Saure Niederschläge)
Organische Verbindungen	(Organische Reste)	(Huminsäuren)
Gelöste Salze	[Gelöste Salze]	(Gelöste Salze)

[...] = Teil-Extraktion durch Vorbehandlung; (...) = Untergeordneter Anteil

Ein Vergleich der "Inventare" der beiden Extremformen mit natürlichem Material der Erdkruste, das ja das Klassenziel jeglicher Deponierung darstellen soll, wird in der Tabelle 28 gegeben.

In der Erdkruste bilden Quarz, Carbonate, Tonminerale und Eisenoxidhydrate die Hauptbestandteile. Die festen Metallverbindungen stehen überwiegend im Gleichgewicht mit wäßrigen Lösungen, die meist relativ geringe Metallkonzentrationen aufweisen. Einige Komponenten des Erdkrustenmaterials finden sich auch in den angestrebten Endlagerbestandteilen, z.B. Silikate und Oxide, die bei Hochtemperaturprozessen entstehen. Kohlige Substanzen, z.B. aus Pyrolyseprozessen, können Metalle gut einbinden (Kistler et al., 1987). Durch Vorbehandlung können kritische Substanzen (leicht lösliche Salze, organische Mikroschadstoffe) vor der Ablagerung eliminiert werden. Auf der anderen Seite stehen die reaktiven Komponenten der Reaktordeponie, die diagenetischen Prozessen unterworfen sind. Die Zwischenprodukte der organischen Zersetzung (Kohlenwasserstoffe, Hydrogencarbonat, Hydrogenphosphat) und derjenigen von gekoppelten anorganischen Reduktionsvorgängen (Fe, Mn, S, NH_4) reichern sich in den Porenlösungen an. Teilweise kommt es zu Neubildungen, z.B. Sulfiden. Erste Ergebnisse von Untersuchungen an deponierten Klärschlamm haben gezeigt, daß die Umwandlungen organischer Abfallkomponenten geologische Zeiträume (10^3 bis 10^7 Jahre) anhalten werden und Additive wie z.B. Kalk nur wenig verändern (Lichtensteiger & Brunner, 1988).

Da die Verbrennung von Müll einen ersten Schritt zur Möglichkeit darstellt, eine Endlagerqualität zu erreichen, konzentriert sich das Interesse auf das Verhalten von organischen und anorganischen Produkten in der Müllasche. Bei den organischen Umwandlungsprodukten hat vor allem die Entstehung und Anreicherung von Dioxinen und Furanen Sorge bereitet, doch besteht nach den Untersuchungen von Hagenmaier und Mitarbeitern (1987) die Möglichkeit, über eine katalytische Nachbehandlung eine weitestgehende Eliminierung dieser Stoffe aus den Flugaschen zu erreichen. Die Verhältnisse bei den Metallen wurden kürzlich von Wadge & Hutton (1987) untersucht. Ein Vergleich der Metallbindungsformen in Kohle- und Müllverbrennungssaschen zeigte, daß bei den Kohleaschen 20 % des Cadmium und 1 % des Bleis in austauschbaren Fraktionen relativ leicht gebunden ist, während bei der Müllasche diese Anteile viel höher, nämlich bei 72 % für Cadmium und 41 % für Blei, liegen. Es ist deshalb eine weitere Behandlung der Müllaschen vor der Deponierung notwendig, vor allem zur Elution der chloridischen Komponenten (Hämmerli-Wirth, 1987). Außerdem impliziert dieser Befund eine nachhaltige Beseitigung von chlorhaltigen Bestandteilen, vor allem von PVC, aus dem Müll (Baccini & Brunner, 1985).

Müllverbrennungssaschen enthalten neben den unerwünschten Bestandteilen wie Chloriden hohe Anteile an Wertmetallen, die diesen Abfallprodukten den Charakter von Erzen verleihen. Es liegt deshalb nahe, eine Rückgewinnung von Metallen in den Prozeß der Restmüllbeseitigung einzubeziehen. Erste Ansätze bieten die Erfahrungen mit einer Versuchsanlage zur hydrometallurgischen Aufbereitung von Abfällen aus der Galvanikindustrie, Pigmentfabrikation und aus der Abgasreinigung, die im Auftrag des Staates Missouri entwickelt wurde (Ball, 1987). Dabei lagen z.B. die Ko-

sten für die Aufbereitung und Metallrückgewinnung aus Galvanikschlämmen mit 200 \$/Tonne nur wenig über den Kosten für eine Ablagerung (100-150 \$/Tonne). Angesichts der ständig wachsenden Deponiekosten scheint daher eine wirtschaftliche Rückgewinnung von Metallen aus anorganischen Restmüllfraktionen in naher Zukunft praktikabel.

4.2. BAGGERGUTPROBLEMATIK

In vielen europäischen Seehäfen müssen große Anstrengungen unternommen werden, die Zufahrten und Hafenbecken gegen die natürliche Sedimentation von Schwebstoffen offen zu halten, um die erforderlichen Wassertiefen zu gewährleisten. Dies gilt insbesondere für den Hamburger Hafen, der durch seine Lage im Stromspaltungsgebiet eines Tideflusses einer ständigen Versandung und Verschlickung ausgesetzt ist. Es werden zur Zeit im Durchschnitt pro Jahr ca. 2 Mio m³ Mischboden (Sand und Schlick) gebaggert; weitere ca. 0.5 Mio m³/a fallen bei Hafenausbaumaßnahmen an (Christiansen et al., 1982; Göhren, 1982).

Das Material mit einem Sand/Schlick-Verhältnis von etwa 2:3 wurde früher verwendet, um tiefliegende Flächen aufzuhöhen und so, statt der bisherigen Grünlandnutzung, Acker- bzw. Gartenbau zu ermöglichen. Die hohen Nährstoffgehalte des Schlacks förderten die damalige Entwicklung. Nachdem die starke Belastung der Flußsedimente mit Schwermetallen bekannt wurde und insbesondere nach den Befunden über den Einfluß der Bodenreaktion auf die Löslichkeit und Pflanzenaufnahme von giftigen Metallen (Herms & Brümmer, 1980; Herms & Tent, 1982) mußten die traditionellen Beseitigungsmöglichkeiten stark eingeschränkt werden. Dazu gehörte auch die Einstellung der Baggergutverklappung in der Nordsee, da die südliche Deutsche Bucht bereits einen kritischen Belastungszustand erreicht hatte. Nachdem auch die Kapazität der vorhandenen Spülfelder nahezu erschöpft ist, dürfte kurzfristig eine flächenhafte Ausbringung von Baggergut aus dem Hamburger Hafen nicht mehr möglich sein, insbesondere da mit diesem Verfahren eine Beeinträchtigung der Grundwasserqualität nicht auszuschließen ist. Es ist daher dringend notwendig nach neuen Lösungsmöglichkeiten zu suchen, die eine schadlose Beseitigung des kontaminierten Baggergutes gewährleisten.

4.2.1. UMLAGERUNG IM GEWÄSSER

Im Hamburger Hafen wird in den kälteren Jahreszeiten in einigen Hafenbecken die Methode des "Schlick- oder Sedimenteggens" eingesetzt, bei der ein Teil des Schlammes in andere Bereiche des Hafens und der Elbe verfrachtet wird. Das Sedimenteggen ist eine Art "Aufrührbaggerung", bei der das Bodenmaterial mechanisch angeschnitten und anschließend möglichst fein verwirbelt wird. Für den Abtransport des abgelösten und untergemischten Materials wird die Transportfähigkeit der natürlichen Strömung des Gewässers genutzt. Die hydraulische Egge ist ein schlittenähnlicher Profilstahlrahmen, der von einem Schlepper an einem Zugseil hängend über

den Grund gezogen wird. In den Rahmen sind zwei zueinander fast senkrecht stehende Bleche eingeschweißt, von denen das untere das abzutragende Sediment aufreißt, während das obere dazu dient, das durchströmende Wasser zu bündeln und durch eine Eintrittsöffnung in die dahinterliegende Wirbelkammer zu führen. Bei Bedarf kann in diese Wirbelkammer Druckluft und Druckwasser gepumpt werden, wodurch das Sediment feinkörnig aufgewirbelt und durch die eingepreßte Druckluft von der Sohle her in höhere Stromlagen getragen wird. Beim Eggen in Tidebereichen ist die Abschätzung des Transportweges mit großen Schwierigkeiten verbunden, da sich ein Großteil des in die Strömung eingebrachten Baggerguts spätestens im Verzögerungsbereich der Tide wieder absetzen wird.

Neben der Methode des Eggens werden verschiedene Baggertechniken angewendet, die nach mechanischen, hydraulischen und pneumatischen bzw. nach einem Mischsystem aus den drei Prinzipien ableiten. Zu den Naßbaggertechniken mit rein mechanischer Materialentnahme gehören z.B. Tieflöffel, Scraping Dredger, Schlammfräse, Eimerkettenbagger und Saugbagger mit Unterwasserschaufelrad. Naßbaggertechniken mit hydraulischer Materialentnahme sind Saugbagger mit Grundsaugeinrichtung oder das System Roveri (ohne Schneidkopf), während z.B. zu den Techniken mit Systemkombinationen der Schneidkopfbagger und das System Roveri (mit Schneidkopf) gehören (Lahmeyer Int. & Battelle e.V., 1987).

Die gebaggerten Sedimente werden teilweise an Land verbracht, zum großen Teil aber in den Gewässern umgelagert, d.h. verspült oder an anderer Stelle veklappt. Nach den vorliegenden Angaben für den Binnenbereich (1985) werden etwa 32% des Baggerguts außerhalb der Gewässer gelagert oder verarbeitet. Im Küstenbereich sind es nur etwa 5% (Lahmeyer Int. & Battelle e.V., 1987).

Jede Baggerung und Umlagerung stellt ein Eingriff in das Gewässer dar. Hierbei gelangt in der Regel reduziertes Bodensediment in ein sauerstoffhaltiges Oberflächenwasser. Die Erhöhung der Schwebstoffkonzentration bewirkt eine Veränderung des Lichtklimas. Es werden Porenwasserinhaltsstoffe freigesetzt, die zu einer Veränderung des Sauerstoffhaushaltes führen. Neben der Freisetzung von Nährstoffen werden auch die Bindungsformen von Schwermetallen im Sediment verändert. Da die mechanische Umlagerung das chemische Milieu der Feststoffe verändert, kommt es durch die Oxidation der zuvor anoxischen Schlämme zu einer Freisetzung von Schwermetallen, die durch andere chemische Einflüsse, z.B. Wechselwirkung mit salzreichen oder saureren Lösungen und die Gegenwart gelöster Komplexbildner, noch verstärkt wird.

1982 erstellte die Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, eine Expertise zu der Frage, ob im Bereich des Binnenhafens Brunsbüttel eine vorgesehene Verspülung des Baggerguts über eine Rohrleitung in die Tide-Elbe einen negativen Einfluß auf den gütemäßigen Zustand der Unterelbe zur Folge haben könnte (BfG, 1982). Hierbei ging es im wesentlichen um die Beeinflussung des Sauerstoffhaushaltes, die zu erwartenden Schwebstoffgehalte und die mögliche Rücklösung von Schwermetallen. Um die Remobilisierung von Metallen zu untersuchen, wurde das Sediment in Elbe-

wasser 10 Stunden gerührt. Zu bestimmten, durch den Sauerstoffgehalt charakterisierten Zeiten, wurden Teilproben entnommen und die Metalle Quecksilber, Cadmium, Blei, Zink, Kupfer, Nickel, Chrom, Eisen und Mangan in Lösung untersucht. Der Salzgehalt des Elbewassers, er betrug 0.3 g L^{-1} , wurde in einer zweiten Versuchsreihe mit Wasser aus dem Emsästuar auf 3 g L^{-1} aufgestockt.

Eine Erhöhung der Gehalte an gelöstem Quecksilber, Cadmium, Blei, Zink, Kupfer und Chrom konnte nicht festgestellt werden. Für Nickel ergaben sich sehr gering erhöhte, für Eisen gering erhöhte und für Mangan stark erhöhte Gehalte nach ca. einer Stunde. Nach zehn Stunden gingen die Mangangehalte durch die Oxidation zu unlöslichen Mangan(IV)oxidhydraten wieder deutlich zurück. Sowohl bei Salzgehalten von 0.3 g L^{-1} als auch 3.0 g L^{-1} wurden gleiche Resultate erzielt. Die BfG kommt somit zu dem Schluß, daß sich eine geplanteerspülung von Schlickmaterial in diesem Bereich nicht nennenswert auf die Wassergüte der Elbe auswirkt, da auch eine nachteilige Wirkung auf den Sauerstoffhaushalt bei normaler und nicht übermäßig schlechter Wasserqualität des Stromes auszuschließen sei.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der BfG-Untersuchung wurde eine Freisetzung von Schwermetallen aus Schwebstoffen in Ästuarien von verschiedenen Autoren berichtet, z.B. von der Schelde (Craig & Moreton, 1984; Duinker, 1982; van der Sloot et al., 1985a), vom Savannah/Ogeechee (Windom et al., 1983), der Gironde (Jouanneau, 1982), der Weser (Calmano et al., 1983; 1985) und der Elbe (Ahlf, 1983). Das Beispiel der Elbe-Mündung wurde in einem Längsschnitt im April 1983 untersucht, als günstige Voraussetzungen durch eine relativ geringe biologische Aktivität vorlagen und die Wechselwirkungen deshalb - neben den Unterschieden in den Schwebstoffkonzentrationen - vor allem durch die unterschiedlichen Salinitäts- und Redoxbedingungen beeinflußt sein sollten. Die Abbildung 55 zeigt, daß die Gesamt-Cadmiumgehalte im Verlauf der ästuaren Vermischung geringer werden und die gelösten Cadmiumgehalte deutlich ansteigen. Generell sind die gelösten Schwermetallgehalte im Elbeästuar im Winter- höher als im Sommerhalbjahr. Über diesen qualitativen Befund hinaus gibt es jedoch bislang praktisch keine Kenntnisse über die quantitativen Veränderungen, sowohl zeitlich als auch räumlich, für diese Ästuarbeispiele.

Darby und Mitarbeiter (1986) untersuchten die Mobilisation von Schwermetallen während hydraulischer Baggerarbeiten und der Aufspülung des Schlicks in ein künstlich angelegtes Marschgebiet im James River Ästuar. Aufgrund der Porosität und des Porenwassergehaltes der Sedimente sowie der gemessenen Suspensionsgehalte während des Baggerns berechneten sie ein Mischungsverhältnis von Porenwasser und Flußwasser von 1:4. Damit und mit den Schwermetallgehalten des Porenwassers und des Flußwassers läßt sich die theoretische Konzentration der Elemente in der Suspension berechnen.

In der Tabelle 29 sind die berechneten und die tatsächlich gemessenen Werte wiedergegeben.

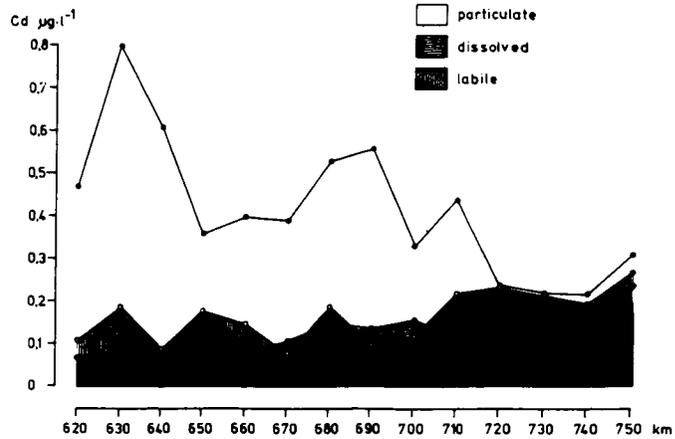


Abbildung 55: Gelöste und partikuläre Cadmiumkonzentrationen im Längsschnitt des Elbeästuars (nach Ahlf, 1983)

Tabelle 29: Mobilisation von Metallen während hydraulischer Baggerarbeiten (nach Darby et al., 1986) in $[\mu\text{g L}^{-1}]$

Metall	Porenwasser		Flußwasser Konz. (a/b)	Spülfeldablauf		Diff. [%]
	Konz.	Konz.		berechnete	gemessene	
	(a)	(b)		Konz.	Konz.	
Mn	6.94	0.03	230	1.34	1.19	- 11
Fe	57.3	0.26	220	11.12	6.01	- 46
Ni	0.054	0.001	54	0.011	0.035	+ 218
Pb	0.077	0.002	38	0.016	0.142	+ 788
Hg	0.0032	0.00026	12	0.00082	0.002	+ 144
Cd	0.009	0.001	9	0.0025	0.019	+ 660
Cu	0.012	0.004	3	0.0055	0.051	+ 827
Zn	0.12	0.052	2	0.065	5.30	+ 8069

Waren die Meßwerte niedriger als erwartet, zeigte dies an, daß ein Element durch Sorption oder Präzipitation an Feststoffen gebunden wurde. Waren die Lösungskonzentrationen größer als errechnet, dann gingen die Autoren davon aus, daß eine Mobilisation der Metalle stattgefunden hatte. Wie die Tabelle 29 zeigt, war dies bei 6 von 8 gemessenen Metallen der Fall. Besonders hohe Diskrepanzen wurden für Zink, Kupfer, Blei und Cadmium gefunden, deren gemessene Konzentrationen deutlich über den berechneten Werten lagen.

Die Metallgehalte im ablaufenden Wasser der tide-beeinflußten, künstlich angelegten Marsch wurden über zwei Jahre lang weiterverfolgt. Es wurden jedoch zu keinem Zeitpunkt so hohe Remobilisierungsraten gemessen wie direkt nach der Aufspülung. Die Untersuchung zeigte daher, daß die Hauptmobilisation der Schwermetalle während des Baggerns von reduzierten Sedimenten und der Vermischung mit sauerstoffhaltigem Flußwasser bzw. beim Kontakt mit der Luft stattfand.

In der Praxis ist es wichtig, zunächst einfache, unkomplizierte Entscheidungskriterien zu besitzen, mit deren Hilfe erste grobe Abschätzungen über das Freisetzungspotential der Schadstoffe bei Eingriffen in die Gewässerstruktur vorgenommen werden können. Einer der wichtigsten Faktoren zur Beurteilung schädlicher Auswirkungen bei der Baggerung oder Umlagerung kontaminierter Sedimente ist der pH-Wert. Die pH-Werte in Fließgewässern liegen meist im neutralen Bereich. Neben dem Eintrag saurer Niederschläge können vor allem Redoxänderungen, z.B. durch Oxidation von Ammonium und sulfidischer Verbindungen, zu einer Absenkung des pH-Wertes führen und damit eine Remobilisation feststoffgebundener Schwermetalle begünstigen. Es gibt Hinweise, daß solche pH-Absenkungen, selbst wenn sie nur in Mikrozononen des Sedimentkörpers stattfinden und daher nur schwer zu messen sind, einen deutlichen Transfer von Schwermetallen an Substanzen mit besonders reaktiven Oberflächen (z.B. Algen) bewirken (s. Kap. 3.3.). Dadurch kann es zu einer Umverteilung von Schadstoffen in Richtung biologischer Feststoffkomponenten kommen.

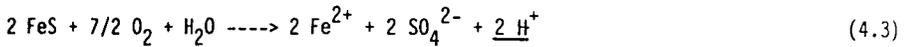
Eine bedeutende Rolle spielt daher der Gehalt an Puffersubstanzen im Sediment. Je größer die Pufferkapazität, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß durch chemische Änderungen des Sedimentmilieus der pH-Wert beeinflußt wird. Die Pufferkapazität läßt sich durch Titration mit Säure relativ leicht ermitteln. Dabei wird der Verbrauch an Säure (in $\text{mmol H}^+/\text{g}$ Feststoff) in einem bestimmten pH-Bereich gemessen, wobei man eine charakteristische Titrationskurve erhält.

Eine einfache und schnelle Charakterisierung kann mit Hilfe eines von uns vorgeschlagenen Testverfahrens vorgenommen werden (Calmano, 1988): Zehnprozentige Sedimentsuspensionen werden in destilliertem Wasser (pH_0) bzw. in 0.1 N Säure (pH_v) eine Stunde lang geschüttelt und dann die pH-Werte gemessen. Die Differenz der beiden pH-Werte (ΔpH) zeigt das Hauptpuffervermögen an, obwohl langsam reagierende Pufferkomponenten mit dieser Methode nicht erfaßt werden:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_x \quad (4.1)$$

Für gut gepufferte Sedimente (z.B. aus dem Neckar) wird die Differenz weniger als 2 pH-Stufen betragen, während sie für mäßig gepufferte Systeme bei 2 bis 4 pH-Stufen und für gering gepufferte Materialien (z.B. aus dem Hamburger Hafen) bei mehr als 4 pH-Einheiten liegt.

Mit Hilfe solcher Testverfahren lassen sich pH-Änderungen gut abschätzen und damit, bei gleichzeitiger Messung der Schwermetalle, Vorhersagen über das mittel- bis langfristige Freisetzungspotential treffen. Eine kurzfristige Mobilisierung kann vor allem dann stattfinden, wenn die Pufferkapazität eines Sedimentes gering und das "Säurepotential" hoch ist. Unter "Säurepotential" verstehen wir die Freisetzung von Wasserstoffionen, wie sie z.B. bei der Oxidation anoxischer Sedimente u.a. in folgenden Reaktionen stattfinden kann:



Als einfacher Test bietet sich hier die Oxidation der anoxischen Sedimentprobe durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff an und die Bestimmung der pH-Differenz ΔpH zwischen Originalsediment und oxidierte Probe:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{anoxisch}} - \text{pH}_{\text{oxisch}} \quad (4.6)$$

Je größer diese Differenz, desto größer ist das kurzfristige Freisetzungspotential bzw. die Möglichkeit eines Transfers von Schwermetallen bei Baggerarbeiten, Umlagerungen oder anderen Prozessen, bei denen anoxische Sedimente mit sauerstoffreichem Wasser oder - bei der Lagerung an Land - mit Luft in Kontakt kommen.

Für eine Klassifizierung von Schlämmen hinsichtlich ihres Säurepotentials, das durch Oxidation sulfidischer Komponenten gebildet werden kann, sind vorzugsweise die Daten für Calcium und Schwefel aus einer sequentiellen Extraktion nach dem Schema von Tessier et al. (1979) geeignet. In anoxischen, sulfidhaltigen Schlämmen werden die beiden Elemente bei anaerober Versuchsdurchführung in der Regel selektiv durch den Natriumacetat-Schritt (Ca aus Carbonaten) bzw. Wasserstoffperoxid-Schritt (S aus oxidierbaren Sulfiden, insbesondere FeS) freigesetzt. Der hierbei gelöste Schwefelgehalt entspricht dem bei der Ablagerung oxidierbaren Sulfidanteil und stellt somit auch ein Maß für das Säurepotential dar. Der Calcium-Gehalt trägt dagegen wie oben diskutiert zur Abpufferung der freiwerdenden Wasserstoffionen bei. Bei der Reaktion von FeS entstehen 3 Wasserstoffionen; durch die Calciumanteile werden von 2 Wasserstoffionen abgepuffert. Die potentielle Acidität eines an-

oxischen Schlammes läßt sich daher in erster Näherung aus den entsprechenden Schwefel- und Calcium-Gehalten durch einen Aciditätsindex ermitteln:

$$I_{Ac} = \log \frac{2 [Ca]}{3 [S]} = \Delta pH \quad (4.7)$$

Negative Werte stellen direkt die potentielle pH-Werterniedrigung nach der Ablagerung dar. Positive I_{Ac} -Werte dagegen belegen die Pufferkapazität des Schlammes gegenüber Versauerung. (Versuchsansätze zur Prognose des "Säurebildungspotentials" von sulfidhaltigen Bergbauabfällen wurden von Sobek et al. (1978) sowie von Bruynesteyn und Mitarbeitern (1979, 1984) beschrieben).

Die praktische Anwendbarkeit von Umlagerungskriterien ist unterschiedlich weit vorangeschritten. Während eine Klassifizierung über Gleichgewichtsbedingungen und die Porenwasserzusammensetzung noch weitere Vorarbeiten und Diskussionen erforderlich macht, könnten zwischenzeitlich vor allem Modifikationen des "Background-Ansatzes" zur Anwendung kommen (vgl. 3.1.1.). Zur Verdeutlichung sind nachstehend drei Ansätze wiedergegeben, die mit Hilfe eines Vergleichs von Sedimentproben aus fünf großen Flüssen in der Bundesrepublik Deutschland bei unserem derzeitigen Wissenstand eine unmittelbare zahlenmäßige Bewertung erlauben:

A. Faktor der Geoakkumulation (Müller, 1979)

Der " I_{geo} -Ansatz" von Müller unterscheidet sich positiv von anderen Klassifikationen, indem er konsequent eine exponentielle Abstufung einhält. Es ist jedoch zu erwarten, daß angesichts des weiter fortgeschrittenen Wissens die Akzeptanz für solche "Einfachkriterien" nicht mehr vorhanden ist. Es ist vielmehr notwendig, die Kri-

Tabelle 30: Index der Geoakkumulation (Müller, 1979) für Sedimente aus fünf Flußbeispielen. $I_{Geo} = \log_2 A_n/B_n \times 1.5$

	Neckar	Main	Rhein	Elbe	Weser
Kupfer	0	1	2	2	0
Blei	1	2	2	2	2
Zink	1	2	3	4	2
Cadmium	3	2	6	4	4
Quecksilber	0	1	4	6	1
Mittelwert	1.0	1.6	3.4	3.3	1.8

terien der "Toxizität" (inkl. "Persistenz") bzw. "Mobilisierbarkeit" für die einzelnen Elemente zu berücksichtigen.

B. Einbeziehung der "toxischen Wirkung"

In der Tabelle 31 sind die Anreicherungsfaktoren der einzelnen Elemente mit dem jeweiligen Faktor für die toxische Wirkung, abgeleitet von dem EC_{50} -Wert des standardisierten Microtox-Testsystems (Beckman Instruments, Inc.), multipliziert worden. Es ist in diesem System inbegriffen, daß ein anthropogener Eintrag von Cadmium und Quecksilber besonders stark zu Buche schlägt. Die Probe aus der Elbe erhält diesmal den höchsten Belastungsindex.

Tabelle 31: Anreicherungsfaktor x Toxizitätsfaktor ("Microtox")

		Neckar	Main	Rhein	Elbe	Weser
Blei	(x 1)	2	4	4	6	4
Kupfer	(x 5)	7	10	17	22	6
Zink	(x 5)	10	15	55	70	30
Cadmium	(x 10)	62	53	500	340	360
Quecksilber	(x 35)	46	98	805	2520	81
Summe		127	180	1381	2958	481

C. Numerische Auswertung des Faktors "Remobilisierbarkeit"

Eine Vielzahl von Untersuchungen, die mit unterschiedlichen Elutionsmitteln durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß ein weites Spektrum der Bindungsfestigkeit für die einzelnen Elemente besteht. Unser Vorschlag bewertet in erster Linie die kurzfristig verfügbaren, kationenaustauschbaren Anteile. Darüber hinaus können auch die mittelfristig, z.B. durch Versauerung, remobilisierbaren Anteile im zweiten Extraktionsschritt zur Bewertung herangezogen werden. Wie in den vorgenannten Beispielen lassen sich die "Element-Indizes" zu einem "Proben-Index" aufsummieren, der einen Vergleich des Risiko-Potentials ermöglicht. Auch hier ergibt sich die gleiche Reihenfolge des Belastungszustandes wie in den vorgenannten Kriterienbeispielen. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist die Möglichkeit, unterschiedliche Redoxbedingungen zu vergleichen. Ein signifikanter Mangel bei der Ermittlung eines Gesamt-Mobilitäts-Index liegt darin, daß sich das toxikologisch bedeutsame Element Quecksilber in diesem Schema bislang nicht erfassen läßt.

Tabelle 32: Elutions-Index, ermittelt durch die austauschbaren Anteile mit 1 M Ammoniumacetat-Lösung; bezogen auf Rhein-Background: Cu = 51 mg kg⁻¹, Pb = 30 mg kg⁻¹, Zn = 115 mg kg⁻¹, Cd = 0.3 mg kg⁻¹ (Werte x 100 multipliziert)

	Neckar	Main	Rhein	Elbe	Weser
Kupfer	0.2	-	1	1	-
Blei	1	1	2	1	1
Zink	7	9	28	36	9
Cadmium	30	30	230	30	-
Summe oxisch	38	40	261	68	10
(anoxisch	0.5	0.3	8	>4	4

Angesichts der schmalen Palette von Meßparametern, durch die eine große Anzahl potentieller Schadstoffe sowie auch eine Reihe gewässerrelevanter Prozesse (z.B. Wechselwirkungen mit organischen Komponenten, insbesondere auch für die organischen Schadstoffe) nicht erfaßt werden, ist es notwendig, zusätzlich einen standardisierten Biotest mit Zielrichtung "akute Toxizität" durchzuführen, auch wenn die vorgenannten Kriterien hinsichtlich der Konzentrationen ausgewählter Schadstoffe und der potentiellen Mobilisierbarkeit erfüllt werden.

4.2.2. DEPONIERUNG AN LAND

Für die Beseitigung stark kontaminierter Baggerschlämme ist die Lagerung an Land eine geeignetere Alternative als die Umlagerung im Gewässer. Voraussetzung für eine Landdeponierung ist, daß die erforderlichen strukturellen und chemischen Vorkehrungen getroffen werden, die eine Ausbreitung der Schadstoffe über das anfallende Sickerwasser in die Oberflächengewässer und in das Grundwasser, über die Luft sowie eine Aufnahme in Pflanzen und einen darüber möglichen Eintrag in die Nahrungskette verhindern. Auch bei der Landdeponierung von Baggerschlämmen spielen Redoxprozesse, z.B. die Oxidation von Sulfiden und die Versauerung des Materials für die Mobilisierung von Schwermetallen die wichtigste Rolle. Hinzu kommen mikrobielle Aktivitäten, durch welche Schwermetalle komplexiert oder in flüchtige Verbindungen (z.B. Quecksilber, Dimethylquecksilber) umgewandelt werden.

Die Sedimente sind direkt nach dem Baggern in der Regel anoxisch, die Schwermetallverbindungen reduziert, und der pH-Wert liegt im neutralen Bereich. Durch den Transport und die weitere Behandlung, z.B. Aufspülen auf Spülflächen und Trocknung oxidiert das Material und der pH-Wert sinkt je nach Gehalt an puffernden Substanzen bis auf 4 und darunter. Die Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen hängt stark von den Standortbedingungen ab. Welche Auswirkungen bereits geringe pH-Absenkungen haben, zeigt die Abbildung 56. Ein Anbau von Nutzpflanzen auf schwermetallbelasteten Baggerschlämmen sollte daher vermieden werden, auch wenn die Pflanzenverfügbarkeit durch Meliorationskalkungen herabgesetzt werden kann.

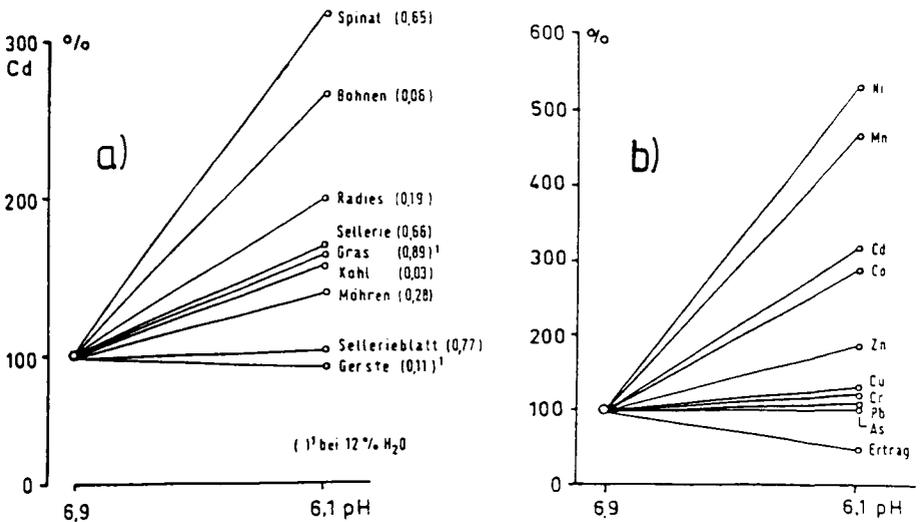


Abbildung 56: Einfluß einer Bodenversauerung auf die a) Cadmiumgehalte in Versuchspflanzen und b) Schwermetallgehalte in Spinat (nach Kuntze et al., 1984)

Ein weiteres Problem ist die Verunreinigung des Grundwassers in den Ablagerungsgebieten für Baggergut. Gröngröft et al. (1984) untersuchten in halbtechnischen Modellversuchen den Einfluß des Porensystems toniger und torfiger Böden auf die Transport- und Sorptionsvorgänge von Hamburger Spülfeldsickerwasser. Die Konzentrationen der Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer und Zink im Schlickporenwasser frischer, reduzierter Schlämme lagen relativ niedrig ($Cd < 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$). Wei-

tere Messungen unter stärker oxidierenden Bedingungen zeigten einen Anstieg der Werte auf bis zu $2.3 \mu\text{g L}^{-1}$ Cadmium und $45 \mu\text{g L}^{-1}$ Kupfer. Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen wird deutlich, daß Schwermetallkonzentrationen in Sickerwässern reduzierter Schlicke keine Gefahr für das Grundwasser bilden. Im Gegensatz dazu lagen die Konzentrationen von Eisen, Mangan und Arsen sowohl im Grundwasser als auch im Spülfeldsickerwasser zum Teil erheblich über den zulässigen Höchstwerten der EG-Trinkwassernorm.

Eine großangelegte Untersuchung von Morrison et al. (1980) an vier Standorten in den U.S.A. zu den Auswirkungen der Landdeponierung von Baggerschlämmen auf die Qualität des Grundwassers kommt zu ähnlichen Ergebnissen. Von den gemessenen Metallen zeigten Mangan und Eisen überhöhte Werte. Die Autoren versuchten die Kontrollmechanismen zu ermitteln, welche die Konzentrationen dieser beiden Metalle regulieren. Sie berechneten, daß unter den vorherrschenden pH- und Redoxbedingungen (reduzierend) die Bildung relativ gut löslicher Carbonatspezies am meisten begünstigt wird. Kupfer, Cadmium, Blei, Nickel, Quecksilber und Zink lagen in Konzentrationen vor, die keine Gefahr für die Grundwasserqualität bildeten. Die gemessenen Konzentrationen korrespondierten mit den berechneten Löslichkeiten der entsprechenden Sulfidspezies. Die Berechnungen wurden allerdings nur auf der Basis von Löslichkeitsbetrachtungen durchgeführt, während Sorptions- und Komplexierungsreaktionen, welche die Lösungskonzentrationen stark beeinflussen (vgl. Kap. 2.2.3.), nicht mit einbezogen wurden.

Unter Langzeitgesichtspunkten muß mit einer zumindest teilweisen Oxidation des an Land abgelagerten Baggerguts gerechnet werden, die eine Veränderung der chemischen Bindungsformen von Schwermetallen und damit eine Mobilisierung zur Folge hat. Das Material wird zunächst an der Oberfläche oxidieren. Es können Trocknungsrisse entstehen, durch welche Niederschlagswasser in den Deponiekörper eindringt, was zu einer weiteren Verwitterung führt.

Ein nicht zu unterschätzender Faktor ist die Gasbildung in abgelagerten Baggerschlämmen (Stegmann & Krause, 1986). Schlick aus dem Gebiet des Hamburger Hafens enthält z.B. organische Anteile zwischen 10 und 25%. Unter Deponiebedingungen wird ein Teil des organischen Materials biochemisch abgebaut und zu Kohlendioxid und Methan umgewandelt. Es wurden Gasmengen zwischen 1 bis 7 L kg^{-1} Trockensubstanz Schlick gemessen. Die biochemischen Abbauprozesse führen im geschlossenen System zu einem Überdruck und kommen selbst bei 6 bar nicht zum Erliegen.

Durch die Bildung von Gasblasen im Schlick wird die Standfestigkeit des Deponiekörpers beeinflusst mit negativen Auswirkungen auf die bodenmechanischen Eigenschaften des Materials. Eine Erhöhung der Wasserwegigkeit ist dann nicht auszuschließen, wenn durch Gasbildung Risse im Deponiekörper entstehen. Bei Luftzutritt kann dies nicht nur zu einer Bildung explosiver Gasgemische führen, sondern auch zu einer weiteren Oxidation des Schlicks mit den bereits beschriebenen Folgen für Versauerung und die damit verbundene Mobilisation von Schwermetallen.

In einem Bau- und Betriebskonzept für eine Baggerschlickdeponie müssen diese Gesichtspunkte mit einbezogen werden, um die Emissionen von Schwermetallen und anderen Schadstoffen auf ein Minimum zu reduzieren. Zur Untersuchung des Einflusses von Stabilisierungsmaßnahmen auf die Gasbildung und -zusammensetzung in Hamburger Hafenschlick wurden Versuche mit verschiedenen Additiven durchgeführt, auf die in Kapitel 4.3.4. näher eingegangen wird. Durch die Additive sollen auch die Schwermetalle immobilisiert und damit der Übergang in das Grundwasser und die Biosphäre verringert bzw. verhindert werden.

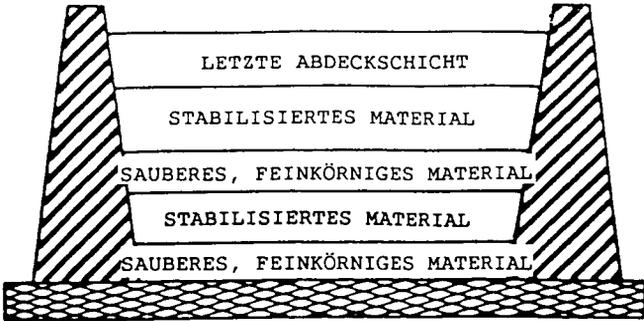
Francingues (1985) beschreibt drei Baukonzepte für Baggergutdeponien, in denen solche Stabilisierungsmaßnahmen zur Immobilisierung von Schadstoffen verwirklicht werden (Abb. 57).

Nach Konzept "A" werden abwechselnd Schichten aus relativ sauberem Baggermaterial und stark kontaminiertem, aber stabilisiertem Baggermaterial aufgeschüttet. Die erste Aufschüttung aus sauberen feinkörnigen Sedimenten ist zu entwässern, um durch Verdichtung und Konsolidierung eine möglichst undurchlässige Grenzschicht im Untergrund des Deponiekörpers zu erhalten. Auf diese Schicht folgt das entwässerte Material, das durch Additive vor Ort stabilisiert werden könnte (vgl. Kapitel 4.3.4.). Diese Schichtenabfolge würde bis zur Fertigstellung des Deponiekörpers fortgesetzt, der dann mit einer Bodenschicht abgedeckt, geglättet und begrünt werden könnte.

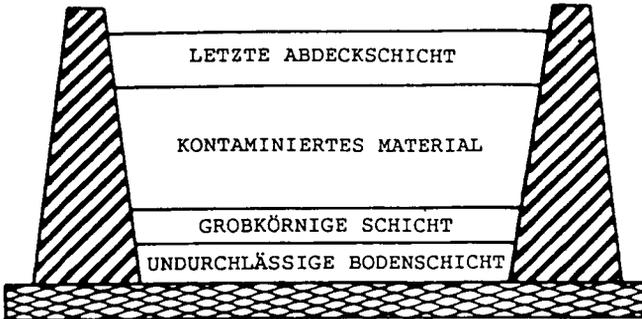
Nach der zweiten Methode (Konzept "B" in Abb. 57) wird zunächst der Boden der Grundfläche zur Herstellung einer undurchlässigen Schicht stabilisiert und verfestigt. In dieser Grenzschicht soll das anfallende Sickerwasser aufgefangen werden. Zur Neutralisation saurer Lösungen könnten z.B. Kalkstein (CaCO_3) und andere geeignete Materialien verwendet werden. Darauf folgt eine Schicht aus grobkörnigem Material, die zur Sammlung des Sickerwassers und der Entwässerung dient. Als nächstes wird das entwässerte, kontaminierte Baggergut deponiert und mit einer Schicht aus sauberen Sedimenten abgedeckt. Falls erforderlich, könnte das schadstoffhaltige Baggergut zusätzlich durch geeignete Additive stabilisiert werden.

Das dritte Konzept bietet den höchsten Grad an umweltschutztechnischer Sicherheit. Eine undurchlässige Bodenschicht, eine Folie oder beides dienen zur Abgrenzung des Untergrunds und der Seiten des Deponiekörpers. Es folgt eine Schicht aus grobkörnigem Material zur Sammlung des Sickerwassers und zur Entwässerung. In diese "Wanne" wird das kontaminierte, entwässerte und chemisch stabilisierte Baggergut verfüllt, abschließend mit einer Bodenschicht bedeckt, geglättet und begrünt.

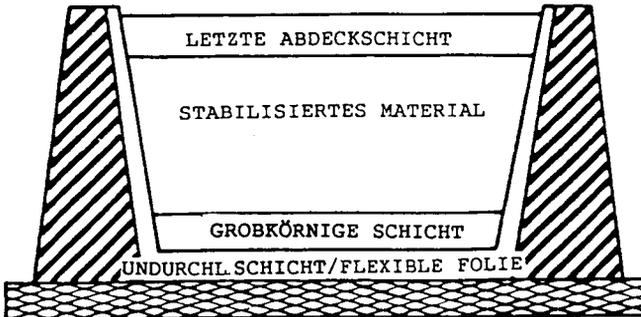
Die Entscheidung, welches Konzept bei der Ablagerung von kontaminiertem Baggerschlick angewendet werden soll, hängt stark vom Schadstoffgehalt und den chemischen Eigenschaften der Sedimente ab. In jedem Fall sind umfangreiche Voruntersuchungen zur Charakterisierung der Deponiebedingungen und Tests zur Beurteilung des Auslagerverhaltens von Schwermetallen erforderlich.



KONZEPT A: WECHSELNDE SCHICHTEN VON STABILISIERTEM MATERIAL



KONZEPT B: ABLAGERUNG AUF UN DURCHLÄSSIGER SCHICHT



KONZEPT C: ABLAGERUNG MIT ERHÖHTER SICHERHEIT

Abbildung 57: Bau- und Immobilisierungskonzepte für die Ablagerung schadstoffhaltiger Baggerschlämme (nach Francingues, 1985)

4.2.3. DEPONIERUNG UNTER WASSER (UNTERSEDIMENTDEPONIE)

Die Einbindung in natürlich gebildete Minerale, die zudem noch über geologische Zeiträume stabil bleiben, stellt sowohl unter Sicherheits- als auch Kostengesichtspunkten eine günstige Voraussetzung für eine Immobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Baggerschlämmen dar. Eine besonders geringe Löslichkeit besitzen die Schwermetallsulfide. Die Bildung von Sulfiden bedarf allerdings eines anoxischen Milieus und einer mikrobiellen Reduktion von Sulfat. Sie spielt deshalb nur im marinen Bereich eine wesentliche Rolle, da Meerwasser hohe Sulfatkonzentrationen enthält.

Der Vorteil einer "Untersedimentdeponie" im marinen Milieu gegenüber einer Landdeponie besteht zunächst darin, daß im allgemeinen der unterliegende Wasserkörper aus Salzlösungen besteht, die nicht für Trinkwasserzwecke genutzt werden. Vor allem für quecksilberhaltige Sedimente, wie sie in der Elbe und im Hamburger Hafen vorkommen, ist ein typisch mariner Prozeß von Bedeutung, bei dem im anoxischen, sulfidischen Milieu das hochtoxische Monomethylquecksilber durch eine Disproportionierungsreaktion in flüchtiges Dimethylquecksilber und schwerlösliches Quecksilbersulfid umgewandelt wird (Craig & Moreton, 1984).

Diese Art der Ablagerung, bei der große Mengen an Baggerschlick in Vertiefungen auf dem Meeresboden deponiert und anschließend mit sauberem und inertem Material abgedeckt werden, erfordert eine wirksame Abschottung von der angrenzenden Hydrosphäre und Biosphäre. Sie wurde erstmals 1979 für hochbelastete Schlämme aus dem Stamford-Hafen in der Central Long Island Bay (NE, U.S.A) durchgeführt und wissenschaftlich bewertet. Bei einer Anhörung vor dem U.S. Kongreß wurde die Umweltverträglichkeit dieser Beseitigungsalternative begründet (Morton, 1980).

Über das Verhalten von Schwermetallen in der Einbringungsphase gibt es bisher keine quantitativen Erhebungen. Kritisch ist vor allem die Remobilisierung von Cadmium unter dem Einfluß von sauerstoff- und salzreichem Brack- oder Meerwasser. In Tankexperimenten wurde eine Freisetzung der anthropogenen Cadmiumanteile aus kontaminierten Sedimenten innerhalb von drei Jahren beobachtet, während die Mobilisationsvorgänge für Kupfer und Blei auf einen erheblich längeren Zeitraum (Faktor 10 - 100) abgeschätzt wurden (Hunt & Smith, 1983). Erste orientierende Laborexperimente zum Verhalten von Hamburger Baggerschlick beim Einbringen in eine Deponie im Küstenvorfeld zeigten eine Umverteilung von Cadmium und Zink aus sulfidischen Feststoffphasen zugunsten der leichter austauschbaren Komponenten und eine deutliche Erhöhung der Lösungskonzentrationen (Förstner et al., 1985c). Die Abbildung 58 zeigt den Anstieg der Cadmiumkonzentrationen in Wasser unterschiedlicher Salinität in fünfprozentigen Hafenschlicksuspensionen.

In Testalgen wurde Kupfer bei höheren Salzgehalten verstärkt angereichert, so daß bei einem Einbringen von Hafenschlick in Meerwasser auch mit einer Hemmung der Photosynthese von Primärproduzenten zu rechnen ist. In Aquariexperimenten kam es zu einer Freisetzung sehr großer Ammoniummengen, gefolgt von einer star-

Cd 5 % Feststoffgehalt

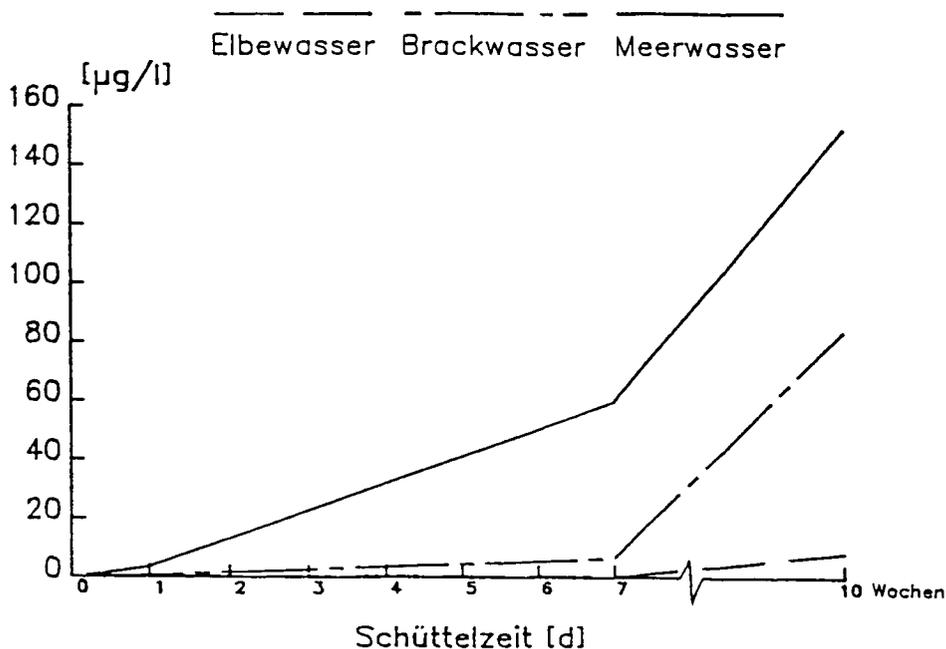


Abbildung 58: Freisetzung von Cadmium beim Einbringen von Hafenschlick (5% TS) in Elbewasser, Brackwasser und Meerwasser als Funktion der Schüttelzeit (nach Förstner et al., 1985c)

ken Nitritbelastung, die mit einer Absenkung des pH-Wertes verbunden war. Bei Schollen und Nordseegarnelen wurde für einige Schwermetalle und chlorierte Kohlenwasserstoffe eine deutliche Nettoaufnahme festgestellt (Berghahn et al., 1986).

Stabile anoxische Bedingungen lassen sich nur durch einen permanenten Wasserüberstau erhalten. Das deponierte Material darf jedoch nicht mit der überstehenden oxidischen Wassersäule in Verbindung kommen. Gegen den Stoffaustausch über das Porenwasser kann eine Sandabdeckung ab 50 cm bereits eine wirksame Barriere bilden, durch die z.B. der Übertritt von PCBs zusammen mit gelösten Humin- und Fulvinsäuren als Komplexbildner für Schwermetalle in das Oberflächenwasser verhindert wird. Andererseits können Barrieren selbst dieser Dicke von Polychaeten durchbrochen werden (Brannon et al., 1984 und 1987). Noch wirksamer erscheinen Abdeckungen aus Ton oder Schlick und sogenannte oxische Barrieren mit höheren

Gehalten an Eisenoxidhydraten, die neben einem Austritt von Schwermetallen auch ein Entweichen von Phosphat und Ammonium durch Sorption und Fällung bzw. Nitrifikation unterbinden.

Die Konstruktion einer Tiefdeponie im Küstenvorfeld unter dem Erosionsniveau wird von Göhren et al. (1986) beschrieben. Als technische Projektlösung bietet sich eine sogenannte "Atollinsel" an (Abbildung 59).

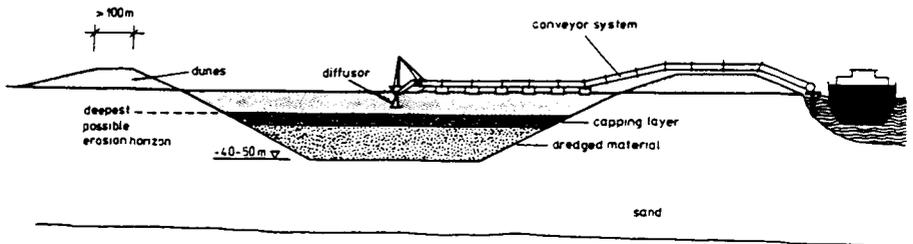


Abbildung 59: Prinzipquerschnitt durch eine Tiefdeponie für Baggerschlick (nach Göhren et al., 1986)

Der Schlick soll in einer 40-50 m tiefen Grube im Flachwasserbereich eingelagert werden. Der Aushubboden wird verwendet, um rund um die Grube einen mehrere hundert Meter breiten, sturmflutsicheren Sandwall anzulegen, der infolge der herrschenden Naturkräfte eine landschaftsgerechte Dünenformation entwickeln soll. Das Baggergut wird in den dabei entstehenden Atollsee, der nicht im Wasseraustausch mit dem umgebenden Küstenmeer steht, bis zu einem Niveau eingebaut, das auch langfristig nicht durch Meereseerosion freigelegt wird. Die Schlickeinlagerung wird danach durch eine Schicht unbelasteten Sedimentes abgedeckt, die einen Schadstoffaustrag nach oben weitestgehend verhindert. Durch diese Konzeption würde eine sonst über Generationen erforderliche Kontrolle entbehrlich und der Eingriff zeitlich begrenzt sein. Es bleibt die Möglichkeit, daß Schadstoffe durch Diffusion nach unten und durch die Seiten austreten, obwohl solche Emissionen langsam vor sich gehen, sowie eine Gasentwicklung aufgrund der Zersetzungsprozesse im Schlick, welche die Stabilität und das Rückhaltevermögen der Abdeckschicht beeinflussen könnte. Die technischen und ökologischen Untersuchungen dieses Atollprojektes müssen daher systematisch bis zu einer sicheren Beurteilung aller offenen Fragen weitergeführt werden.

Als Alternative bliebe die Anlage einer entsprechend konstruierten Tiefdeponie an Land in unmittelbarer Nähe der Küste, die nach Verfüllung und Abdeckung mit

Meerwasser überschichtet würde. Die Baumaßnahmen wären bedeutend einfacher, die Deponie nicht sturmflutgefährdet und eine Beeinträchtigung des sensiblen Wattbereiches ausgeschlossen. Allerdings müßte auch hier eine Gefährdung des Grundwassers über das Eindringen von Schadstoffen durch entsprechende Maßnahmen verhindert werden.

Ein Übergang zwischen Tiefdeponie unter dem Wasserspiegel und Hochdeponie an Land zeigt die von Rotterdam nach mehrjähriger Planungs- und Untersuchungsarbeit jetzt begonnene künstliche Halbinsel, die als Großdeponie für ca. 150 Mio m^3 Schlick dienen soll (Göhren et al., 1986). Es wird eine 20 m tiefe Grube ausgehoben und mit dem Aushubmaterial ein etwa 18 m hoher sturmflutsicherer Ringschutzwall aufgespült. Bei einer Fläche von 300 ha und einer Nutzhöhe von 32 m wird das Nettofassungsvolumen der Deponie zunächst ca. 90 Mio m^3 betragen und sich im Laufe der Zeit durch Konsolidierung des Schlicks auf die geplanten 150 Mio m^3 erweitern.

Der Schlick wird über eine Rohrleitung vom ca. 2 km entfernten Mississippihafen eingespült, in den auch das Rücklaufwasser nach einer Reinigung eingeleitet wird. In den ersten sechs Jahren soll der Schlick während der sogenannten "Unterwasserphase" von Schwimmpontons über einen Diffusor eingeleitet werden, wodurch eine Trübung des darüber befindlichen Wassers verhindert wird. Danach wird die Deponie mit Ringleitungen von verschiedenen Stellen aus im Wechsel befüllt.

Durch die Konsolidierung des stark wasserhaltigen Baggerguts wird schadstoffhaltiges Porenwasser aus dem abgelagerten Schlamm herausgepreßt. Dieses tritt zum Teil an der Deponieoberfläche aus und kann gereinigt werden. Ein anderer Teil tritt an der Deponiesohle aus und trägt damit freigesetzte Schadstoffe in den Untergrund ein. Unter der Deponie, vor allem unter dem sandigen Ringdeich, entsteht so eine Süßwasserglocke mit erhöhten Schadstoffkonzentrationen. Modellrechnungen erbrachten folgende Prognosen zu diesem Umweltbelastungspotential der Großdeponie:

- Die Konzentration der meisten Schadstoffe wird sich erst nach einigen tausend Jahren und nur im begrenzten Abstand von der Deponie entfernt (einige hundert Meter) im Grundwasser signifikant erhöhen.
- Cadmium und Zink sind in dieser Zeit deutlich weiter vorgedrungen; ihre Gehalte liegen aber noch im Bereich natürlicher Grundwasserkonzentrationen.
- Die austretenden Schadstoffe werden voraussichtlich keine Auswirkungen auf das Bodenleben des umgebenden Meeresgebietes haben.

Da die Schlickinsel an einer den Stürmen und der Brandung ausgesetzten Küste liegt, bleibt jedoch die Kontrolle und beständige Unterhaltung des umgebenden Sandwalls als ständige Aufgabe über Generationen. Dazu sind nach Berechnungen jährlich einige hunderttausend m^3 Sand nachzufüllen.

4.3. PROBLEMLÖSUNGEN ZUR BEHANDLUNG VON BAGGERSCHLICK

Die ökologische Bedenklichkeit der Umlagerung und der Verklappung von schadstoffhaltigem Baggergut im Gewässer, aber auch der herkömmlichen Technologien der Ablagerung an Land sowie der Mangel an geeigneten Ablagerungsflächen, führten in den letzten Jahren dazu, nach neuen Technologien der Baggergutaufbereitung und -entsorgung zu suchen. Dabei lassen sich prinzipiell drei Vorgehensweisen unterscheiden:

- die mechanische Abtrennung des hochkontaminierten Feinschlickanteils vom relativ sauberen Sand mit dem Ziel, die Menge des abzulagernden Materials auf eine Mindestmaß zu reduzieren;
- die chemische oder biochemische Abtrennung der Schwermetalle und anderer Schadstoffe, und
- die Einbindung durch Stabilisierungsmaßnahmen mit dem Ziel, die Schadstoffe so zu immobilisieren, daß eine Gefährdung der Umwelt ausgeschlossen ist.

Die drei Konzepte sollten nicht isoliert betrachtet werden. Eine gemeinsame Verknüpfung, z.B. eine mechanische Abtrennung der schadstoffhaltigen Schlickanteile mit anschließender Auslaugung der Schwermetalle, ist denkbar. Gleichzeitig bieten sich verschiedene Verwertungsmöglichkeiten an (Herstellung von Baustoffen, Recycling der Metalle), welche die Verfahrenskosten teilweise herabsetzen können.

4.3.1. MECHANISCHE AUFBEREITUNG

Sedimente sind im allgemeinen ein Gemisch aus anorganischen und organischen Komponenten mit einem breiten Spektrum von Partikelgrößen. Es ist seit langem bekannt, daß die Schwermetalle vorwiegend im Feinkornbereich, z.B. in Tonmineralien mit Eisen- und Manganoxidhydrat-Überzügen und organischen Substanzen gebunden auftreten. Der zum Teil in beachtlichen Mengen vorhandene Sand enthält nur unbedeutende Gehalte an Schwermetallen. Von dieser Betrachtung ausgehend wurde am Arbeitsbereich Verfahrenstechnik I der TU Hamburg-Harburg ein Verfahren zur Abtrennung der Sandfraktion aus dem Hamburger Hafenschlick mit dem Ziel entwickelt, durch diesen Trennvorgang die Menge des abzulagernden oder weiterzubehandelnden Schlickes auf ein Mindestmaß zu reduzieren (Werther et al., 1984; Hilligardt, 1986). Eng verknüpft mit der Entwicklung des Trennverfahrens waren Entwicklungen zur Entwässerung der anfallenden Feinschlicksuspensionen auf einen Wassergehalt, der eine Ablagerung oder eine weitergehende Verwertung erlaubt.

In der Abbildung 60 sind Partikelgrößenverteilungen des Hamburger Hafenschlicks dargestellt, die im Rahmen einer breit angelegten Untersuchung ermittelt wurden (Christiansen et al., 1982a). Zusätzlich sind zwei weitere Verteilungsmessungen an

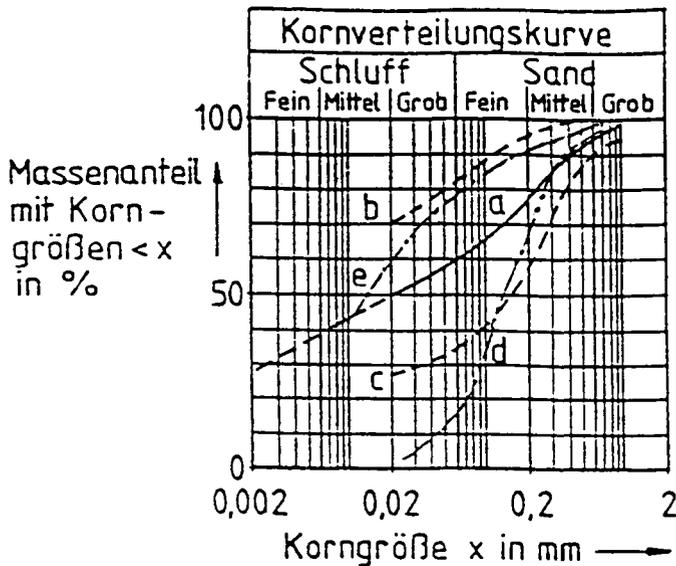


Abbildung 60: Korngrößenverteilungen von Schlickproben aus dem Hamburger Hafen:
 a = Mittelwertskurve aus 500 Einzelproben mit Glühverlusten $< 10\%$; b
 und c = 80%-Bereich derselben Proben; d = Probe aus dem Baakehafen;
 e = Probe aus dem Alte Süderelbe-Hafen (nach Christiansen et al.,
 1982a; Werther et al., 1984)

Einzelproben wiedergegeben (Werther et al, 1984).

Die Abbildung verdeutlicht zweierlei: zum einen liegt der Massenanteil der relativ sauberen Grobkornfraktion in der Schlicktrockenmasse im Mittel bei ca. 35%, wenn die Grenze bei 100 μm angesetzt wird, und stellt damit einen nennenswerten Anteil des anfallenden Schlicks dar. Zum anderen wird die große Schwankungsbreite im Kornspektrum des Hafenschlicks veranschaulicht. Das Material kann überwiegend sandig sein, es kann aber - abhängig vom Ort - auch nahezu sandfrei sein.

Ein Konzept für die mechanische Aufbereitung des Baggerguts muß für den großtechnischen Einsatz die folgenden Gesichtspunkte berücksichtigen:

- Eignung des Verfahrens für große Durchsatzmengen bei minimalem Kostenaufwand;
- scharfe Trennung im Korngrößenbereich um 100 μm ;
- möglichst geringe Schwermetallgehalte im abgetrennten Sand;
- Unempfindlichkeit gegen eine schwankende Beschaffenheit des Schlicks;
- Eignung für eine diskontinuierliche Beschickung.

Während seit 1983 vom Amt Strom- und Hafenbau (Hamburg) als vergleichsweise einfach zu realisierende Sofortmaßnahme eine Längsstromklassierung auf sogenannten Entmischungsfeldern betrieben wird (Christiansen, 1982b), wurden im Rahmen der von Werther und Mitarbeitern durchgeführten Arbeiten vor allem die Aufstromklassierung und der Einsatz von Hydrozyklonen zur Auftrennung der Kornfraktionen untersucht. Nach Abschluß der Laborversuche wurde eine Pilotanlage (METHA = mechanische Trennung von Hafenschlick) im technischen Maßstab errichtet, deren Aufbau schematisch in Abbildung 61 wiedergegeben ist.

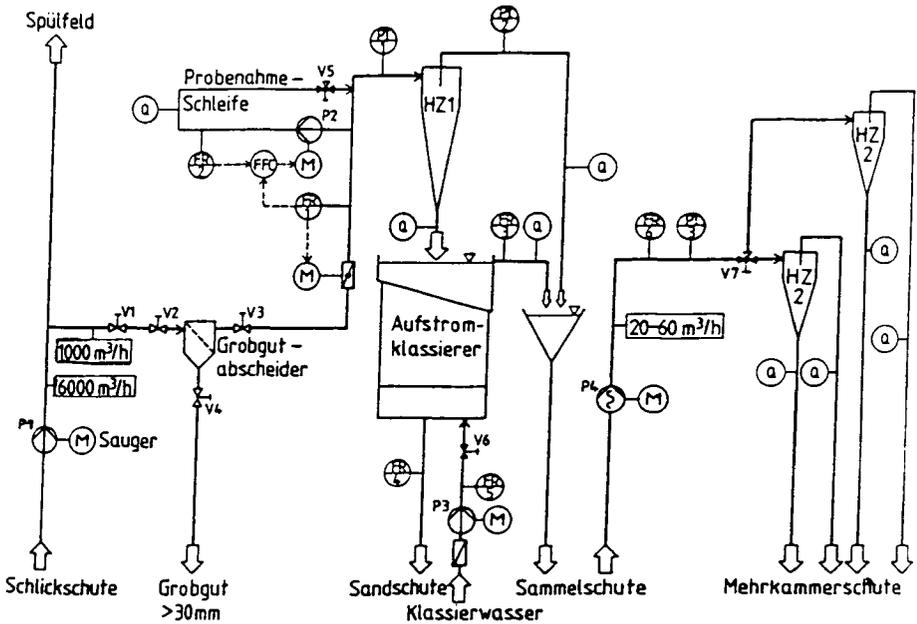


Abbildung 61: Verfahrensfließbild der Pilotanlage METHA (nach Hilligardt, 1986)

Für die Grobsandabtrennung ist eine Kombination aus Hydrozyklon und Aufstromklassierer vorgesehen (Abb. 62). Im Hydrozyklon lassen sich hohe spezifische Durchsätze erzielen, die allerdings mit einer vergleichsweise geringen Trennschärfe verbunden sind. Dieser Nachteil wird durch den Aufstromklassierer aufgehoben, in dessen Wirbelbett die Agglomerate der feinen und spezifisch leichteren Bestandteile durch intensive Partikelbewegung zerrieben und damit ihr Austrag im Oberlauf ermöglicht wird. Dieser zusätzliche Wascheffekt sorgt dafür, daß der Grobgutaustrag (Sand) des Aufstromklassierers nahezu schwermetallfrei ist.

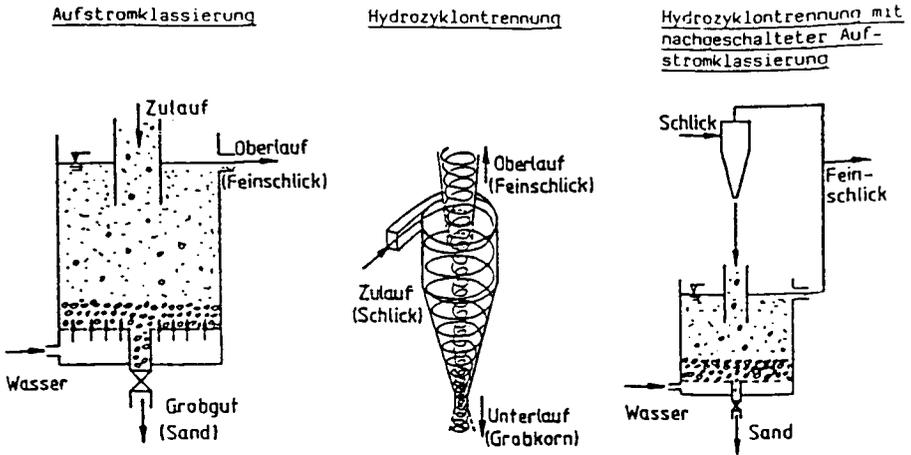


Abbildung 62: Verfahrensprinzipien zur Sandabtrennung (nach Werther et al., 1984)

Die zur Anlage transportierte Suspension passiert zunächst einen Grobgutabscheider G, der größere Holzstücke, Blechdosen etc. abtrennt. Von dort wird die Suspension zum Hydrozyklon HZ 1 geführt, dessen Unterlauf über den Aufstromklassierer AK in einer Schute zur Aufnahme des Sandes mündet. Die Oberlaufsusensionen (Schlick und Feinsand) von Hydrozyklon HZ 1 und Aufstromklassierer AK werden in einer zweiten Schute aufgefangen und von dort aus, zum Teil als Zulauf, für Untersuchungen zur weiteren Feinauftrennung über die Hydrozyklonen HZ 2 verwendet.

Wie sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte, konnten mit dem zu groß dimensionierten Hydrozyklon HZ 1 keine zufriedenstellenden Trennleistungen erzielt werden. Daher wurde eine zweistufige Hydrozyklonklassieranlage eingesetzt und im Bypass zur bestehenden Anlage betrieben. Es wurden verschiedene Hydrozyklontypen verwendet, mit denen aber zur Zeit nur Baggergut mit einer begrenzten Variationsbreite des Kornspektrums und der Zusammensetzung bei den vorgegebenen Anforderungen an die Qualität der Trennung klassiert werden kann (Hilligardt, 1986).

Der nach der Sandabtrennung vorliegende Feinschlamm muß möglichst weitgehend entwässert werden. Die Schwerkraftsedimentation ohne Flockung ist aufgrund des geringen Entwässerungsgrades lediglich als Zwischenstufe zur Eindickung geeignet. Den gleichen geringen Entwässerungsgrad erreicht man bei Zusatz von Flockungsmitteln, wobei allerdings ein relativ klares Überstandswasser erhalten wird. Auch die Schwerkraftfiltration führt nur zu einem unwesentlich höheren Entwässerungsgrad, der weder für eine Deponierung noch für eine Weiterverwertung des Feinschlacks ausreichend ist. Die höchste Entwässerungsleistung mit bis zu 40 Gewichtsprozent Feststoffanteil im entwässerten Schlamm liefert die Druckfiltration in Filterpressen; allerdings sind die Betriebs- und Investitionskosten relativ hoch. Entsprechende Wirtschaftlichkeitsrechnungen zeigen, daß eine wirkungsvolle und kostengünstige Schlammmentwässerung nur durch eine geeignete Kombination verschiedener Entwässerungsmethoden erreicht werden kann. Eine mögliche Anordnung zeigt die Abbildung 63.

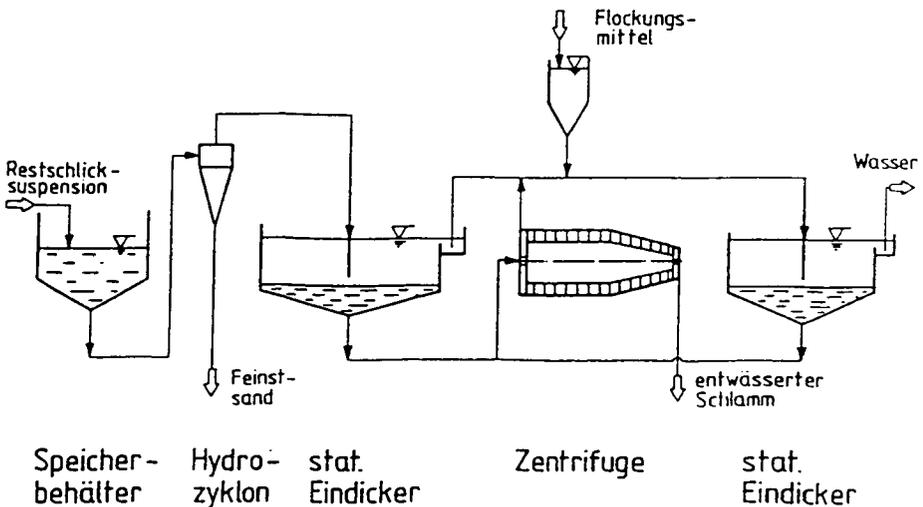


Abbildung 63: Mögliches Verfahrenskonzept für die Feinschlamm-entwässerung (nach Werther et al., 1984)

Danach folgt auf einen der Sandabtrennung nachgeschalteten Ausgleichs- bzw. Speicherbehälter zunächst ein Hydrozyklon zur Abtrennung von Feinsand, der die Lebensdauer einer nachgeschalteten Zentrifuge erheblich verkürzen würde. Der anschließende statische Eindicker trennt die Hauptmenge der Flüssigkeit ab und verringert so die Zahl von eventuell zusätzlich benötigten Zentrifugen. Der Überlauf der Zentrifuge und der Überstand des Eindickers werden zusammengefaßt und mittels Flockung im zweiten statischen Eindicker geklärt. Der hierbei anfallende Schlamm kann in der Zentrifuge weiter entwässert werden (Werther et al., 1984).

Der Vorteil einer Mengenreduktion des Baggerguts durch die Abtrennung des unbelasteten Sandes wird dadurch zum Teil wieder aufgehoben, daß im anfallenden Feinschlick die Schwermetalle und andere Schadstoffe um ein mehrfaches aufkonzentriert werden. Auch kann die Zugabe von organischen Flockungsmitteln zu unerwünschten Eigenschaften, z.B. verstärkter Gasbildung bei einer Deponierung führen. Es sind daher Konzepte zur Weiterbehandlung dieses Materials zu entwickeln, auf die in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird.

4.3.2. CHEMISCHE LAUGUNG

Die Möglichkeit, daß Schwermetalle bei einer Änderung der äußeren Bedingungen aus kontaminierten Baggerschlämmen freigesetzt werden und damit zu einer Gefährdung der Umwelt führen, wirft die Frage auf, ob es sinnvoll und möglich ist, Schwermetalle aus dem Schlick vor der Ablagerung oder Weiterverwertung zu entfernen. Die meisten Erfahrungen mit Auslaugungsverfahren liegen bisher bei der Säureextraktion von Klärschlämmen vor. Bei pH-Werten kleiner 2 wird ein Großteil der Metalle gelöst, soweit sie nicht an inerten Gitterpositionen der Sedimentpartikel gebunden sind. Kiff und Kollegen (Kiff & Brown, 1983; Kiff et al., 1983) untersuchten die Auslaugung mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Die besten Ergebnisse wurden mit Salzsäure erreicht. Auch Wozniak & Huang (1982) behandelten Abwasserschlämme mit Salzsäure und untersuchten vor allem die Freisetzung der Schwermetalle in Abhängigkeit von pH-Wert, Feststoffgehalt und Behandlungszeit. Schwefelsäure als Extraktionsmittel bei Klärschlamm wurde von Oliver & Carey (1976) und Jenkins et al. (1981) eingesetzt. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, daß Blei nur unvollständig gelöst wird.

In der Bundesrepublik gibt es nur wenige Untersuchungen, die sich mit diesem Gebiet beschäftigen. Ein komplettes Verfahren zur Auslaugung von Baggergut aus dem Neckar stellten Müller & Riethmayer (1982) vor. Es beruht auf

- einer Extraktion der Schwermetalle durch Behandlung mit Salzsäure
- der Abtrennung des extrahierten Schlammes von der sauren Lösung
- einer Hydroxidfällung zur Entfernung der freigesetzten Schwermetalle aus der Lösung
- einer Nachfällung der noch gelösten Schwermetalle (vor allem Cd) als Carbonate durch Einleitung von CO_2 , welches während der Säurebehandlung entsteht.

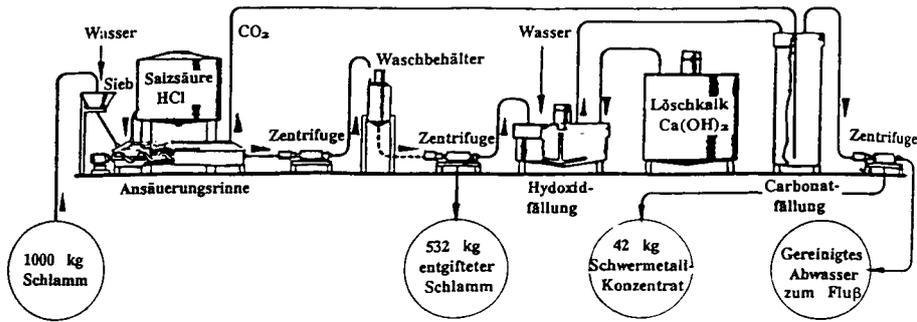


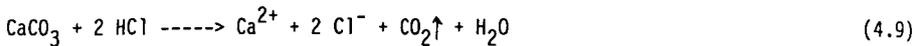
Abbildung 64: Modellskizze einer Anlage zur Schwermetallreinigung von Bagger-schlamm (nach Müller & Riethmayer, 1982)

In der Abbildung 64 ist die Anlage schematisch skizziert. Zur Befreiung von groben Bestandteilen wird der Schlamm mehreren Siebvorgängen unterworfen. Noch vor der Siebung wird das Baggergut, das im Neckar mit einer mittleren Trockensubstanz von 33 % anfällt, mit Wasser auf die optimale Verarbeitungskonzentration von 25 % verdünnt.

In den Baggerschlammern liegen die Schwermetalle vorwiegend als Oxide, Hydroxide, Sulfide oder organisch gebunden vor. Das Herauslösen der Metalle erfolgt durch Ansäuerung mit 30-prozentiger Salzsäure in einer Rinne mit eingebauten Wehren während einer Reaktionszeit von einer Stunde:



Dabei gehen neben den Schwermetallen auch die Carbonatbestandteile (im Neckar-baggergut ca. 20%) unter Kohlendioxidentwicklung in Lösung:



Das Kohlendioxid wird zu einem kleinen Teil für die Carbonatisierung am Schluß des Verfahrens benutzt. Der Hauptteil kann gereinigt und verflüssigt in den Handel gebracht werden. Die Salzsäuredosierung wird automatisch über den pH-Wert gesteuert. Der optimale End-pH-Wert liegt zwischen 0.5 und 1.

Die nächsten Verfahrensschritte bestehen im wiederholten Separieren und Waschen. Zum Separieren eignen sich Dekanterzentrifugen; zwischen den einzelnen Zentrifugievorgängen wird jeweils mit frischem Wasser aufgenommen. Auf diese Art

Art kann das schwer filterbare Material ausgewaschen werden. Es genügt, vier Zentrifugen hintereinander zu schalten. Setzt man den Schwermetallgehalt, der dem Schlamm vor dem Durchgang durch die erste Zentrifuge wegen des Feuchtigkeitsgehaltes noch anhaftet, gleich 1, so beträgt dieser nach der vierten Zentrifuge nur noch 0.01, d.h. 1%. Der zentrifugierte Schlamm enthält im Mittel noch ca. 50% Wasser.

Das Verfahren bietet die Möglichkeit der Wiederausfällung der gelösten Schwermetalle in Form konzentrierter Hydroxid/Carbonat-Niederschläge. Zunächst wird sukzessive mit einer 20-prozentigen Kalkmilchauftschlammung bis pH 10 alkalisiert:



Bei niedrigem pH-Wert fällt zunächst überwiegend das praktisch wertlose Eisenhydroxid aus. Bei pH 4 sind bereits 2/3 des gelösten Eisens, von Cadmium jedoch nur ca. 2% ausgefällt. So kann eine Separierung der leicht hydrolysierbaren Metalle (z.B. Eisen, Blei, Kupfer) von den anderen Schwermetallen vorgenommen werden, die dann eventuell über Metallhütten dem Rohstoffkreislauf wieder zugeführt werden können.

Die noch gelösten Reste an Schwermetallen lassen sich teilweise durch Carbonatisierung erfassen und im Falle von Cadmium weitgehend quantitativ ausfällen. Dies erfolgt durch Einleiten von Kohlendioxid, das bei der Ansäuerung von carbonathaltigen Schlämmen entstand, bis auf einen pH-Wert von 9. Aus dem im Überschuß vorhandenen Calciumhydroxid bildet sich dabei Calcit:



Zweiwertige Metallionen mit einem Ionenradius kleiner als Calcium (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) werden in das Calcitgitter eingebaut. Dadurch gelingt die Eliminierung noch gelöster Schwermetalle. Die im Abwasser verbleibenden Restkonzentrationen liegen bei 0.05 mg L^{-1} für Cadmium, 0.1 mg L^{-1} für Nickel, 0.25 mg L^{-1} für Kupfer, 0.5 mg L^{-1} für Mangan und Zink und 1.0 mg L^{-1} für Chrom.

Das ausgefällte hydroxidische und carbonatische Schwermetallkonzentrat wird durch kontinuierliche Filtration abgetrennt. Das Filtrat soll nach Neutralisation in den Fluß bzw. den Hafen eingeleitet werden; es enthält ca. 3% Calciumchlorid. Der dekontaminierte Schlamm kann deponiert oder im Landschaftsbau verwendet werden. Auch die Verarbeitung zu Baustoffen wurde in Betracht gezogen.

Im Arbeitsbereich Umweltschutztechnik der TU Hamburg-Harburg wurden Versuche im Labormaßstab zur Auslaugung von Schwermetallen aus Hamburger Hafenschlick mit schwefliger Säure in Kombination mit bakterieller Laugung durchgeführt (Calmano et al., 1983). Aufgrund von Erfahrungen bei der Manganknollenaufbereitung (Khalafalla & Pahlman, 1981) untersuchten wir die Behandlungsmöglichkeiten mit gelöstem Schwefeldioxid. Diese Methode hat folgende Vorteile:

- Geringere Materialanforderungen an die Extraktionsapparaturen als bei der Verwendung starker Mineralsäuren.
- Der niedrigere Säuregehalt der Extraktionslösungen ist bei anschließenden Neutralisationsschritten günstig, da weniger Neutralisationsmittel verbraucht wird.
- Schwefeldioxid ist ein Schadstoff, fällt bei der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen als unerwünschtes Nebenprodukt an und muß aus den Rauchgasen entfernt werden; die Kosten dürften demnach bei einer Gesamtbetrachtung der Systeme für den Einsatz von Schwefeldioxid niedriger liegen als beim Einsatz von Mineralsäuren.

Die Extraktionszeit ist für alle untersuchten Metalle sehr kurz. Die Abbildung 65 zeigt die gelösten Metallanteile als Funktion der Behandlungszeit bei einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10%. Die gelösten Metallanteile und damit der Wirkungsgrad steigen mit sinkenden pH-Werten und Feststoffkonzentrationen.

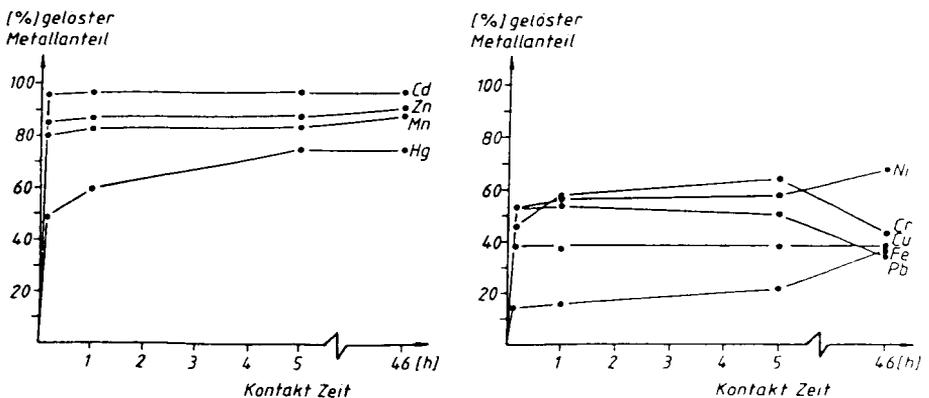


Abbildung 65: Mit schwefliger Säure (6%) gelöste Metallanteile im Hamburger Hafenschlick als Funktion der Kontaktzeit

Bei einer Hafenschlicksuspension mit einem Feststoffanteil von 4% werden 40 bzw. 70 Liter sechszehnteilige schweflige Säure pro m^3 benötigt, um pH-Werte von 5 bzw. 4 zu erreichen. In diesem pH-Bereich liegen günstige Startbedingungen für den Einsatz der bakteriellen Laugung, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

4.3.3. BAKTERIELLE LAUGUNG

Die für die Zukunft zu erwartende Verknappung an nicht regulierbaren Rohstoffen macht es erforderlich in verstärktem Maße Anstrengungen zu unternehmen, um neue Rohstoffe zu erschließen und vorhandene Vorkommen mit Hilfe verbesserter oder neuer, energiesparender Technologie zu nutzen. Zahlreiche Abfallstoffe aus der erzverarbeitenden Industrie enthalten noch Wertmetalle, die zwar in so geringen Konzentrationen vorliegen, daß konventionelle Aufbereitungsverfahren nicht mehr wirtschaftlich sind, deren Gesamtwert jedoch beträchtlich ist. Auch ökologische Gesichtspunkte verlangen eine Entgiftung schwermetallhaltiger Abfälle, damit diese umweltgerecht beseitigt werden können.

Neue Möglichkeiten für die Lösung dieser beiden Problembereiche bietet der Einsatz mikrobiologischer Laugungsverfahren, besonders für die Behandlung von Rückständen bei der Erzaufbereitung. Die bakterielle Laugung, d.h. die Metallgewinnung mit Hilfe von Bakterien, beruht auf der Fähigkeit bestimmter Bakterien der Gattung *Thiobacillus*, schwerlösliche Metallverbindungen über biochemische Reaktionsmechanismen in wasserlösliche Metallsulfate zu überführen. Mit Hilfe mikrobiologischer Laugungsverfahren ist es möglich, nach herkömmlichen Methoden nicht mehr abbauwürdige Erze (Armerze) und metallhaltige Industrierückstände wirtschaftlich nutzbar zu machen. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Reinigung des stark kontaminierten Baggergutes aus dem Hamburger Hafen und Rückgewinnung der darin enthaltenen Schwermetalle.

Ein Vorteil der bakteriellen Laugung gegenüber der chemischen Laugung ist, daß gerade Sulfide, die mit Säuren teilweise nur schwer laugbar sind, durch bakterielle Aktivitäten besser in Lösung gehen (Schäfer, 1980). Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die pH-Werte durch die Säureproduktion der Bakterien nur allmählich absinken, so daß die Metalle entsprechend ihrem Löslichkeitsverhalten unterschiedlich schnell in Lösung gehen und somit eventuell selektiv aus der Laugungssuspension abgetrennt werden können (Bosecker, 1982).

Generell lassen sich keine Aussagen über die optimalen Laugungsparameter machen, so daß für jedes zu laugende Material diese Parameter neu bestimmt werden müssen. Im Arbeitsbereich Umweltschutztechnik wurden bereits erste Versuche zur bakteriellen Laugung des Hafenschlicks unternommen (Calmano et al., 1983; Calmano, 1984; Calmano & Ahlf, 1988). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß der Hafenschlick prinzipiell für eine mikrobielle Laugung geeignet ist. Ziel dieser Forschungen war es, hierfür die günstigsten Bedingungen zu ermitteln und die Eignung dieser Methode für andere Materialien zu untersuchen.

Zur biologischen Laugung sind viele Mikroorganismen befähigt. Man bezeichnet diese Mikroorganismen als chemolithotroph, denn sie gewinnen die zum Leben benötigte Energie aus der Oxidation anorganischer Substanzen. Die meisten chemolithotrophen Mikroorganismen sind autotroph, einige jedoch auch fakultativ heterotroph.

Die wichtigste Rolle bei der bakteriellen Laugung spielen die Bakterien der Gattung *Thiobacillus*. Die aerob lebenden Thiobacillen gehören zur Gruppe der gram-negativen Bakterien. Sie sind stäbchenförmig, von etwa 0.5 µm Dicke und 1-3 µm Länge, wobei die meisten polar begeißelt sind. Thiobacillen benötigen anorganische Schwefelverbindungen zur Energiegewinnung und Kohlendioxid zum Aufbau körpereigener Moleküle (Schlegel, 1981; Bosecker, 1982).

Die ausschließlich im sauren Milieu lebenden Arten *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* sind entscheidend, da bei der bakteriellen Laugung ein niedriger pH-Wert entsteht, der die Metalle löst. Andere Thiobacillen sind zwar ebenfalls in der Lage, Schwefel- und Sulfidoxidationen durchzuführen, können aber nur bei höheren pH-Werten leben. In diesem Bereich wird ein Teil der Metalle bereits wieder ausgefällt.

Thiobacillus thiooxidans und *Thiobacillus ferrooxidans* kommen überall vor, wo ein saures Milieu und sulfidische Mineralien anzutreffen sind. Sie sind beweglich und liegen meist als Einzelzellen vor, weniger in Paaren oder kurzen Ketten. Als Energiequelle können sie Schwefel, Thiosulfate und Tetrathionate verwenden; *Thiobacillus ferrooxidans* kann neben sulfidischen Mineralien zusätzlich noch Eisen(II) verwerten. Die oxidierbaren Bestandteile der Mineralien werden durch Enzyme angegriffen. Die freiwerdenden Elektronen werden auf der Stufe des Cytochrom c in die Atmungskette eingeschleust (Schlegel, 1981; Brierley, 1982). Das Nährmedium der beiden Arten muß auf jeden Fall Phosphat und Stickstoff enthalten, die anderen Zusätze sind variabel und für spezielle Laugungsversuche noch wenig erforscht. Auf jeden Fall benötigen die Mikroorganismen Sauerstoff und Kohlendioxid aus der Luft (Torma & Bosecker, 1982).

Die Bakterien bevorzugen eine Temperatur von 25 bis 30 °C und ein pH-Optimum von 2 bis 2.5. Die Generationszeit der Bakterien beträgt ca. 6 Stunden (Schäfer, 1980). Die beiden Arten besitzen unterschiedliche pH-Wert-Toleranzen. Während *Thiobacillus ferrooxidans* pH-Werte bis ca. 2 toleriert, liegt dieser Bereich für *Thiobacillus thiooxidans* noch um eine Einheit niedriger.

Tabelle 33 zeigt die energieliefernden Verbindungen für einige schwefeloxidierende Bakterien. Im Gegensatz zu allen anderen Autoren ordnet Schlegel die Fähigkeit der Sulfidoxidation nicht dem *Thiobacillus ferrooxidans* zu, sondern dem *Thiobacillus thiooxidans* (Schlegel, 1981).

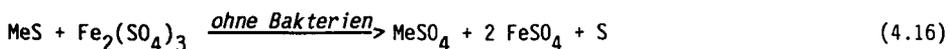
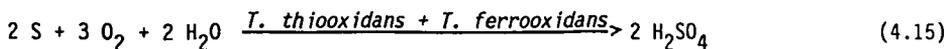
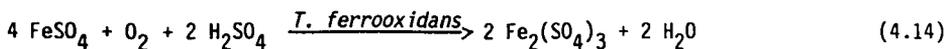
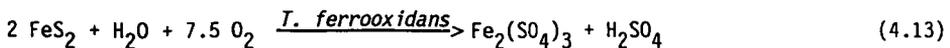
Thiobacillus thiooxidans und *Thiobacillus ferrooxidans* sind nicht allein für die bakterielle Laugung verantwortlich, sondern noch eine Reihe anderer Mikroorganismen, die miteinander in Symbiose leben. Wichtig sind z.B. heterotrophe Arten, da sie zur Verwitterung des Laugungsmaterials beitragen. Dadurch wird die Angriffsfläche des Substrates für die Thiobacillen stark vergrößert. Außerdem können einige dieser Bakterien auch Eisen- und sulfidische Komponenten oxidieren. Sie sind sehr widerstandsfähig und können auch unter ungünstigen Umwelteinflüssen überleben (Torma & Bosecker, 1982).

Tabelle 33: Schwefel-oxidierende Bakterien (nach Schlegel, 1981)

Arten	Wachstum bei pH	Elektronen-Donator	*
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	2 - 5	S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	o
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	2 - 6	Fe ²⁺ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	f
<i>Thiobacillus thioparus</i>	6 - 8	CNS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	o
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	6 - 8	CNS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	o
<i>Thiobacillus intermedius</i>	2 - 6	S ₂ O ₃ ²⁻ , S, Glutamat	f
<i>Thiobacillus novellus</i>	6 - 8	S ₂ O ₃ ²⁻ , S, Glutamat	f
<i>Thiobacillus pelophila</i>	6 - 8	S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	o
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	2 - 3	S, Glutamat, Pepton	f

* Obligat autotroph (o) oder fakultativ autotroph (f)

Die bakterielle Laugung beruht auf einer Wechselwirkung von biochemischen und anorganisch-chemischen Reaktionen. Generell lassen sich zwei Reaktionsmechanismen unterscheiden:



Bei der **direkten Laugung** durch *Thiobacillus ferrooxidans* werden schwerlösliche Metallsulfide über enzymatische Oxidationsprozesse in wasserlösliche Sulfate über-

führt ((4.12) und (4.13)). Dabei besteht unmittelbarer Kontakt zwischen den Bakterien und dem Sulfidmineral.

Bei der **indirekten Laugung** kommt den Bakterien lediglich eine katalytische Funktion zu. Wie in Gleichung (4.14) beschrieben, wird zweiwertiges Eisen oxidiert. Das entstandene Eisen(III) oxidiert die Metallsulfide (Glg. (4.16)), und das reduzierte Eisen wird durch die Bakterien wieder oxidiert. Dieser Redoxkreislauf läuft auch ohne Bakterien ab, jedoch ist die Oxidationsgeschwindigkeit bei einem pH-Wert von 2 bis 3 unter Mitwirkung von Bakterien etwa 10^5 bis 10^6 mal größer (Brierley, 1982).

Wie in den Gleichungen (4.15) und (4.16) beschrieben, wird der entstehende elementare Schwefel hauptsächlich von *Thiobacillus thiooxidans* zur Schwefelsäure oxidiert. *Thiobacillus ferrooxidans* kann ebenfalls Schwefel oxidieren, jedoch wesentlich langsamer, und ist somit für die Schwefelsäureproduktion von untergeordneter Bedeutung. Die Wirkung der *Thiobacillen thiooxidans* bei der bakteriellen Laugung liegt darin, daß sie einerseits durch Säureproduktion Metalle indirekt in Lösung bringen und andererseits günstige Wachstumsbedingungen für *Thiobacillus ferrooxidans* schaffen. Außerdem wird der sich an den reaktiven Oberflächen des Laugungsmaterials niederschlagende Schwefel gelöst und somit der direkte Kontakt zwischen Bakterien und Material aufrechterhalten.

Aus der obigen Darstellung ist ersichtlich, wie wichtig das Zusammenwirken der beiden Bakterienarten für die Laugung ist. Da die Thiobacillen aerobe autotrophe Mikroorganismen sind, ist eine gute Belüftung notwendig. Dabei ist auf möglichst kleine Blasen zu achten, die eine große Phasengrenzfläche garantieren. Dies ist erforderlich, da mit sinkendem pH-Wert die Löslichkeit von Sauerstoff und Kohlendioxid stark abnimmt, so daß eine schnelle Nachlieferung aus der Gasphase besonders wichtig ist (Schäfer, 1980).

Die Aktivitäten der Bakterien sind stark temperaturabhängig, das Optimum liegt zwischen 28 °C und 35 °C. Es ist in der Regel notwendig, die Laugungssuspensionen auf einen bestimmten Anfangs-pH-Wert anzusäuern, um das Wachstum der Bakterien zu starten. Der pH-Wert sollte auch nicht unter 2 absinken, da sonst die Aktivitäten der *Thiobacillen ferrooxidans* stark gehemmt werden (Bosecker, 1982).

Ein Redoxpotential von mindestens +200 bis +250 mV ist bei der bakteriellen Laugung erforderlich. Aufgrund der dauernden Belüftung und des Stoffumsatzes der Bakterien steigt das Redoxpotential im Laufe des Laugungsprozesses auf ca. +600 mV. Es wird im wesentlichen durch das Verhältnis von Eisen(III)/Eisen(II)-Ionen bestimmt (Schönborn & Hartmann, 1979).

Für die bakterielle Laugung ist es notwendig, daß die Bakterien hohe Schwermetalltoleranzen besitzen. Diese lassen sich erreichen, indem man die Mikroorganismen an allmählich ansteigende Metallkonzentrationen adaptiert (Torma & Bosecker, 1982). Das zu laugende Substrat kann nur an der Oberfläche oxidiert werden; das Innere kann durch die Bakterien erst angegriffen werden, wenn das Material ringsherum ge-

löst ist (Myerson & Kline, 1983). Die spezifische Oberfläche des Substrates ist daher entscheidend für die Effektivität einer bakteriellen Laugung. Als optimal werden Korngrößen im Bereich von $50\mu\text{m}$ angesehen. Einen Einfluß auf die Effektivität hat auch die Substratkonzentration. Sie muß für jedes zu laugende Material in Vorversuchen optimiert werden. Stark carbonathaltige Materialien bereiten oft Schwierigkeiten in der Anfangsphase, da die Lösung gepuffert wird und sich somit ein niedriger Anfangs-pH-Wert nur schwer einstellen läßt.

Industriell genutzt wird die bakterielle Laugung bisher nur, um Kupfer und Uran aus Armerzen zu gewinnen und um Rückstände des konventionellen Bergbau zu extrahieren. Insgesamt werden ca. 5% der Weltkupferproduktion durch mikrobielle Laugung gewonnen. Es werden zur Zeit drei Verfahren angewendet:

- Haldenlaugung
- Haufenlaugung
- in situ Laugung.

Bei allen Verfahren werden Erzablagerungen mit einer bakterienhaltigen Suspension berieselt und die abfließende Laugungsflüssigkeit gesammelt. Nachdem man die gelösten Metalle extrahiert hat, wird die regenerierte Laugungsflüssigkeit dem Material erneut zugeführt.

Durch die Entwicklung des Suspensionsleachings, das erst im Labormaßstab erforscht ist, werden viele neue Anwendungsbereiche erschlossen. Beim Suspensionsleaching wird feinkörniges Material in der Laugungsflüssigkeit suspendiert und ständig in Bewegung gehalten. Dies hat den Vorteil, daß das Verhältnis von Materialoberfläche/Materialvolumen vergrößert ist, der Kontakt mit der Laugungsflüssigkeit verbessert wird und somit den Bakterien eine größere Reaktionsfläche zur Verfügung steht. Ein weiterer Vorteil ist die bessere Durchlüftung und eine bessere Steuerung der Laugungsparameter. Im Vergleich zum Perkolatorleaching werden beim Suspensionsleaching wesentlich kürzere Laugungszeiten und bessere Metallausbeuten erzielt. Die Ergebnisse anderer Autoren zeigen, daß im großtechnischen Maßstab ein Tank-Leaching in der Zukunft von großer Bedeutung sein kann (Bosecker, 1982; Brynesteyn & Duncan, 1971). Ein Einsatz des Tank-Leachings wird erwogen für die Rückgewinnung von Metallen aus Industrierückständen, z.B. aus der Zinkelektrolyse oder Kupferverhüttung.

Die bakterielle Laugung ist auch gut geeignet zur Laugung von ausgefaulten Klärschlämmen, da hier die Schwermetalle als Sulfide vorliegen und der bei dem Faulprozeß entstehende Schwefel und Schwefelwasserstoff Energiequellen für die Thiobacillen darstellen (Schönborn & Hartmann, 1979). Weiterer Anwendungsbereiche liegen in der selektiven Auslaugung von Pyrit aus Kohle, um somit die Kohle umweltfreundlich zu entschwefeln (Torma & Bosecker, 1982; Brierley, 1982; Francis & Dodge, 1987) oder in der Entgiftung von Salzschlämmen, die bei der Nutzung geothermischer Energiequellen anfallen (Lin et al., 1987).

Der größte Teil unserer Untersuchungen wurde mit Hamburger Hafenschlick, der teilweise stark kupferhaltig ist, durchgeführt. Dieses Material diente zur Entwicklung und Optimierung der Methode. Weitere Materialien waren Erzstaub aus der Norddeutschen Affinerie sowie Flugasche aus einer Müllverbrennungsanlage.

Schlick aus dem Hamburger Hafen enthält hohe Schwermetallkonzentrationen. Die Metalle sind unterschiedlich fest an carbonatische, hydroxidische, oxidische, organische, silicatische und sulfidische Komponenten gebunden. Der Schlick weist eine Vielzahl von Mikroorganismen auf, da er sehr nährstoffreich ist.

Für die Versuche wurden 3 verschiedene Hafenschlickproben verwendet:

Probe 1: Feststoffgehalt = 2.3 %; Korngröße < 32 μm

Schwermetallgehalte:	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
[mg kg^{-1}]	40.4	672	49435	143	3796

Probe 2: Feststoffgehalt = 3.8 %; Korngröße < 32 μm

Schwermetallgehalte:	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
[mg kg^{-1}]	43.9	717	50602	151	4020

Probe 3: Feststoffgehalt = 45 %; Korngröße < 63 μm

Schwermetallgehalte:	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
[mg kg^{-1}]	7.2	246	29970	183	1067

Da der Hafenschlick die für die bakterielle Laugung benötigten Bakterien *Thiobacillus thiooxidans* und *Thiobacillus ferrooxidans* enthält, kann auf eine Anzucht in speziellen Nährmedien verzichtet werden. Um für die Versuche Impfmateriale zu erhalten, können die Bakterien durch Ansäuern des Schlicks aktiviert und somit die Vermehrung gefördert werden.

Hafenschlicksuspensionen (Feststoffgehalt = 2%) wurden mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4 angesäuert und im Trockenschrank, im Dunkeln bei 30 °C und unter täglichem Umschütteln aufbewahrt. Nach ca. 14 Tagen hatten die Suspensionen einen pH-Wert von 2.8, woraus auf eine starke Vermehrung der Bakterien geschlossen werden konnte. Mikroskopisch konnte eine Vermehrung der Bakterien ebenfalls erkannt werden, eine Quantifizierung durch Auszählen der Zellen war aber nicht möglich, da die meisten Bakterien an den Feststoffen haften. Bei steigender Aktivität und Vermehrung der Bakterien sinkt der pH-Wert der Suspension. Aus

dieser Tatsache folgt, daß die Wachstumsrate anhand der pH-Wert-Entwicklung bestimmt werden kann.

Die Untersuchungen verliefen in Anlehnung an das Verfahren des Suspensionsleachings. Die Versuche wurden sowohl in Erlenmeyerkolben durchgeführt als auch in einem eigens dafür konstruierten Bioreaktor. Der Bioreaktor bestand aus einem Glas-Reaktionsgefäß, das ungefähr 8 Liter faßt und mit einem Ablauf an der Seite versehen war. Der Ablauf war mit einem Sedimentationsgefäß verbunden, das im unteren Teil konisch geformt war. Darüber konnte die Suspension ablaufen und mittels einer Pumpe mit Luft nach dem air-lift-Prinzip in den Bioreaktor zurückgepumpt werden. Der Hafenschlick wurde mit einem Magnetrührer im Bioreaktor ständig in Suspension gehalten. Redoxverhältnisse und pH-Wert wurden über Elektroden ständig kontrolliert und aufgezeichnet. Die Versuche wurden in einem klimatisierten Raum (20 °C) durchgeführt. Abbildung 66 zeigt den schematischen Versuchsaufbau.

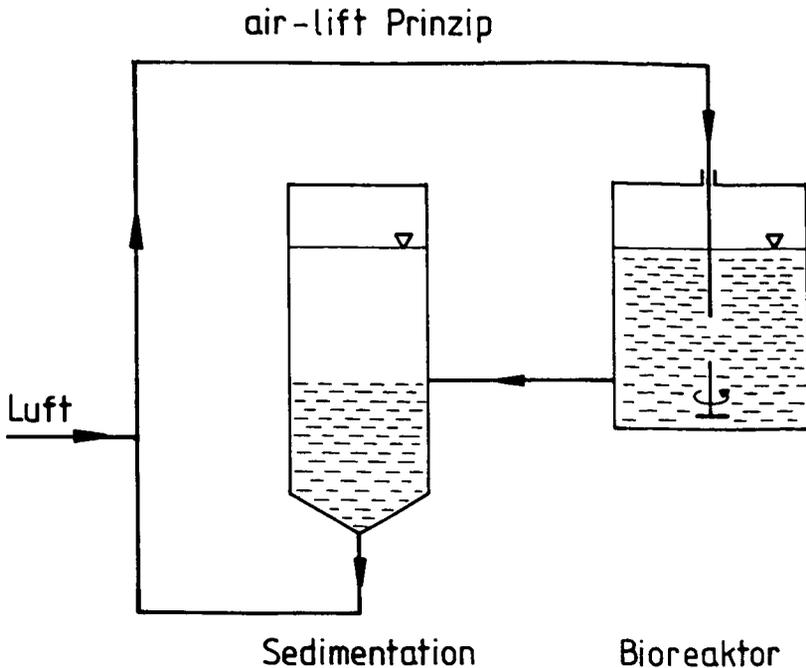


Abbildung 66: Schema des Versuchsaufbaus zur Bakteriellen Laugung

Die ersten Versuche dienten der Optimierung des Anfangs-pH-Wertes und der Feststoffkonzentration. Es wurden drei Vorversuche mit Anfangs-pH-Werten von 3, 4 bzw. 5 und jeweils Feststoffkonzentrationen von 1%, 2% bzw. 5% bezogen auf das

Trockengewicht angesetzt. Die Bakterien benötigen als Energiequelle reduzierte Schwefelverbindungen. Um zu ermitteln ob diese Verbindungen in ausreichender Menge im Hafenschlick vorhanden sind, oder ob durch Zugabe derselben die Aktivität bzw. das Wachstum der Bakterien gefördert werden kann, wurden in einigen Versuchsreihen Schwefelverbindungen zugesetzt. Außerdem wurde untersucht, inwieweit durch Animpfen mit Bakterien aus vorangegangenen Laugungsversuchen die Effektivität verbessert werden kann.

Ein Vergleich der Versuchsansätze zeigte keine Unterschiede zwischen angeimpften und nicht angeimpften Proben. Generell stiegen die pH-Werte bei den Proben mit Schwefelzusatz zuerst an. Die End-pH-Werte lagen jedoch wesentlich niedriger als bei den Ansätzen ohne Schwefelzusatz. Bedingt durch den anfänglichen pH-Wert-Anstieg dauerte die Laugung mit Schwefelzusätzen wesentlich länger (ca. 45 Tage) als bei den Versuchen ohne Schwefelzusätze (ca. 20 Tage). Bei einem Zusatz von Natriumthiosulfat lagen die End-pH-Werte bei einem Feststoffgehalt von 2% bei ca. 2.0, jedoch bei einem Feststoffgehalt von 5% nur bei 2.4.

Ein Vergleich der Versuche mit Natriumthiosulfat- und Schwefel-Zusatz zeigte, daß bei Zugabe von Schwefel der anfänglich gestiegene pH-Wert schneller absank und die End-pH-Werte wesentlich niedriger lagen. Besonders auffällig war, daß die niedrigsten End-pH-Werte bei einem Feststoffgehalt von 5% lagen. In einer zusätzliche Versuchsreihe wurde Eisensulfat zu den Proben gegeben, um die Aktivität der *Thiobacillen ferrooxidans* zu fördern. Durch die Zugabe von Eisensulfat bzw. Eisensulfat plus Schwefel wurden schon nach ca. 10 Tagen pH-Werte von ca. 2.5 erzielt; der End-pH-Wert von 1.5 war nach ca. 27 Tagen erreicht. Bei der Zugabe von Eisensulfat lagert sich ein dicker Eisenoxid-Ring an den Gefäßwandungen ab. Dies ließ sich bei der zusätzlichen Zugabe von Schwefel nicht feststellen.

Die Ergebnisse der Metallausbeute durch die bakterielle Laugung unter verschiedenen Bedingungen sind in der Tabelle 34 wiedergegeben.

Generell ist festzustellen, daß bei den Versuchen mit 2% Feststoffgehalt proportional mehr Schwermetalle in Lösung gehen als bei den Versuchen mit 5% Feststoffgehalt. Cadmium wird bis zu 100% gelöst, Zink bis zu 87%, Kupfer bis zu 81%, Eisen bis zu 44% und Blei bis zu 15%. Die höchsten Metallausbeuten erhält man bei Zugabe von Schwefel, mit Ausnahme von Kupfer, welches besser bei einer Zugabe von Schwefel plus Eisensulfat gelaugt wird. Bei den anderen Metallen wird durch zusätzliche Zugabe von Eisensulfat kein besseres Lösungsverhalten beobachtet. Blei wird überhaupt nicht gelöst.

Vergleicht man die Ansätze, bei denen Schwefel zugesetzt wurde, mit denen unter Zusatz von Thiosulfat, stellt man in der Regel eine bessere Auslaugbarkeit der Metalle bei einem Zusatz von Schwefel fest. Auffallend ist, daß zwischen den angeimpften und nicht angeimpften Ansätzen meist kein Unterschied in der Metallausbeute beobachtet werden kann. Lediglich bei einer Hafenschlicksuspension mit 5% Feststoffgehalt ohne Zusätze wird die Laugung durch Animpfung effektiver.

Tabelle 34: Laugungsbedingungen und Metallausbeuten

Bedingung	Cu	Zn	Cd	Fe	Pb	pH-Wert
	[%]					
2% FG, S, a	63	87	100	44	14	1.6
2% FG, S, na	58	87	100	42	15	1.7
2% FG, T, a	69	85	84	28	15	2.0
2% FG, T, na	70	79	83	24	12	2.0
2% FG, a	56	81	79	0.9	8	2.7
2% FG, na	56	79	86	1.1	6	2.8
5% FG, S, a	42	49	64	24	2	1.5
5% FG, S, na	44	48	54	26	3	1.5
5% FG, T, a	36	46	47	4	0.2	2.4
5% FG, T, na	35	46	47	4	1	2.4
5% FG, a	21	38	38	0.1	1	3.0
5% FG, na	17	31	29	0.1	1	3.0
2% FG, a	25	80	74	0.2	0	3.6
2% FG, FeSO ₄ , a	71	81	85	---	0	2.3
2% FG, FeSO ₄ , S, a	81	87	100	---	0	1.5
Bioreaktor:						
5% FG, S, a	58	54	56	49	0.6	2.4

FG = Feststoffgehalt; S = Schwefel-Zugabe; T = Natriumthiosulfat-Zugabe;

a = angeimpft; na = nicht angeimpft; -- = nicht bestimmt

Die Ergebnisse zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen pH-Wert und der Menge an gelösten Metallen nicht immer gegeben ist. So wird z.B. in den Ansätzen mit 5% Feststoffgehalt und Schwefel-Zusatz ein sehr niedriger End-pH-Wert erreicht, wobei jedoch der Anteil an gelaugten Schwermetallen nicht entsprechend hoch ist. Bei einem Zusatz von Eisensulfat liegt der pH-Wert höher als bei vergleichbaren Ansätzen und trotzdem werden hier mehr Schwermetalle gelöst. Die Ergebnisse des Versuches im Bioreaktor zeigen, daß hier die Metalle besser gelöst werden, besonders Eisen im Vergleich zu den Versuchen mit 5% Feststoffgehalt in Erlenmeyerkolben.

Gute Ergebnisse wurden mit einem Anfangs-pH-Wert von 3 bzw. 4 erzielt. Bei pH 4 ist der Säureverbrauch jedoch geringer, was für eine praxisorientierte Anlage wesentlich kostengünstiger ist.

Bei der Optimierung des Feststoffgehaltes zeigen die Versuche mit 1% und 2% fast gleiche und bessere Ergebnisse als die Versuche mit 5% Feststoffgehalt. 5% Feststoffgehalt sind allerdings aus wirtschaftlicher Sicht günstiger. Geringfügige pH-Wert-Anstiege wurden während des Laugungsprozesses beobachtet. Eine mögliche Erklärung wäre der Carbonatgehalt des Probenmaterials, der im Laufe des Laugungsprozesses freigesetzt wird und so die Lösung zeitweise puffert.

Ein Vergleich der pH-Wert-Entwicklung bei beiden Schwefelzusätzen zeigt, daß der pH-Wert bei Zugabe von Schwefel schneller abfällt als bei Thiosulfat und auch einen tieferen Endwert erreicht. Die besten Ergebnisse wurden mit Zugabe von Eisensulfat plus Schwefel erzielt. Auffällig war hier die anfänglich sehr schnelle pH-Wert-Erniedrigung, die bei Säuredosierung weiter beschleunigt würde. Auch hier wird der End-pH-Wert nach ca. 20 Tagen erreicht.

Es wurde festgestellt, daß bei Zugabe von Eisensulfat und Schwefel kein Blei mehr in Lösung gefunden werden konnte. Auf der anderen Seite förderte gerade diese Zugabe die Laugung von Kupfer, da Kupfersulfide besser durch direkte Oxidation von *Thiobacillus ferrooxidans* gelöst werden als durch eine hohe Säurekonzentration. Diese Beobachtungen machten auch Schönborn & Hartmann (1979). Sie stellten fest, daß Kupfer erst nach zusätzlichem Animpfen mit *Thiobacillus ferrooxidans* verstärkt in Lösung ging. Das Ergebnis bestätigt außerdem die Aussage vieler Autoren, daß *Thiobacillus ferrooxidans* für die direkte Oxidation verantwortlich ist und nicht *Thiobacillus thiooxidans*.

Bei unseren Versuchen ließ sich meist kein Unterschied zwischen angeimpften und nicht angeimpften Ansätzen feststellen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß genügend Bakterien im Hafenschlick vorhanden sind und ihre natürliche Schwermetalltoleranz entsprechend hoch ist. Lediglich bei den Versuchen mit 5% Feststoffgehalt und ohne Zusätze ergab sich ein Unterschied. Hier war die Metallausbeute bei den angeimpften Proben höher. Daraus läßt sich schließen, daß mit höher werdenden Feststoffgehalten eine Adaption der Bakterien an die jeweiligen Substratbedingungen erforderlich ist.

Der optimale Feststoffgehalt ist von verschiedenen Faktoren abhängig. So kommt es darauf an, in welchen chemischen Bindungsformen die Metalle vorliegen und wie hoch bestimmte Metallkonzentrationen sind, welche toxisch für die Bakterien sein können. Außerdem ist die Durchmischung sowie die Belüftung und die Korngröße des Substrates von entscheidender Bedeutung. Im Vergleich zu den erzielten Metallausbeuten bei Hafenschlick liegen die Werte bei Klärschlämmen, die von Schönborn & Hartmann (1979) untersucht wurden, mit 100% Ausbeute für Kupfer und Zink etwas besser. Es wurden allerdings nur 83% Cadmium und nur 1.9% Blei gelaut.

Die Ergebnisse des Versuches im Bioreaktor zeigen, daß die Metalle besser in Lösung gehen als bei den Ansätzen mit 5% Feststoffgehalt in Erlenmeyerkolben. Dies dürfte hauptsächlich auf die wesentlich bessere Belüftung und Durchmischung zu-

rückzuführen sein. Da die Versuche im Bioreaktor bei 20 °C durchgeführt wurden, dürften die Metallausbeuten bei einer Versuchstemperatur von 30 °C noch steigen.

Die Schwierigkeiten einer großtechnischen Anwendung liegen in den großen Schlickmengen, die jährlich im Hamburger Hafen anfallen. Da man zur Laugung nur Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von maximal 5% in Abhängigkeit von der Substratbeschaffenheit einsetzen kann, und die Laugungsdauer ca. 20 Tage beträgt, wären aufwendige Anlagen zur Reinigung des Schlicks notwendig. Es wäre daher illusorisch das gesamte Baggergut aus dem Hamburger Hafen bakteriell laugen zu wollen. Eine effektive Anwendung ließe sich allerdings bei besonders hochkontaminierten Schlickanteilen vorstellen, wie sie in bestimmten Hafenbereichen vorliegen, und für bestimmte Metalle auch in Erzstäuben. Dabei ist offen, inwieweit durch eine sequentielle Anordnung der Laugungsbehälter das Verfahren noch verbessert werden kann. Eine Laugung von oxidischen Stoffen, wie z.B. Flugaschen, ist auch mit Schwefel- oder Eisensulfat-Zusätzen nicht möglich.

4.3.4. IMMOBILISIERUNG DER METALLE

Zur Entsorgung der mit Schwermetallen belasteten Sedimente, die bei Baggerarbeiten in großen Mengen anfallen, wird die Deponierung an Land zur Zeit als beste Lösung angesehen. Sie wäre optimal, wenn die Mobilität der Schwermetalle eingeschränkt bzw. eine Freisetzung im Idealfall verhindert werden könnte. Im allgemeinen kann man davon ausgehen, daß das Mobilisierungsverhalten der Metalle durch eine bodenmechanische Verfestigung des Baggergutes positiv beeinflusst wird. Daneben müssen Lösungsalternativen für die Stabilisierung kontaminierter Baggerschlämme vor allem die chemischen Reaktionen und Prozesse im Deponiekörper berücksichtigen und dabei insbesondere die Wirkung mobilisierender Einflußfaktoren, wie eine Oxidation des Materials, Veränderung des pH-Wertes oder Einflüsse gelöster komplexierender Substanzen mit einbeziehen.

Es wurden inzwischen eine Reihe von Techniken beschrieben, mit denen sich die Mobilität von Schadstoffen verringern läßt, indem

- durch chemische Reaktionen schwerlösliche Verbindungen hergestellt werden (chemische Immobilisierung);
- durch Zugabe von Chemikalien das Wasser fixiert wird;
- durch Veränderungen der pH- und Redoxbedingungen die Löslichkeit verringert wird;
- durch den Einbau von mechanischen Barrieren das kontaminierte Material von der Umgebung abgeschirmt wird.

Bei den angewandten Immobilisierungstechniken ist es wichtig, daß die Begriffe genau definiert werden, um falsche Interpretationen zu vermeiden und die ablaufenden Prozesse eindeutig zu klassifizieren (Wiles, 1987).

Verfestigung beschreibt einen Prozeß, bei dem ein Bindemittel dem Abfallmaterial zugemischt wird, um ein mechanisch festes Produkt zu erhalten. Dabei können aber müssen nicht in jedem Fall chemische Bindungen zwischen den Schadstoffen und dem Additiv entstehen.

Stabilisierung bezieht sich auf einen Prozeß, durch den das Abfallmaterial in eine stabilere chemische Form umgewandelt wird. Der Begriff schließt die Verfestigung mit ein, beinhaltet aber gleichzeitig eine chemische Reaktion, um die toxischen Komponenten in nicht bzw. weniger toxische Verbindungen oder Substanzen zu überführen.

Chemische Fixierung bedeutet die Umwandlung von toxischen Schadstoffen in neue, nicht toxische Verbindungen. Der Begriff ist öfters unrichtig verwendet worden, um Prozesse zu beschreiben, bei denen keine chemischen Bindungen zwischen Additiven und Schadstoffen entstehen.

Einkapselung ist ein Prozeß, bei dem das Abfallmaterial durch eine neue Substanz, z.B. Additive oder Bindemittel, umschlossen wird. Man unterscheidet zwischen Mikroinkapselung, dem Einschluß einzelner Partikel, und Makroinkapselung, dem Einschluß von Partikelagglomeraten oder des gesamten Abfallkörpers.

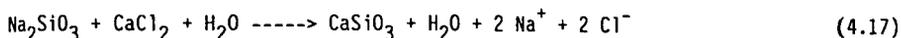
Die Mehrzahl der Verfahren, die für die Verfestigung und Stabilisierung von verunreinigten Böden gebräuchlich sind, bedient sich diverser Binder wie Zement, Wasserglas (Alkalisilicat), Puzzolan, Kalk oder Gips. Unter Puzzolanen versteht man Bindemittel auf der Basis von Silicaten und Aluminaten, die nicht selbständig erhärten, weil sie keinen reaktionsfähigen Kalk enthalten. Puzzolanische Eigenschaften zeigen gewisse vulkanische Aschen (Traß), Hochofenschlacken und Flugaschen aus Verbrennungsanlagen. Die Verfahren mit derartigen anorganischen Bindern sind als Konditionierungsverfahren zu klassifizieren. Sie dienen in erster Linie der Verbesserung von physikalischen Eigenschaften der zu behandelnden Abfallmaterialien, z.B. der Verringerung von Staubbildung, Verminderung der Wasserdurchlässigkeit, Überführung fließfähiger Schlämme in deponiefähige Materialien, Verbesserung der Druckfestigkeit und Tragfähigkeit. Bei allen bisher bekannt gewordenen und näher untersuchten Verfahren beruht der immobilisierende Effekt fast ausschließlich auf dem physikalischen Einschluß der Schadkomponenten in eine feste und wenig wasserdurchlässige Masse. Die Langzeitsicherheit dieses Einschlusses hängt von der mechanischen Stabilität des Verfestigungsproduktes ab, d.h. das Produkt muß gegenüber der natürlichen Verwitterung oder anderen Vorgängen, die seinen Zerfall fördern könnten, widerstandsfähig sein. Um diese Widerstandsfähigkeit zu garantieren, sind umfangreiche Materialprüfungen erforderlich und kann auf die Überwachung auch von mit Verfestigungsprodukten beschickten Deponien nicht verzichtet werden (Wiedemann, 1982).

Detaillierte Übersichten und Diskussionen gebräuchlicher Immobilisierungsverfahren finden sich bei Wiedemann (1982), Rulkens et al. (1985) und Wiles (1987). An

dieser Stelle soll deshalb nur auf einige typische Eigenschaften von Bindemitteln sowie auf Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden eingegangen werden.

Zement ist hauptsächlich eine Mischung aus oxidischen Calcium-, Aluminium-, Silicium und Eisenverbindungen, die durch Erhitzen aktiviert werden und als hydraulische Bindemittel beim Kontakt mit Wasser infolge der Bildung wäßriger Aluminate und Silicate selbständig abbinden. Nach der Erhärtung sind diese Verbindungen wasserunlöslich. Es ist bekannt, daß sich viele Abfallstoffe mit Zement verfestigen lassen. Schlämme mit Feststoffgehalten zwischen 25% und 60% brauchen nicht entwässert zu werden, da Zement zur Konsolidierung Wasser benötigt. Es können andere, schadstoffsorbierende Materialien, beispielsweise Tonminerale, zugemischt werden. Bentonit hat z.B. eine große spezifische Oberfläche, die negativ geladen ist und eine entsprechend hohe Kationenaustauschkapazität besitzt. Zusätzlich können viele anorganische und organische Verbindungen durch Sorption gebunden werden.

Wasserglas (Alkalisilicat) ist ein anderes gebräuchliches Verfestigungsreagenz für Abfallschlämme. Die Reaktion mit mehrwertigen Metallionen führt zu einem wäßrigen Gel, z.B.:



Die meisten Übergangsmetalle bilden schwerlösliche Silicate. Die Metalle werden, ebenso wie organische Moleküle und andere Schadstoffe, in der Polymerstruktur immobilisiert. Bei monovalenten Kationen und Anionen erfolgt keine chemische Fixierung. Dies folgt aus der Natur der Wasserglas-Reaktion, bei der, wie Glg. (4.17) zeigt, Alkali-Ionen und Anionen frei werden, so daß die Auslaugung zusätzlicher Mengen dieser Ionen nur durch eine Abnahme der Wasserpermeabilität des verfestigten Produktes eingeschränkt werden kann.

Das amerikanische CHEMFIIX-Verfahren beruht auf der Immobilisation schadstoffhaltiger Abfallmaterialien durch Wasserglas und wird vor allem bei anorganischen Schadstoffen angewandt; bei dem belgischen SOLIROC-Verfahren, das vor allem für die Verfestigung organischer Abfälle geeignet ist, werden bisher nicht bekannte Additive verwendet.

Kalk in Form von Calciumoxid oder Calciumhydroxid wird oft zur chemischen Stabilisierung von Böden verwendet und gehört zu den nicht hydraulischen Bindemitteln, die nur an der Luft erhärten. Die meisten natürlichen Böden enthalten größere Mengen an Kieselsäuren oder stark wasserhaltige, kolloidale Aluminiumsilicate. Bei der Vermischung solcher Böden mit Kalk finden puzzolanische Reaktionen statt, wobei Calciumsilicate und -aluminate gebildet werden, die in der Regel eine gute Langzeitstabilität, jedoch eine relativ langsame Verfestigung zeigen. Auch in Abwesenheit dieser reaktiven Substanzen kann in einer Mischung von Schlämmen mit Calciumoxid ein gewisser Verfestigungseffekt erzielt werden.

Calciumoxid reagiert mit Wasser zu Calciumhydroxid, welches eine vergrößerte und damit reaktivere Oberfläche besitzt:



Calciumhydroxid ist relativ gut wasserlöslich und stellt kein stabiles Endprodukt dar. An der Luft wird jedoch beim Kontakt mit Kohlendioxid das stabilere Calciumcarbonat gebildet:



Die Reaktion läßt sich durch künstliche Begasung mit Kohlendioxid beschleunigen.

Die Verfestigung von Gips bei der Zugabe von Wasser ist eine bekannte Reaktion, bei der 1,5 Wassermoleküle in die Kristallstruktur des Calciumsulfathalhydrats ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) eingebaut werden und Calciumsulfatdihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) gebildet wird. Dieser Prozeß läßt sich zur Verfestigung von Schlämmen nutzen, da infolge der starken Wasserresorption im Gips das Abfallmaterial ausgetrocknet wird und die Gipskristalle ein stabiles Gerüst bilden, in dem andere Schadstoffe eingebunden werden können. Im Unterschied zu Calciumhydroxid ist Gips ein stabiles Endprodukt, obwohl dessen Wasserlöslichkeit relativ hoch ist.

Derzeit scheinen die Gips- und Zementindustrie nicht in der Lage zu sein, die bei der Entschwefelung von Kohlekraftwerken anfallenden Mengen an Rauchgas-Gips zu verarbeiten. Es besteht daher die Notwendigkeit, neue Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen, und eine dieser Möglichkeiten könnte der Einsatz von Gips bei der Verfestigung von Abfallmaterialien sein.

Einigen Verfahren, insbesondere zur Immobilisierung von Schwermetallen in metallhaltigen Schlämmen, Aschen und Stäuben, werden zum Teil Mechanismen chemischer Fixierung (z.B. Bildung unlöslicher Metallsilicate) unterstellt, die jedoch, wie theoretische Überlegungen und praktischer Versuche gezeigt haben, nicht stattfinden. Statt dessen können stark alkalisch wirkende Binder wie Calciumhydroxid, Kalkpuzzolan, Zement oder Wasserglas die Wasserlöslichkeit von amphoteren Metallen (Blei, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Zinn) und metallkomplexierenden organischen Substanzen (Huminstoffe) deutlich erhöhen. Die Löslichkeit von Schwermetallen kann ebenso bei der Anwendung von sauren Bindern wie z.B. Harnstoff/Formaldehyd erhöht werden.

Vorliegende Erfahrungen aus einem Langzeitversuch mit Baggergut aus dem Neckar (Förstner & Calmano, 1984) deuten beispielsweise darauf hin, daß bei konstanten pH-Werten knapp über dem Neutralpunkt, bedingt durch hohe Carbonatgehalte, die Mobilität der Schwermetalle auch unter Deponiebedingungen relativ gering sein wird. Auf der anderen Seite ergaben Versuche mit Sedimenten aus dem Hamburger Hafen, daß dort bei geringen Carbonatgehalten, insbesondere durch Oxidation sulfidischer Komponenten und Ammonium und vermittelt durch bakterielle Aktivitäten,

die pH-Werte deutlich absinken können und die Löslichkeit von Schwermetallverbindungen entsprechend stark erhöht wird. Ein wichtiger Stabilisierungsfaktor ist daher der Gehalt an Puffersubstanzen. Bei schwach gepufferten Schlämmen empfiehlt sich die Zugabe geeigneter Additive, die das Puffervermögen des Schlicks verbessern und somit einen unerwünschten Austrag von Schwermetallen verhindern.

Zur Stabilisierung von Baggerschlämmen auf Landdeponien haben wir erste orientierende Experimente mit Kalkhydrat, Kalkstein, Zement und Kohleflugasche durchgeführt, die in verschiedenen Mischungsverhältnissen dem originalen Hamburger Hafenschlick beigemischt wurden. Die Mischungen unterschieden sich teilweise deutlich in ihren pH-Werten (Tabelle 35).

Tabelle 35: Mischungen von Baggerschlamm und Zuschlagstoffen und resultierende pH-Werte

Probe	Hafen- schlick	Kalk- hydrat	Kalk- stein	Zement	Flug- asche	pH-Wert
1	100 g	-	-	-	-	7.74
2	80 g	10 g	10 g	-	-	11.76
3	80 g	-	20 g	-	-	8.68
4	80 g	10 g	-	10 g	-	11.43
5	80 g	-	-	10 g	10 g	11.44

Die Säuretitrationskurven sind für drei Beispiele in der Abbildung 67 wiedergegeben. Die verfestigten Proben zeigen im Vergleich zum Originalschlick ein besseres Puffervermögen, so daß eine Versauerung infolge natürlicher Prozesse oder anthropogener Einflüsse (saure Niederschläge) und eine dadurch verursachte Mobilisierung von Schwermetallen ausgeschlossen ist. Besonders günstig ist die Zugabe von Kalkstein, mit dem über einen weiten Bereich des Säureeintrags pH-Werte um den Neutralpunkt gewährleistet werden können.

Auf der anderen Seite zeigten sich bei den noch feuchten Mischungen mit höheren pH-Werten (Kalkhydrat, Kalkhydrat/Zement, Zement/Flugasche) eine verstärkte Mobilisierung einiger Metalle, vor allem von Kupfer und Nickel, hohe CSB-, BSB₅- und TOC-Werte in den Eluat, und es entstanden Geruchsprobleme durch eine deutliche Ammoniakentwicklung. Einige Schwermetalle liegen bei hohen pH-Werten in Form löslicher Hydroxoverbindungen bzw. als stabile organische Komplexverbindungen vor und können so über die gelöste organische Substanz aus einer Deponie ausgetragen werden.

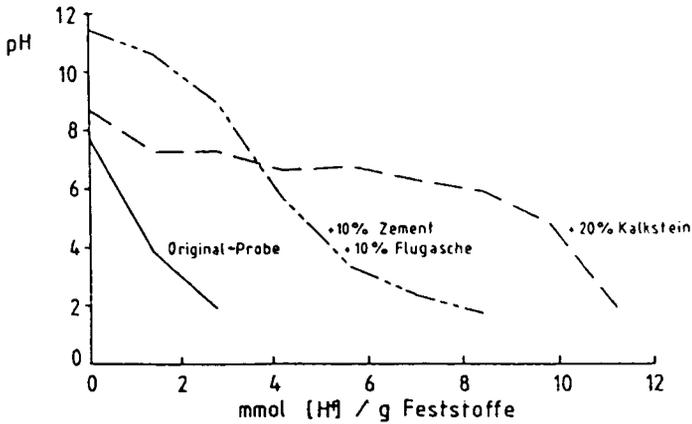


Abbildung 67: Einfluß von Calciumcarbonat und Zement/Flugasche-Zusätzen auf das Puffervermögen von Schlick aus dem Hamburger Hafen

In einer umfangreichen Untersuchung (Förstner et al., 1988) zur Verfestigung und Stabilisierung wurde dem Hamburger Hafenschlick eine Reihe weiterer Bindemittel und Bindemittelkombinationen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zugegeben (Tabelle 36). Dabei kamen auf den feuchten, stichfesten Schlick Bindemittelanteile von 5 bis 20 Gewichtsprozent. Von den Mischungen wurden Probenkörper angefertigt, die unter verschiedenen Bedingungen gelagert wurden:

- in einem offenen Plexiglasgefäß bei Raumtemperatur und geschützt vor direkter Sonneneinstrahlung;
- 28 Tage in PVC-Folie eingeschweißt und weitere 28 Tage in einem dunklen Laborschrank bei mäßiger Belüftung getrocknet;
- 28 Tage in PVC-Folie eingeschweißt, in ca. 12-stündigem Wechsel bei 3 °C und 40 °C und danach zum Trocknen in einem dunklen Laborschrank bei mäßiger Belüftung gelagert.

Für spätere bauphysikalischen Untersuchungen wurden zwei weitere Arten von Prüfkörpern hergestellt:

- kegelstumpfförmige Probekörper ($\varnothing = 75/65$ mm, $h = 40$ mm) nach DIN 1164 (Teil 5);
- pro Mischung 6 Prüfkörper in den Maßen 40x40x160 mm nach DIN 1164 (Teil 7).

Tabelle 36: Übersicht über die Mischungsarten und -verhältnisse von Hamburger Hafenschlick mit entsprechenden Additiven (nach Förstner et al., 1988)

Schllick/ ***	Mischungs- verhältnisse	Schllick/ ***	Mischungs- verhältnisse
Weißfeinkalk	95:5	Ton + 5% Kalksand/Traß	90:5:5
	90:10		80:10:10
	85:15		
	80:20		
Weißfeinkalk/Kreidekalk	80:5:15	Ton + 5% Kalksand/Kieselgur	80:10:10
	Weißfeinkalk/Gips	Ton/Weißkalkhydrat/Traß	80:5:10:5
90:5:5		Zement (PZ 35 F)	90:5
80:10:10			90:10
Weißfeinkalk/Rotschlamm	90:5:5		85:15
	80:10:10		80:20
		Heidelberger Zement	90:10
Weißfeinkalk/Zement (PZ 35 F)	90:5:5		85:15
	80:10:10		80:20
		Zement (Aquafirm)	80:20
Weißfeinkalk/Flugasche	90:5:5		
	80:10:10	Zement (Sulfofirm)	80:20
Weißfeinkalk/Traß	90:5:5		
	80:10:10	Heidelberger Zement/Ton	90:5:5
			80:10:10
Weißkalkhydrat	90:5		
	90:10	Heidelberger Zement/Flugasche	90:5:5
	85:15		80:10:10
	80:20	Zement(PZ 35 F)/Ton + 5% Kalksand/Traß	80:10:5:5
Kreidekalk	90:10		
	85:15	Zement(Aquafirm)/Zement (Sulfofirm)/Ton	80:5:10:5
	80:20		
Kreidekalk/Gips		Hochofenmehl/Ton + 5% Kalksand	90:5:5
	80:10:10		80:10:10
		Hochofenmehl/Flugasche	90:5:5
Gips/Ton + 5% Kalksand	90:5:5		80:10:10
	80:10:10		90:10
Gips/Hochofenmehl	80:10:10	Flugasche	85:15
			80:20
Gips/Flugasche	90:5:5		
	80:10:10	Flugasche/Zement (PZ 35 F)	90:5:5
			80:10:10
Gips/Hochofenmehl/Ton + 5% Kalksand	80:5:10:5		80:5:10:5
		Flugasche/Weißfeinkalk/Rotschlamm	80:5:10:5
Ton/Kreidekalk	90:5:5		
	80:10:10		
		Traß	90:10

Nach den bauphysikalischen Untersuchungen wurden die gebrochenen Reste der Prüfkörper vor allem für chemische Untersuchungen weiter verwendet.

Der Hafenschlick sowie die Bindemittel und die Verfestigungsprodukte wurden auf ihre mineralogischen Eigenschaften, die phasenspezifischen Bindungsformen der Schwermetalle, die Auslaugbarkeit der Metalle und die mechanische Stabilität untersucht. Bei der Immobilisierung der Metalle spielen hauptsächlich drei Prozesse eine Rolle:

- die Abnahme der Wasserdurchlässigkeit durch mechanische Verfestigung,
- die Bindung der Schwermetalle im Kristallgitter der neugebildeten Phasen,
- die Bildung von Verbindungen geringerer Löslichkeit.

Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Verfestigung auf einer Gefügeänderung beruht, die durch Mineralum- und -neubildungen hervorgerufen wird. Dabei sind die Schlickpartikel von neugebildeten Phasen eingekapselt oder mit ihnen verwachsen, so daß sie ein festes Gerüst bilden, dessen Zwischenräume mit ebenfalls neugebildeten, feinen Kriställchen gefüllt sind (Abb. 68).

Durch röntgendiffraktometrische Aufnahmen und Mikrosondeanalysen (Abb. 69) wurden die Stoffbilanz festgestellt und die neugebildeten Minerale identifiziert. Es handelte sich dabei vornehmlich um Gips, Calcit, Portlandit, verschiedene Calciumsilicathydrate, Calciumalumosilicathydrate und Calciumalumohydroxysulfate sowie Ettringit und Mischkristallbildungen von Ettringit und Ettringit/Thaumasit. Sie resultieren aus Reaktionen sowohl zwischen Bindemittel und Porenwasser als auch der Bindemittel untereinander und zwischen Schlickkomponenten (vor allem amorphes Siliciumdioxid) und Bindemittel. Längere Feuchtlagerung intensiviert die Stoffmobilisation und förderte so das Ausmaß und die chemische Variationsbreite der Mineralneubildungen, wie Zonarbau und Reaktionsräume zeigten.

Die im Schlick schwächer gebundenen Schwermetalle sind z.T. durch diffusen Ionenaustausch oder während des Kristallwachstums in die neugebildeten Mineralphasen eingebaut worden, wie die Untersuchungen mit der Protonenstrahlmikrosonde ergaben. In Mischungen mit Hochofenmehl/Gips sind vor allem Kupfer, Nickel, Blei, Chrom, Zink und Mangan in den Gipskristallen eingebaut. In den Mischungen mit Weißfeinkalk sind Nickel, Mangan und stark untergeordnet Zink in Calcit- und Portlanditkristallen fixiert, während in den Mischungen mit Zement Blei sowie untergeordnet Zink, Chrom, Eisen und Mangan in den Hydratphasen gebunden sind.

Die Stabilität der Schwermetallbindung in den verfestigten Proben varriert je nach Beschaffenheit des zugegebenen Bindemittels. Wie die Ergebnisse der chemischen Extraktionsverfahren zeigten, wird Cadmium verstärkt eingebaut, wenn Zement oder die Bindemittelkombinationen Hochofenmehl/Flugasche bzw. Hochofenmehl/Gips verwendet wurde. Nickel wird fester eingebunden bei einer Beteiligung von Flug-

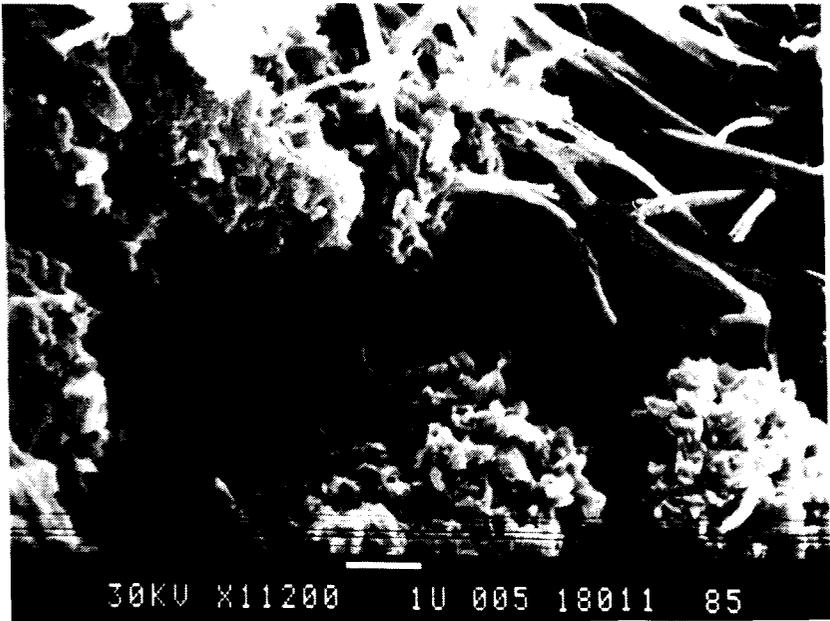


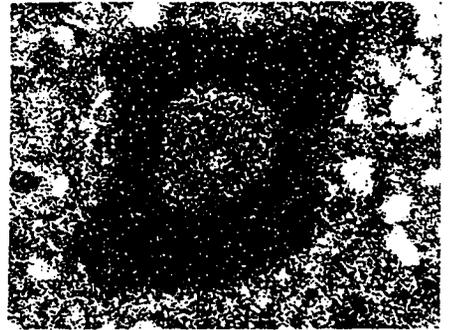
Abbildung 68: In den Mikroporenraum hineingewachsene, nadelige Calciumsilicat-hydrate (Schlick/Zement: 80/20)

asche/Gips, und Blei zeigt eine größere Stabilität der Bindung in Gemischen mit Zement, Kalkhydrat oder einer Kombination von Rotschlamm/Weißeinkalk. Für Kupfer wurden die besten Ergebnisse mit Flugasche und Flugasche/Gips sowie Hochofenmehl-Gemischen erzielt. Andere Schwermetalle wie Chrom, Zink und Mangan sind offensichtlich in den verfestigten Produkten nicht wesentlich stabiler gebunden als im unbehandelten Schlick.

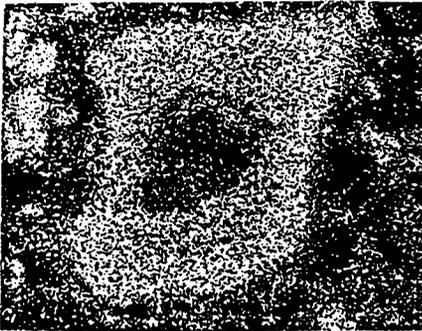
Auch die Pufferkapazität, aus der sich Rückschlüsse auf das Mobilisierungsverhalten von Schwermetallen ziehen läßt, hängt von den verwendeten Bindemitteln ab. Titrationsversuche mit Säure ergaben die besten Werte für Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat, Kreidekalk, Zement und Hochofenmehl, während bei der Zugabe von Gips eine leichte Verringerung festgestellt wurde. Keine Auswirkungen zeigten Flugasche, Ton und Traß.



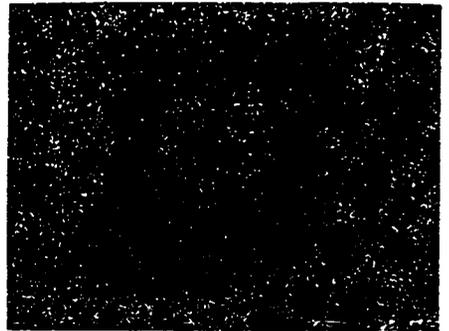
Strombild



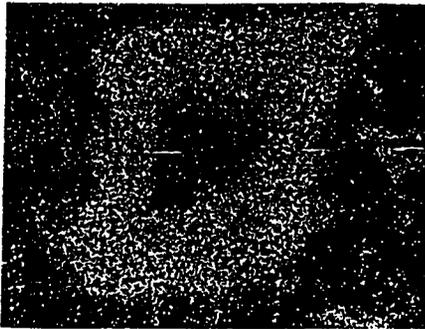
Si



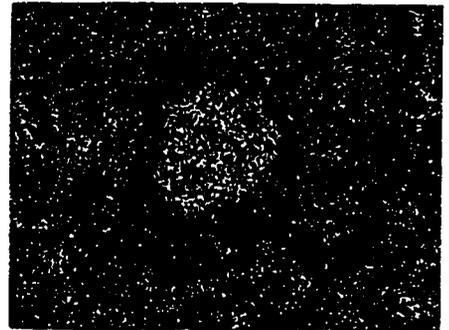
Ca



Fe



S



Pb

Abbildung 69: Elektronenstrahlmikrosondeaufnahme (Flächenscanning) eines neugebildeten Gipsaggregates, das ein bleihaltiges Mineral einschließt, mit Ca/S/Si/Fe und Pb-Verteilung. Das Si-Verteilungsbild deutet auf hohe Beteiligung von Tonmineralen und amorpher Kieselsäure in der Matrix hin (Schlick/Hochofenmehl/Gips)

Die Auslaugbarkeit der Metalle in den Verfestigungsprodukten wurde mit drei verschiedenen Auslaugtests ermittelt:

- Standardelutionstest nach dem S4-Verfahren
- Säulenelutionstest
- Rührelutionstest.

Nach dem S4-Verfahren zeigten Cadmium und Zink bei einer Reihe von Bindemittelmischungen verringerte Auslaugung. Nickel und Chrom wiesen eine signifikante Verringerung der Konzentration im Eluat auf, wenn Hochofenmehl/Gips oder Kreide/Gips zugemischt wurden. Für Blei ist die Auslaugung vermindert, wenn Gips in Kombination mit Hochofenmehl, Flugasche oder Kreide verwendet wurde. Die Freisetzung von Kupfer konnte schon durch geringe Zugaben von Flugasche/Gips und Flugasche/Heidelberger Zement verringert werden.

Die Säulenelutionsversuche mit verdünnter Säure von pH 4 unterstrichen, daß bei den Bindemittelkombinationen Hochofenmehl/Gips und Heidelberger Zement/Flugasche die Auslaugbarkeit der Schwermetalle am niedrigsten ist. Beste Ergebnisse zeigten Mischungen mit pH-Werten zwischen 8 und 9. Offensichtlich sind die guten Ergebnisse dadurch zu erklären, daß die Untersuchung an getrockneten Proben vorgenommen wurden, in denen die im Porenwasser gelösten Schwermetalle in Oxidhydraten, Carbonaten, Sulfaten und den sehr unterschiedlich zusammengesetzten Silicat- und Sulfathydraten fixiert werden. Bei höheren Ettringitgehalten war die Bindungsfestigkeit von Chrom, Blei, Kupfer und Zink deutlich verbessert. Auch in den Rührelutionsversuchen bestätigte sich, daß durch die Bindemittelkombination Hochofenmehl/Gips eine gute Schwermetallimmobilisierung stattgefunden hatte.

Bei den bauphysikalischen Untersuchungen zeigten die mit Zement verfestigten Proben die besten Druck- und Biegezugfestigkeitswerte. Die schlechtesten Ergebnisse erzielten Mischungen mit Kreide und Gips.

V. AUSBLICK

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Einblick in die natürlichen, chemischen Prozesse zu vermitteln, die das Verhalten von Schwermetallen in kontaminierten Feststoffen bestimmen. Das Verständnis der Mechanismen ist die Voraussetzung zur Entwicklung neuer Behandlungsstrategien und -methoden, mit deren Hilfe negative Auswirkungen schadstoffbelasteter Materialien auf die Umwelt vermieden werden können. Gleichzeitig bietet sich die Möglichkeit, neue realistischere Bewertungskriterien und -verfahren aufzustellen, die dazu beitragen, die herkömmlichen Praktiken der Abfalldeponierung und die gängigen Testmethoden zu überprüfen bzw. zu ersetzen.

Nach wie vor gilt die Maxime, Schadstoffe an der Quelle, d.h. am Ort ihres konzentrierten Anfalls zu eliminieren bzw. zu behandeln und ihre Ausbreitung in der Umwelt zu verhindern. Wo dies heute noch nicht möglich erscheint, muß angestrebt werden, die Schädwirkungen z.B. durch die Wahl geeigneter Ablagerungsbedingungen oder durch Zusatz immobilisierender Additive zu minimieren. Auf keinen Fall darf das Prinzip der Verdünnungsstrategie weiterverfolgt werden, wenn man bedenkt, daß dadurch bisher noch relativ unbelastete Gebiete oder Ökosysteme immer stärker kontaminiert werden. Mit relativ geringen Mengen eines Schadstoffes können so theoretisch riesige Flächen bis zum Bodengrenzwert kontaminiert werden, deren Behandlung oder Sanierung dann ein Vielfaches der Kosten betragen würde, die für eine Rückhaltung an der Schadstoffquelle aufzubringen wären.

Um die komplexen Prozesse und Mechanismen besser zu verstehen, die sich nach dem Eintrag von Schwermetallen in Ökosystemen abspielen, sind vertiefte Einblicke in Speziation und Bindungsformen der Metalle erforderlich. Die Untersuchungen sollten bereits an der Quelle, d.h. im Produktionsprozeß, am Abwasser, an der Abluft bzw. beim Verbraucher beginnen. Mit den dabei gewonnenen Erkenntnissen ließen sich effizientere Rückhaltetechniken bzw. -strategien entwickeln, und in Kenntnis der chemischen Form wären genauere Vorhersagen über das weitere Verhalten der betreffenden Schadstoffe möglich. Dazu müssen die existierenden analytischen Methoden verfeinert und neue Verfahren entwickelt werden. Insbesondere sollten die Untersuchungen vor Ort unter realen Bedingungen verstärkt werden, um potentielle Veränderungen durch Proben transport und -lagerung zu vermeiden.

Dies gilt auch für Untersuchungen nach einer Ablagerung kontaminierter Materialien. Beispielsweise ist bisher noch relativ wenig über die chemischen Formen von Schwermetallen in Sickerwässern von Hausmüll- und anderen Abfalldeponien bekannt, die sich aufgrund redoxsensibler Prozesse rasch verändern können. Diese Tatsache und der Einfluß nicht definierter organischer Verbindungen machen es so schwierig, Transportprozesse im Deponieuntergrund realistisch vorherzusagen.

Es gibt inzwischen eine Reihe von Ansätzen, solche Transportvorgänge mit Hilfe von numerischen Verfahren zu charakterisieren. In diesen Rechenmodellen sind Löslichkeitsdaten von Schwermetallverbindungen, Sorptions-/Desorptionsreaktionen und

Diffusionsvorgänge berücksichtigt. Aber obwohl sie in einigen Fällen schon erfolgreich angewendet werden konnten, sind sie auf vielen Gebieten noch sehr unzureichend und daher nur bedingt zu gebrauchen. Auch hier können nur ein erweiterter Kenntnisstand der komplexen Prozesse und neue Meßverfahren Fortschritte bringen.

In der Behandlung kontaminierter Baggerschlämme und insbesondere bei schwermetallbelasteten Böden sind noch viele Fragen offen. Erste technische Ansätze zur Abtrennung der stark belasteten feinkörnigen Fraktion bringen zwar eine erhebliche Minderung des Mengenproblems, führen aber auf der anderen Seite zu einem deutlich stärker kontaminierten Restmaterial, das unter Umständen nur nach aufwendigen Vorsorgemaßnahmen deponiert werden kann. Es müssen deshalb solche Verfahren, die zu einer Reduzierung der Schadstoffmobilität führen, weiterentwickelt und zur technischen Anwendungsreife gebracht werden. Die enormen Mengen an solchen Materialien, die in der Bundesrepublik Deutschland jährlich anfallen, erfordern nicht nur technisch durchführbare, sondern auch finanziell machbare Lösungen. Ein zweiter, gangbarer Weg ist eine Reinigung der kontaminierten Feststoffe und im günstigsten Fall ein Recycling der darin enthaltenen Schwermetalle. Auch hier sollten die in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren auf ihre technische Anwendbarkeit geprüft und eventuell neue Methoden und Anwendungsgebiete erschlossen werden. Sie wären vor allem für kleinere Mengen hochbelasteter Materialien geeignet und könnten gezielt an sanierungsbedürftigen Standorten eingesetzt werden. Dabei dürften biotechnologische Ansätze in der Zukunft eine immer bedeutendere Rolle spielen, obwohl sie gerade für Schwermetalle wegen der langen Reaktionsdauer und unbefriedigender Ausbeuten heute erst am Anfang ihrer Entwicklung stehen.

VI. LITERATUR

- Adriano, D.C., Page, A.L., Elseewi, A.A., Chang, A.C. und Staughan, I.R. (1980)
Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: A review. *J. Environ. Qual.* 9: 333-344
- Ahlf, W. (1983)
The River Elbe: behaviour of Cd and Zn during estuarine mixing. *Environ. Technol. Letts.* 4: 405-410
- Ahlf, W., Calmano, W. und Förstner, U. (1986)
The effects of sediment-bound heavy metals on algae and importance of salinity. In: Sly, P.G. (ed.) *Sediment and water interactions*, Springer Verlag New York, pp. 317-322
- Alkinson, R., Posner, A. und Quirk, J. (1967)
Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte surface. *J. Phys. Chem.* 71: 550-558
- Allen, R.O. und Steinness, E. (1979)
Contribution from long-range atmospheric transport to the heavy metal pollution of surface soils. In: *Proc. Intern. Conf. Heavy metals in the environment*, London, Sept. 1979. CEP Consultants, Edinburgh, pp. 271-274
- Allin, J.T. (1978)
Heavy metals in the environment: Sources and sinks. *Bull. Can. Soc. Environ. Biol.* 35(2): 10-17
- Anderson, G.K., Saw, C.B. und Purdue, D.P. (1985)
Effects of heavy metals on anaerobic digestion of landfill leachate. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment*, Athen, Vol. 1, pp. 592-594
- Andrae, M.O. (1986)
Chemical species in seawater and marine particulates. 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, pp. 301-335
- Anon. (1980)
Groundwater strategies. *Environ. Sci. Technol.* 14: 1030-1035
- Asami, T. (1981)
The Iche and Maruyama River basins: Soil pollution by cadmium, zinc, lead, and copper discharged from Ikuno mine. In: Kitagishi, K. und Yamane, I. (eds.) *Heavy metal pollution in soils of Japan*. Jap. Soil Sci. Soc., Tokio, pp. 227-236
- Baccini, P., Grieder, E., Stierli, R. und Goldberg, S. (1982)
The influence of natural organic matter on the adsorption properties of mineral particles in lake water. *Schweiz. Z. Hydrol.* 44(1): 99-116
- Baccini, P. und Brunner, P.H. (1985)
Behandlung und Endlagerung von Reststoffen aus Kehrlichtverbrennungsanlagen. *Gas, Wasser Abwasser* 65: 403-409
- Baccini, P. und Brunner, P.H. (1987)
Long-term implications of the land disposal of residuals from the management of municipal and industrial solid wastes. Paper presented at the 10th Annual Madison Waste Conference, Sept. 29-30, 1987, Dept. of Engineering Professional Development, University of Wisconsin, Madison
- Baccini, P. und Ryser, W. (1988)
Reaktordeponie und Endlager. Informationstag zum Swiss workshop on land disposal of solid wastes, Schlossgut Münsingen, 18. März 1988

- Balistrieri, L., Brewer, P.G. und Murray, J.W. (1981)
Scavenging residue times of trace metals and surface chemistry in sinking particles in the deep ocean. *Deep Sea Res.* 28(A): 101-121
- Balistrieri, L. und Murray, J.W. (1982)
Surface of goethite (-FeOOH) in seawater. *ACS Symp. Ser.* 93: 275-298
- Ball, R.O. et al. (1987)
Economic feasibility of a state-wide hydrometallurgical recovery facility. In: Patterson, J.W. und Passino, R. (eds.) *Metals speciation, separation and recovery*. Chelsea, Michigan. Lewis Publ. pp. 690-709
- Bamber, R.M. (1980)
Properties of fly ash as a marine sediment. *Mar. Poll. Bull.* 11: 323-326
- Batley, G.E. und Giles, M.S. (1980)
A solvent displacement technique for the separation of sediment interstitial waters. In: Baker, R.A. (ed.) *Contaminants and sediments*. Ann Arbor Sci. Publ. Bd. 2, pp. 110-117
- BASF (1986)
Mitteilung der BASF
- Battelle Washington Operations (1985)
Sediment quality criteria development workshop, Nov. 28-30, 1984, 25 p.
- Beckett, P.H.T., Davis, R.D. und Brindley, P. (1979)
The disposal of sewage sludge onto farmland: The scope of the problem of toxic elements. *Wat. Poll. Control* 78: 419-445
- Benjamin, M.M. und Leckie, J.O. (1981)
Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 79: 209-211
- Benjamin, M.M., Hayes, M.M. und Leckie, J.O. (1982)
Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and co-precipitation. *J. Water Poll. Contr. Fed.* 54: 1472-1481
- Benjamin, M.M. und Leckie, J.O. (1982)
Effects of complexation by Cl , SO_4 , and S_2O_3 on adsorption behaviour of Cd on oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 16: 162-170
- Berghahn, R., Karbe, L., Seidel, U., Burchert, S. und Zeitner, R. (1986)
Zur Ökotoxikologie fluvialen Baggerguts in Meer- und Brackwasser - Ergebnisse aus einem orientierenden Aquariexperiment. *Vom Wasser* 66: 211-224
- Berman, M. und Bartha, R. (1986)
Control of the methylation process in a mercury-polluted aquatic sediment. *Environ. Pollut. (Ser. B.)* 11: 41-53
- Bernard, P.C., van Grieken, R.E. und Eisma, D. (1986)
Classification of estuarine particles using automated electron microprobe analysis and multivariate techniques. *Environ. Sci. Technol.* 20: 467
- Berner, R.A. (1981)
A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Petrol.* 51: 359-365
- Bernhard, M. und George, S.G. (1986)
Importance of chemical species in uptake, loss, and toxicity of elements for marine organisms. 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, pp. 385-422

- Bernhardt, H. (ed.) (1984)
NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitritotriacetat. Herausgegeben von der NTA-Koordinierungsgruppe im Hauptausschuß Phosphate und Wasser der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, St. Augustin, Verlag Hans Richarz, 422 S.
- Bingham, F.T., Strong, J.E. und Sposito, G. (1983)
Influence of chloride salinity on cadmium uptake by Swiss chard. *Soil Sci.* 135: 160-165
- Bitton, G. und Freihofer, V. (1978)
Influence of extracellular polysaccharides on the toxicity of copper and cadmium toward *Klebsiella aerogenes*. *Microb. Ecol.* 4: 119-125
- Bloomfield, C., Kelso, W.J. und Pruden, G. (1976)
Reaction between metals and humified organic matter. *J. Soil Sci.* 27: 16-31
- Bosecker, K. (1982)
Mikrobielle Laugung. In: Präve, P. u.a. (Hrsg.) *Handbuch der Biotechnologie*. Akad. Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1982
- Bourg, A.C.M. (1981)
Importance of the organic fraction of sediments in controlling trace metals concentrations in aquatic environments. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment*, Heidelberg
- Bowman, R.S. und O'Connor, G.A. (1982)
Control of nickel and strontium sorption by free metal ion activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 933-936
- Brannon, J.M., Plumb, R.H. und Smith, I. (1980)
Long-term release of heavy metals from sediments. In: Baker R.A.(ed.) *Contaminants and sediments*. *Ann Arbor Sci. Publ. Ann Arbor/Mich.* Bd. 2, pp. 221-233
- Brannon, J.M. (1984)
Transformation, fixation and mobilisation of arsenic and antimony in contaminated sediments. Technical Report D-84-1. U.S. Army Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.
- Brannon, J.M., Hoepfel, R.E. und Gunnison, D. (1984)
Efficiency of capping contaminated dredged material. In: Montgomery, R.L. und Leach, J.W. (eds.) *Dredging and dredged material disposal*. American Society of Civil Engineers, New York, pp. 664-673
- Brannon, J.M., Hoepfel, R.E. und Gunnison, D. (1987)
Capping contaminated dredged material. *Marine Poll. Bull.* 18(4): 175-179
- Brauch, H.-J. und Schullerer, S. (1987)
Verhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Nitritotriacetat (NTA) bei der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser* 69: 155-164
- Breslin, V.T. und Duedall, I.W. (1983)
The behaviour of fly-ash derived arsenic in seawater. *Mar. Chem.* 13: 341-355
- Brierley, C.L. (1982)
Bakterien als Helfer im Bergbau. *Spektrum der Wissenschaft*, Okt. 1982, S. 44-54
- Brooks, R.R. et al. (1968)
Trace elements in the interstitial waters of marine sediments. *Geochimica Cosmochim. Acta* 32: 397-414
- Brümmer, G. und Herms, U. (1983)
Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils. In: Ulrich, B. und Pankrath, J. (eds.) *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*. D. Reidel Publ. Co., pp. 233-243
- Brümmer, G., Tiller, K.G., Herms, U. und Clayton, P.M. (1983)
Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma* 31: 337-54

- 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, pp. 169-192
- Brunner, P.H. und Ernst, W.R. (1986)
Alternative methods for the analysis of municipal solid waste. *Waste Management & Research* 4: 147-160
- Brynesteyn, A. und Duncan, D.W. (1971)
Microbiological leaching of sulphide concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly* 10(1): 57-63
- Brynesteyn, A. und Duncan, D.W. (1979)
Determination of acid production potential of waste materials. *Mez. Soc. AIME*, Paper A-79-29, 10 p.
- Bruynestein, A. und Hackl, R.P. (1984)
Evaluation of acid production potential of mining waste materials. *Miner. Environ.* 4: 5-8
- Bundesanstalt für Gewässerkunde (1982)
Untersuchungen zur Umlagerung von Baggergut (Schlick) im Tidegebiet der Untereibe bei Brunsbüttel. BfG-0026, 28 S.
- Burczyk, J. (1973)
The chemical composition of the cell wall of *Scenedesmus obliquus*. I. General chemical characteristics. *Folia Histochem. Cytochem.* 11: 119-134
- Burnett, D.S. und Woolum, D.S. (1983)
In situ trace element microanalysis. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* 11: 329
- Cahill, T.A. (1980)
Proton microprobes and particle-induced X-ray analytical systems. *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.* 30: 211
- Callender, E. und Bowser, C.J. (1976)
Freshwater ferromanganese deposits. In: Wolf, K.H. (ed.) *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*. Vol. 7. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, pp. 341-394
- Calmano, W. (1979)
Untersuchungen über das Verhalten von Spurenelementen an Rhein- und Main-Schwebstoffen mit Hilfe radioanalytischer Methoden. Diss. Univ. Darmstadt.
- Calmano, W., Wellershaus, S. und Förstner, U. (1982)
Dredging of contaminated sediments in the Weser estuary: Chemical forms of some heavy metals. *Environ. Technol. Letts.* 3: 199-208
- Calmano, W., Ahlf, W. und Förstner, U. (1983)
Heavy metal removal from contaminated sludges with dissolved sulfur dioxide in combination with bacterial leaching. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Heidelberg, 1983*, CEP Consultants Edinburgh, pp. 952-955
- Calmano, W. (1984)
Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus Baggerschlick - Stand der Untersuchungen, offene Fragen, Probleme der Umsetzung. *Veröff. d. Fachseminars Baggergut der Freien und Hansestadt Hamburg*, 27.2.-1.3.1984, S. 271-286
- Calmano, W., Wellershaus, S. und Liebsch, H. (1985)
The Weser estuary: A study on heavy metal behaviour and hydrographic and water quality conditions. *Veröff. Inst. Meeresforsch. Bremerh.* 20: 151-182
- Calmano, W. und Förstner, U. (1985)
Schwermetall-Bindungsformen in Küstensedimenten - Standardisierung von Extraktionsmethoden. *BMFT-FB-M 85-004*. 183 S.

- Calmano, W., Ahlf, W. und Förstner, U. (1988)
 Study of metal sorption/desorption processes on competing sediment components with a multichamber device. *Environ. Geol. Water Sci.* 11: 77-84
- Calmano, W. und Ahlf, W. (1988)
 Bakterielle Laugung von Schwermetallen aus Baggerschlamm - Optimierung des Verfahrens im Labormaßstab. *Wasser & Boden* 1: 30-32
- Calmano, W. (1988)
 Stabilization of dredged mud. In: Salomons, W. und Förstner, U. (eds.) *Environmental management of solid waste - Dredged material and mine tailings*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 80-98
- Campbell, J.A., Smith, R.D., Davis, L.E. und Smith, K.L. (1979)
 Characterization of micron-size fly ash particles by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). *Sci. Tot. Environ.* 12: 75-85
- Carignan, R., Rapin, F., und Tessier, A. (1985)
 Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 2493-2497
- Chao, L.L. (1972)
 Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36: 97-120
- Chester, R. (1965)
 Geochemical criteria for differentiating reef from non-reef facies in carbonate rocks. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists* 49: 258-276
- Chester, R. und Hughes, M.J. (1967)
 A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* 2: 249-262
- Christ, R.H., Oberholser, K., Shank, N. und Nguyen, M. (1981)
 Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environ. Sci. Technol.* 15: 1212-1217
- Christiansen, H., Öhlmann, G. und Tent, L. (1982a)
 Probleme im Zusammenhang mit dem Anfall von Baggergut im Hamburger Hafen. *Wasserwirtschaft* 72: 385-389
- Christiansen, H., Öhlmann, G. und Tent, L. (1982b)
 Teilergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm. BUP-Studie Nr. 12, FHH, BWVL, Strom- und Hafenaufbau
- Christlieb, T.H. und Weber, A. (1980)
 Die Bedeutung der Zelloberfläche für die Sorption von Blei durch eine coccale Grünalge. *Environ. Technol. Lett.* 1: 311-318
- Chubin, R.G. und Street, J.J. (1981)
 Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands. *J. Envir. Qual.* 10: 225-228
- Clayton, J.R., Sibley, T.H. und Schell, W.R. (1982)
 Effects of selected organic compounds on radionuclide adsorption to sediments in freshwater systems. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 28: 409-415
- Conzemijs, R.J., Welcomer, T.D. und Svec, H.J. (1984)
 Elemental partitioning in ash depositories and material balances for a coal burning facility by spark source mass spectrometry. *Envir. Sci. Technol.* 18: 12-18

Cooper, B.S. und Harris, R.C. (1974)

Heavy metals in organic phases of river and estuarine sediment. *Mar. Pollut. Bull.* 5: 24-26

Cottenie, A. und Kiekens, L. (1981)

Beweglichkeit von Schwermetallen in mit Schlamm angereicherten Böden. *Korrespondenz Abwasser* 4: 206-210

Cottenie, A., Velghe, G., Verloo, M. und Kiekens, L. (1982)

Biological and analytical aspects of soil pollution. Ghent, Belgium. Laboratory of Analytical and Agrochemistry, State University of Ghent

Cottenie, A. und Verloo, M. (1984)

Analytical diagnosis of soil pollution with heavy metals. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 318: 389-393

Craig, P.J. (1982)

Environmental aspects of organometallic chemistry. In: Wilkinson, G., Stone, F.G.A., Abel, E.W. (eds.) *Comprehensive organometallic chemistry*, 2(18). Pergamon Press, Oxford, pp. 979-1020

Craig, P.J. und Moreton, P.A. (1984)

The role of sulphide in the formation of dimethyl mercury in river and estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 15: 406-408

Craig, P.J. (1985)

Occurrence and pathways of organometallic compounds in the environment - general considerations. In: Craig, P.J. (ed.) *Organometallic compounds in the environment*. Longman Ltd., London

Craig, P.J. (1986)

Chemical species in industrial discharges and effluents. 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, pp. 443-464

Cronan, D.S. (1976)

Manganese nodules and other ferromanganese deposits. In: Riley, J.P. und Chester, R. (eds.) *Chemical oceanography*, Vol. 5. Academic Press, London, pp. 217-263

Damiani, V., Ferrario, A., Gavelli, G. und Thomas, R.L. (1977)

Trace metal composition and fractionation of Mn, Fe, S, P, Ba, and Si in the Bay of Quinte freshwater ferro-manganese concretions, Lake Ontario. In: Golterman, H.L. (ed.) *Interactions between sediments and freshwater*. Junk/Pudoc, Den Haag und Wageningen, pp. 83-93

Darby, D.A., Adams, D.D. und Nivens, W.T. (1986)

Early sediment changes and element mobilization in a man-made estuarine marsh. In: Sly, P.G. (ed.) *Sediments and water interactions*. Springer-Verlag New York, pp. 343-351

Davey, E.W. (1976)

Trace metals in the oceans: Problem or not? In: *Water Quality Criteria Research of the U.S. Environmental Protection Agency*. U.S. EPA-600/3-76-079. Corvallis, Or., pp. 13-22

Davies-Colley, R.J., Nelson, P.O. und Williamson, K.J. (1984)

Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.* 18: 491-499

Davis, J.A. und Leckie, J.O. (1978)

Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 2. Surface properties of amorphous iron oxihydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interf. Sci.* 67(1): 90-107

Davis, J.A., (1980)

Adsorption of natural organic matter from fresh water environments by aluminum oxide. In: Baker, R.A. (ed.) *Contaminants and sediments*. Ann Arbor Sci. Publ., Vol. 2, pp. 279-304

- Davis, J.A. und Leckie, J.O. (1980)
Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *J. Colloid Interf. Sci.* 74: 32-43
- Davison, R.L., Natusch, D.F.S., Wallace, J.R. und Evans, C.A. jr (1974)
Trace elements in fly ash - dependence of concentration on particle size. *Envir. Sci. Technol.* 8: 1107-1113
- Dean, R.B. und Suess, M.J. (1985)
The risk to health of chemicals in sewage sludge applied to land. *Waste Management & Research* 3: 251-278
- de Groot, A.J., Allersma, E. und van Driel, W. (1973)
Zware metalen in fluviatiele en mariene ecosystemen. Symp. Waterloopkunde in Dienst van Industrie en Milieu, Mai 1973, Publ.No. 110 N, Sekt. 5, 27 S.
- de Groot, G.J., Wijkstra, J., Hoede, D. und van der Sloot, H.A. (1987)
Leaching characteristics of hazardous elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and the liquid/solid ratio. Netherlands Energy Research Foundation (ECN), 1755 ZG Petten, ECN-87-089, 24 p.
- Dehnad, F., Salecker, M. und Eberle, S.H. (1984)
Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen von Oberflächengewässern durch NTA. In: Bernhardt, H. (ed.) Die aquatische Umweltverträglichkeit von NTA. Studie der Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh, S. 306-384
- de Kreuk, J.F. (1986)
Microbiological decontamination of excavated soil. In: Assink, J.W. and van den Brink, W.J. (eds.) Contaminated soil. Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, pp. 669-678
- Deurer, R., Förstner, U. und Schmoll, G. (1978)
Selective chemical extraction of carbonate-associated trace metals in recent lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 425-427
- DEV - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung (1987)
Abschnitt S4 - Bestimmung der Eluierbarkeit im Wasser. 18. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim
- Dickson, W. (1980)
Properties of acidified waters. In: Drablos, D. und Tollan, A. (eds.) Ecological impact of acid precipitation. Proc. Int. Conf., Sandefjord, Norwegen. 11.-14.3.1980, pp. 75-83
- Dossis, P. und Warren, L.J. (1980)
Distribution of heavy metals between the minerals and organic debris in a contaminated marine sediment. In: Baker, R.A. (ed.) Contaminants and sediments. Vol. 1. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. pp.119-138
- Duchart, P. et al. (1973)
Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 18: 605-610
- Dugan, P.R. und Apel, W.A. (1978)
Microbiological desulfurization of coal. In: Murr, L.E., Torma, A.E., Brierley, J.A. (eds.) Application of bacterial leaching and related microbiological phenomena. Academic Press, New York, pp. 223-250
- Duinker, J.C., Nolting, R.F. und Michel, D. (1982)
Effects of salinity, pH, and redox conditions on the behaviour of Cd, Zn, Ni, and Mn in the Scheldt estuary. *Thalassia Jugoslavica* 18: 191-202

- Duranceau, P.E. (1987)
USEPA's new leaching test: The toxicity characteristic leaching procedure (TCLP). Pres. at the 10th Annual Madison Waste Conference, Sept. 29-30, 1987, Dept. of Engineering Professional Development, University of Wisconsin-Madison, pp. 547-560
- Dutka, B.J. und Bitton, G. (1986)
Toxicity testing using microorganisms. CRC Press, Boca Raton
- Ehrig, H.-J. (1983)
Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Management & Research* 1: 53-68
- Elderfield, H. (1981)
Metal organic associations in interstitial waters of Narragansett Bay sediments. *Am. J. Sci.* 281: 1184-1196
- Elliot, H.A. und Huang, C.P. (1979)
The adsorption characteristics of Cu(II) in the presence of chelating agents. *J. Colloid Interf. Sci.* 70: 29-45
- Emerson, S. und Widmer, G. (1978)
Early diagenesis in anaerobic lake sediment: Thermodynamic and kinetic factors controlling formation of iron phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 1307-1316
- Emerson, R., Jahnke, R. und Heggie, D. (1984)
Sediment/water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.* 42: 709-730
- Emmerich, W.E., Lund, L.J., Page, A.L. und Chang, A.C. (1982)
Solid phase forms of heavy metals in sewage-sludge-treated soil. *J. Environ. Qual.* 11: 178
- Engler, R.M., Brannon, J.M. und Rose, J. (1974)
A practical selective extraction procedure for sediment characterization. 168th Meeting Amer. Chem. Soc., Atlantic City, New York, 17 p.
- Engler, R.M., Brannon, J.M., Rose, J. und Bigham, G. (1976)
A practical extraction procedure for sediment characterization. In: Yen, T.F. (ed.) *Chemistry of marine sediments*. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., pp. 163-171
- Engler, R.M. (1980)
Prediction of pollution potential through geochemical and biological procedures: Development of regulatory guidelines and criteria for the discharge of dredged fill material. In: Baker R.A.(ed.) *Contaminants and sediments*. Ann Arbor Sci. Publ., Vol. 1, pp. 143-169
- Farrington, J.W., und Westall, J. (1986)
Organic chemical pollutants in the oceans and groundwater: A review of fundamental chemical properties and biogeochemistry. In: Kullenberg G. (ed.) *The role of the oceans as a waste disposal option*. D. Reidel Publ. Co. Dordrecht, pp. 361-425
- Florence, T.M. und Batley, G.E. (1980)
Chemical speciation in natural waters. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 9: 219-296
- Florence, T.M. (1982)
The speciation of trace elements in water. *Talanta* 29: 345-364
- Förstner, U. und Patchineelam, S.R. (1976)
Bindung und Mobilisation von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten. *Chemiker Zeitung* 100: 49-57
- Förstner, U. und Patchineelam, S.R. (1980)
Chemical associations of heavy metals in polluted sediments from the lower Rhine River. In: Kavanaugh, M.C. und Leckie, J.O. (eds.) *Particulates in water*. Amer. Chem. Soc., Ads. Chem. Ser. 189: 177-193
- Förstner, U. und Calmano, W. (1982)
Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. *Vom Wasser* 59: 83-92

Förstner, U. (1983)

Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316: 604-611

Förstner, U. und Salomons, W. (1983)

Trace element speciation in surface waters: Interactions with particulate matter. In: Leppard, G.G. (ed.) Trace element speciation in surface waters and its ecological implications. NATO Conf. Ser. I: 6. Plenum Publ. Co., New York, pp. 245-263

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Schumann, C. und Sellhorn, C. (1983)

Einfluß von Nitritotriessigsäure auf die Sorption von Schwermetallen an definierten Feststoffphasen (Calcit, Illit, Montmorillonit, Algenzellwände) *Vom Wasser* 61: 155-168

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. und Sellhorn C. (1984a)

Schwermetall/Feststoff-Wechselwirkungen in Ästuargewässern: Sorptionsexperimente mit organischen Partikeln. *Vom Wasser* 63: 141-156

Förstner, U. et al. (1984b)

Einflußnahme von NTA auf die Wechselwirkungen im Gewässer mit Sedimenten, Schwebstoffen und dem Untergrund (Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung). In: Bernhardt, H. (ed.) NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitritotriacetat. Herausgegeben von der NTA-Koordinierungsgruppe im Hauptausschuß Phosphate und Wasser der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. St. Augustin, Verlag Hans Richarz, S. 181-208

Förstner, U. (1984)

Effects of salinity on the metal sorption onto organic particulate matter. In: *The role of organic matter in the wadden sea*. Proc. 4th Int. Wadden Sea Symp., Texel/Netherlands, 1983. Neth. Inst. Sea Res. Publ. Ser. No. 10: 195-209

Förstner, U. und Calmano, W. (1984)

Untersuchungen über die Remobilisierung von Schadstoffen in entwässerten Flußsedimenten nach Ablagerung in Mono-Deponien. Unveröff. Abschlußbericht erstellt im Auftrag des Landes Baden-Württemberg

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Schumann, C. und Sellhorn, C. (1985a)

Wechselwirkung zwischen gelösten und festen Metallspezies bei der Infiltration und Untergrundpassage. *DVGW Schriftenreihe Wasser* 45: 105-129

Förstner, U., Calmano, W. und Schoer, J. (1985b)

Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen - aktuelle Fragen der Gewässergüte-Praxis an die Sedimentforschung. *Vom Wasser* 64: 1-16

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. und Lohse, J. (1985c)

Untersuchungen zum Verhalten von Hamburger Baggerschlick beim Einbringen in eine Deponie im Küstenvorfeld (1.Orientierende Laborexperimente). Bericht für Amt Strom- und Hafenbau, Hamburg, 62 S.

Förstner, U. (1985)

Chemical forms and reactivities of metals in sediments. In: Leschber, R., Davis, R.D. und L'Hermite, P. (eds.) *Chemical methods for assessing bioavailable metals in sludges and soils*. Elsevier Applied Science Publ. London, pp. 1-31

Förstner, U. (1986a)

Alternativen der Baggergutbeseitigung aus dem Hamburger Hafen. Akademie für Raumforschung und Landesplanung, Hannover. Arbeitsmaterial Nr. 118, S. 38-52

- Förstner, U. (1986b)
 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 1986. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, pp. 465-491
- Förstner, U., Kersten, M. und Calmano, W. (1987a)
 Austausch von Schwermetallen an der Grenzfläche Wasser/Sediment in Gewässern und Baggergutdeponien. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 15(3): 221-242
- Förstner, U., Ackermann, F., Alberti, J., Calmano, W., Frimmel, F., Kornatzki, K.H., Leschber, R., Roßknecht, H., Schleichert, U. und Tent, L. (1987b)
 Qualitätskriterien für Gewässersedimente - Allgemeine Problematik und internationaler Stand der Diskussion. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* 20: 54-59
- Förstner, U., Khorasani, R., Calmano, W. und Gottschalk, F. (1988)
 Behandlung von Baggergut zur Festlegung von Schadstoffen - Entwicklung von chemischen, mineralogischen und biologischen Testverfahren zur Bewertung der Stabilisierungsmaßnahmen. BMFT-Abschlussbericht, FKZ 1430337 9 30751-3/68 8324 BMFT
- Förstner, U. (1988)
 Geochemische Vorgänge in Abfalldeponien. *Die Geowissenschaften* 6 (10): 302-306
- Forster, C.F. (1983)
 Activated sludge surfaces and their interactions with heavy metals. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Heidelberg, Vol. 1*, pp. 487-490
- Francingues, N.R. (1985)
 Identification of promising concepts for treatment of contaminated sediments. In: Patin, T.R. (ed.) Management of bottom sediments containing toxic substances. *Proc. of the 10th U.S./Japan Experts Meeting*, 30-31. Oct. 1984 Kyoto, Japan, pp. 162-185
- Francis, K.J. und Dodge, C.J. (1987)
 Anaerobic microbial dissolution of toxic metals from energy residues. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, New Orleans, Sept. 1987*, pp. 427-429
- Frimmel, F.H. (1981)
 Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe. III. Modellentwicklung und Gewässerbezug. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 14: 7-10
- Fristoe, B.R. und Nelson, P.O. (1983)
 Equilibrium chemical modeling of heavy metals in activated sludge. *Water Res.* 17: 771-778
- Gamble, D.S. (1986)
 Interactions between natural organic polymers and metals in soil and freshwater systems: Equilibria. 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, pp. 217-236
- Gambrell, R.P., Khalid, R.A., Verloo, M.G. und Patrick, Jr. W.H. (1977)
 Transformations of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxidation reduction potential and pH. II. Materials and methods/results and discussion. U.S. Army Corps of Engineers, Vicksburg, Miss., DMRP D-77-4, 309 p.
- Gambrell, R.P., Khalid, R.A. und Patrick, Jr. W.H. (1980)
 Chemical availability of mercury, lead, and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions. *Amer.Chem. Soc.* 14(4): 431-436
- Garcia-Miragaya, J. und Page, A.L. (1976)
 Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 658-663

- Gascho, G.J. und Stevenson, F.J. (1968)
An improved method for extracting organic matter from soil. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 32: 117
- Geisweid, H.J. und Urbach, W. (1983)
Sorption of cadmium by the green microalgae *Chlorella vulgaris*, *Ankistrodesmus braunii* and *Eremosphaera viridis*. *Z. Pflanzenphysiol.* 109: 127-141
- Gerth, J., Schimming, C.G. und Brümmer, G. (1981)
Einfluß der Chloro-Komplexierung auf Löslichkeit und Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium. *Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges.* 30: 19-30
- Gerth, J. und Brümmer, G. (1983)
Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit (-FeOOH). *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316: 616-620
- Gibbs, R.J. (1973)
Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science* 180: 71
- Göhren, H. (1982)
Probleme der Baggertgutunterbringung des Hamburger Hafens. *Z. f. Kulturtechnik u. Flurbereinigung* 23: 95-104
- Göhren, H., Tamminga, P.G. und Duchrow, H. (1986)
Baggertgutablagerung im Küstenmeer. *Schiff & Hafen/Kommandobrücke*, Heft 9, S. 71-73
- Grahame, D.C. (1947)
The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* 41: 441-501
- Grandjean, P. und Neilson, T. (1979)
Toxicology of organolead compounds. *Residue Rev.:* 97-143
- Greiner, B., Barghoorn, M., Dobberstein, J., Eder, G., Fuchs, J. und Gössele, P. (1983)
Chemisch-physikalische Analyse von Hausmüll. Bericht 7/83 des Umweltbundesamtes, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 161 S.
- Gröngörft, A., Maaß, B. und Miehlich, G. (1984)
Grundwassergefährdung durch Hafenschlickspülfelder - Methodische Ansätze und erste Ergebnisse. *Veröff. d. Fachseminars Baggertgut der Freien und Hansestadt Hamburg*, 27.2.-1.3.1984, S. 89-110
- Groth, P. (1971)
Untersuchungen über einige Spurenelemente in Seen. *Arch. Hydrobiol.* 68: 305-357
- Gupta, S.K. und Chen, K.Y. (1975)
Partitioning of trace metals in selective chemical fractions on nearshore sediments. *Environ. Letts.* 10: 129-158
- Guy, R.D. und Chakrabarti, C.L. (1975)
Distribution of metal ion between soluble and particulate forms. *Proc. Intern. Conf. Heavy metals in the environment*, Toronto, D-29
- Hämmerli-Wirth, H. (1987)
Die Behandlung und Ablagerung von Kehrrichtschlacken und Filteraschen. *Phoenix International* Nr. 6, 11-17
- Häni, H. und Gupta, S. (1980)
Ein Vergleich verschiedener methodischer Ansätze zur Bestimmung mobiler Schwermetallfraktionen im Boden. *Landwirtsch. Forsch. Sonderheft* 37: 267-274
- Häni, H. und Gupta, S. (1983)
Second report on the standardized Cd-pot experiment. *EEC Concerted Action (COST 68). WP5 (83) 2:* 1-20

Häni, H. und Klötzli, F. (1984)

Schwermetalle in Klärschlamm und Müllkompost. In: Merian, E. (ed.) *Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*. Verlag Chemie, Weinheim, S. 153-162

Häni, H. und Gupta, S. (1985)

Reasons to use neutral salt solutions to assess the metal impact on plants and soils. In: Leschber, R., Davis, R.D. und L'Hermite, P. (eds.) *Chemical methods for assessing bioavailable metals in sludges and soils*. Elsevier, London, New York, pp. 42-48

Hagenmaier, H. et al. (1987)

Copper-catalyzed dechlorination/hydrogenation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and other chlorinated aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 21: 1085-1088

Hahne, H.C.H. und Kroontje, W. (1973)

Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutants: Mercury(II), cadmium(II), zinc(II), and lead(II). *J. Envir. Qual.* 2: 44-50

Ham, R.K., Anderson, M.A., Stegmann, R. und Stanforth, R. (1980)

Die Entwicklung eines Auslaugtests für Industrieabfälle. *Müll und Abfall* 7: 212-220

Hansen, L.D. und Fisher, G.L. (1980)

Elemental distribution in coal fly ash particles. *Environ. Sci. Technol.* 14: 1111-1117

Hart, B.T. und Davies, S.H.R. (1977)

A new dialysis/ion exchange technique for determining the forms of trace metals in water. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 28: 105-112

Hart, B.T. (1981)

Trace metal complexing capacity of natural waters: A review. *Environ. Technol. Lett.* 2: 95-110

Hart, B.T. (1982)

Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: A review. In: Sly, P.G. (ed.) *Sediment/freshwater interaction*. *Hydrobiologia* 91: 299-313

Hayes, K.F. (1987)

Equilibrium, spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface. Dissertation, Stanford University, CA, 260 p.

Hem, J.D. (1972)

Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater. *Water Res.* 8: 661-679.

Henry, W.M. und Knapp, K.T. (1980)

Compound forms of fossil fuel fly ash emissions. *Environ. Sci. Technol.* 14: 450-456

Herms, U. und Brümmer, G. (1978)

Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH-Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand. *Mitt. Deutsche Bodenkdl. Ges.* 27: 23-34

Herms, U. und Brümmer, G. (1979)

Einfluß der Redoxbedingungen auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und in Sedimenten. *Mitt. Deutsche Bodenkdl. Ges.* 29: 533-544

Herms, U. und Brümmer, G. (1980)

Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. *Landwirtschaftl. Forschung* 33: 408-423

Herms, U. und Tent, L. (1982)

Schwermetallgehalte im Hafenschlick sowie in landwirtschaftlich genutzten Hafenschlick-Spülfeldern im Raum Hamburg. *Geol. Jb.* F12: 3-11

- Herms, U. (1982)
 Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand. Dissertation, Universität Kiel
- Herms, U. und Brümmer, G. (1984)
 Einflußgrößen der Schwermetall-Löslichkeit und -Bindung in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 147: 400-427
- Hillgardt, R. (1986)
 Zum Einsatz von Hydrozyklonen für die mechanische Aufbereitung organikhaltiger Baggerschlämme. Diss. TU Hamburg-Harburg, 235 S.
- Hines, M.E. et al. (1984)
 Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire. Mar. Chem. 15: 173-187
- Hirst, D.M. und Nicholls, G.D. (1958)
 Techniques in sedimentary geochemistry. 1. Separation of the detrital and non-detrital fractions of limestones. J. Sediment. Petrol. 28: 461-468
- Hirst, D.M. (1962)
 The geochemistry of modern marine sediments from the Gulf of Paria. I. The relationship between the mineralogy and the distribution of the minor elements. Geochim. Cosmochim. Acta 26: 309-334
- Hoffmann, M.R., Faust, B.C., Panda, F.A., Koo, H.H. und Tsuchiya, H.M. (1981)
 Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis. Appl. Envir. Microbiol. 42: 259-271
- Holmes, C.E., Slade, E.A. u. McLerran, C.J. (1974)
 Migration and redistribution of zinc and cadmium in marine estuarine systems. Environ. Sci. Technol. 8: 255-259
- Holmgren, G.S. (1967)
 A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 31: 210-211
- Honeyman, B.D. (1984)
 Metal and metalloid adsorption at the oxide/water interface in systems containing mixtures of adsorbents. Ph.D. thesis, Stanford University, Stanford, California
- Honeyman, B.D. und Santschi, P.H. (1988)
 Metals in aquatic systems - Predicting their scavenging residence times from laboratory data remains a challenge. Environ. Sci. Technol., 22 (8): 862-871
- Horowitz, A.J. und Eldrick, K.A. (in press)
 Surface area and its interrelation with grain size, geochemical phase, and sediment/trace element chemistry. Appl. Geochem., in press
- Huang, C.P. und Bowers, A.R. (1980)
 The effect of complex formation on the removal of heavy metals from water and waste water. Proc. Nat. Conf. Environ. Engineer ASCE, New York, pp. 240-248
- Hünert, R. (1986)
 Entwicklung von Verfahren zur Beurteilung des Deponieverhaltens. Dissertation Universität Paderborn, 1986
- Hulett, L.D. und Weinberger, A.J. (1980a)
 Some etching studies of the microstructure and composition of large aluminosilicate particles in fly ash from coal-burning power plants. Environ. Sci. Technol. 14: 965-970
- Hulett, L.D., Weinberger, A.J., Northcutt, K.J. und Ferguson, M. (1980b)
 Chemical species in fly ash from coal-burning power plants. Science 210: 1356-1358

- Hulett, L.D., Weinberger, A.J., Ferguson, M., Northcutt, K.J. and Lyon, W.S. (1981)
Trace element and phase relations in fly ash. EPRI Report EA-1822
- Hunt, C.D. und Smith, D.L. (1983)
Remobilisation of metals from polluted marine sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40**: 132-142
- Hunter, K.A. und Liss, P.S. (1979)
The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters. *Nature* **282**: 823-825
- Hunter, K.A. (1983)
On the estuarine mixing of dissolved substances in relation to colloid stability and surface properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**: 467-473
- International Atomic Energy Agency (1972)
Mercury contamination in man and his environment. Vienna, IAEA
- Jackson, M.L. (1958)
Soil chemical analysis. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 498 p.
- James, R.O. und Healy, T.W. (1972)
Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **40**: 65-81
- James, R.O. und Parks, G. (1982)
Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. *Surf. Coll. Sci.* **12**: 119-216
- Jaworski, J.F., Baldi, F., Bernhard, M., Brinckman, F.E., Hecht, H.P., Kloke, A., Legovic, T., McKenzie, J.M., Nriagu, J.O. Page, A.L., Sauerbeck, D.R. und Wasserman, K.J. (1984)
Routes of exposure to humans and bioavailability. In: Nriagu, J.O. (ed.) *Changing metal cycles and human health*, Dahlem Konferenzen, Berlin, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, pp. 375-388
- Jeffery, J.J. und Uren, N.C. ((1983)
Copper and zinc species in the soil solution and the effects of soil pH. *Aust. J. Soil Res.* **21**: 479-488
- Jenkins, R.L., Scheybeler, B.J., Smith, M.L., Baird, R., Lo, M.P. und Haug, R.T. (1981)
Metals removal and recovery from municipal sludge. *Journal Wat. Poll. Contr. Fed.* **53**(1): 25-31
- Jenne, E.A. (1976)
Trace element sorption by sediments and soils - sites and processes. In: Chappell, W. und Peterson, K. (eds.) *Symposium on Molybdenum*. Marcel Dekker, New York. Bd. 2, pp. 425-553
- Jenne, E.A., Kennedy, V.C., Burchard, J.M. und Ball, J.W. (1980)
Sediment collection and processing for selective extraction and for total trace element analysis. In: Baker, R.A. (ed.) *Contaminants and sediments*, Vol. 2, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., pp. 169-191
- Jenne, E.A. et al. (1986)
Chemical species in freshwater and terrestrial systems. 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, pp. 121-147
- Jonasson, I.R. (1977)
Geochemistry of sediment/water interactions of metals including observations on availability. In: Shear, H. and Watson, A.E.P. (eds.) *The fluvial transport of sediment-associated nutrients and contaminants*. IJC/PLARG, Windsor/Ont. pp 255-271
- Jones, B.F. und Bowser, C.J. (1978)
The mineralogy and related chemistry of lake sediments. In: Lerman, A. (ed.) *Lakes - chemistry, geology, physics*. Springer Verlag, New York, pp. 179-235

Jost, W. (1960)

Diffusion in solids, liquids and gases. 3rd Ed. Academic Press New York, 558 p.

JRB Associates, McLean/Virginia (1984)

Background and review document on the development of sediment criteria. Sept. 30, 1984, EPA Contract No. 68-O1-6388. 32 p.

Jouanneau, J.M. (1982)

Matières en suspension et oligo-éléments métalliques dans le système estuarien Girondin: Comportement et flux. Thèse de Doctorat d'Etat et Sciences, l'Université de Bordeaux

Kane, P.F. (1986)

Surface characterization techniques applied to environmental problems. 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, pp. 643-665

Karickhoff, S.W. (1981)

Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10: 833-846

Kausch, H. und Förstner, U. (1986)

Gutachterliche Stellungnahme zum Effekt des Schlickeggens in der Tideelbe. Teil 1: Sauerstoffzehrung/-Ökologie; Teil 2: Geochemie/Freisetzung von Schadstoffen. Angefertigt im Auftrag von Strom- und Hafenaufbau, Hamburg

Keeley, J.W. und Engler, R.M. (1974)

Discussion of regulatory criteria for ocean disposal of dredged materials: Elutriate test rationale and implication guidelines. U.S. Army Corps of Engineers, Vicksburg, Miss., DMRP D-74-14, 13 p.

Keller, L. und Bucher, P.H. (1983)

Waste-related cadmium cycle in Switzerland. *Ecotoxicology Environ. Safety* 7: 141-150

Kent, D.B., Tripathi, V.S., Ball, N.B. und Leckie, J.O. (1986)

Surface-complexation modeling of radionuclide adsorption in sub-surface environments. Technical Report No. 294, Dep. Civil Engineering, Stanford University, 110 p.

Kerdijk, H.N. (1981)

Groundwater pollution by heavy metals and pesticides from a dredge spoil dump. In: van Fuyvenboden, W., Glasbergen, P. und van Lelyveld, H. (eds.) Quality of groundwater. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, pp. 279-286

Kersten, M., Förstner, U., Calmano, W. und Ahlf, W. (1985a)

Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen - umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung. *Vom Wasser* 65: 22-35

Kersten, M., Förstner, U. und Kerner, M. (1985b)

Effect of tidal action on mineral/water reactions and chemical forms of metals in a sediment core from the Elbe River estuary. *Amer. Chemical Society, Chicago-Meeting, Sept. 1985. Div. Environ. Chemistry* 26: 414-417

Kersten, M. und Förstner, U. (1986)

Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. IAWPRC/NERC Spec. Conf. Estuarine and coastal pollution: Detection, research and control. Plymouth, 16.-19. Juni 1985. *Water Sci. Technol.* 18: 121-130

Kersten, M. und Förstner, U. (in press)

Speciation of trace elements in sediments. In: Batley, G. (ed.) Trace element speciation: Analytical methods and problems. CRC Press, Cleveland, Ohio

- Keyser, T.R., Natusch, D.F.S., Evans, C.A.jr. und Linton, R.W. (1978)
Characterizing the surfaces of environmental particles. *Environ. Sci. Technol.* 12: 768-773
- Khalafalla, S.E. und Pahlman, J.E. (1981)
Selective extraction of metals from Pacific sea nodules with dissolved sulfur dioxide. *Journal of Metals* 35: 37-42
- Khalid, R.A. et al. (1978)
Effect of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals, phosphorus, and nitrogen in an estuarine sediment. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 6: 21-35
- Kiekens, L. und Cottenie, A. (1985)
Principles of investigations on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: Leschber, R., Davis, R.D. und L'Hermite, P. (eds.) *Chemical methods for assessing bioavailable metals in sludges and soils.* Elsevier Applied Science Publ., London - New York, pp. 49-66
- Kiff, R.J. und Brown, S. (1981)
The development of an oxidative acid hydrolysis process for sewage sludge detoxification. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Amsterdam*, pp. 159-162
- Kiff, R.J., Cheung, Y.H. und Brown, S. (1983)
Heavy metal removal from sewage sludges - factors governing detoxification process efficiency. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Heidelberg*, pp. 401-404
- Kinniburgh, D.G. und Jackson, M.L. (1978)
Adsorption of mercury(II) by iron hydrous oxide gel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 45-47
- Kistler, R.C., Widmer, F. und Brunner, H.P. (1987)
Behaviour of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* 21: 704-708
- Kitano, Y., Sakata, M. und Matsumoto, M. (1980)
Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 1279
- Klein, D.H. et al. (1975)
Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Envir. Sci. Technol.* 10: 973-979
- Klock, P.R., Czamanske, G.K., Foose, M. und Pesek, J. (1986)
Selective chemical dissolution of sulfides: An evaluation of six methods applicable to assaying sulfide-bound nickel. *Chem. Geol.* 54: 157
- Kobayashi, J. (1971)
Relation between the "Itai-Itai" disease and the pollution of river water by cadmium from a mine. *Proc. 5th Intern. Conf. Advanced water pollution research. San Francisco and Hawaii, Vol. I-25*, pp. 1-7
- Köster, W. und Merkel, D. (1983)
Beziehungen zwischen den Gehalten an Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in Böden und Pflanzen bei Anwendung unterschiedlicher Bodenuntersuchungsmethoden. *Landwirtsch. Forsch. Sonderheft* 39: 245-254
- Kuntze, H., Herms, U. und Pluquet, E. (1984)
Bodentechnologische Maßnahmen zur Sanierung schwermetallbelasteter Spülfelder. *Veröff. d. Fachseminars Baggergut der Freien und Hansestadt Hamburg, 27.2.-1.3.1984, S. 287-307*
- Lahmeyer Int. und Battelle Inst. e.V. (1987)
Studie über die Umlagerung von Sedimenten in Wasserstraßen - Phase A. Auf Veranlassung der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser), Oktober 1987

- Lake, D.L., Kirk, P.W.W. und Lester, J.N. (1985)**
The effects of anaerobic digestion on heavy metal distribution in sewage sludge. *Water. Pollut. Contr. (G.B.)* 84: 549-558
- Leckie, J.O. und Nelson, M.B. (1975)**
Role of natural heterogenous sulfide systems in controlling the concentration and distribution of heavy metals. 2nd Int. Symp. on Environmental Biogeochemistry, Ontario, Canada
- Leckie, J.O., Benjamin, M., Hayes, K., Kaufman, G. und Altman, S. (1980)**
Adsorption/co-precipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Final Report, EPRI RP-910. Electric Power Res. Inst. Palo Alto, Calif. 94303
- Leckie, J.O. (1986)**
Adsorption and transformation of trace element species at sediment/water interfaces. 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, pp. 237-254
- Lee, F.Y. und Kittrick, J.A. (1984)**
Elements associated with the cadmium phase in a harbour sediment as determined with the electron beam microprobe. *J. Environ. Qual.* 13: 337
- Lee, G.F. (1975)**
Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment. In: Krenkel, P.A. (ed.) Heavy metals in the aquatic environment. Pergamon Press, Oxford, pp. 137-147
- Lee, G.F., Engler, R.M. und Mahloch, J.L. (1976)**
Land application of waste materials from dredging, construction, and demolition processes. Office, Chief of Engineers, U.S. Army, Misc. Paper D-76-5, 42 p.
- Legret, M., Demare, D. und Marchandise, P. (1983)**
Speciation of heavy metals in sewage sludges. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Heidelberg, Vol. 1*, pp. 350-353
- Le Riche, H.H. und Weir, A.H. (1963)**
A method of studying trace elements in soil fractions. *J. Soil Sci.* 14: 225
- Leschber, R., Davis, R.D. und L'Hermite, P. (1985)**
Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils. Elsevier Applied Science Publ., London - New York
- Lichtensteiger, T. und Brunner, P.H. (1988)**
Transformation of sewage sludge in landfills. (*Schriftl. Mitt.*)
- Lichtfuß, R. (1977)**
Schwermetalle in den Sedimenten schleswig-holsteinischer Fließgewässer - Untersuchungen zu Gesamtgehalten und Bindungsformen. Dissertation Universität Kiel, 133 S.
- Lin, M., Premuzic, E.T. und Kukacka, L.E. (1987)**
Detoxification of residual brine sludges derived from geothermal power plants. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, New Orleans, Sept. 1987*, pp. 448-450
- Lindberg, S., Harris, R.C. (1974)**
Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. *Environ. Sci. Technol.* 8: 459-462
- Lindberg, S.E., Andren, A.W., Raridon, R.J. und Fulkerson, W. (1975)**
Mass balance of trace elements in Walker Branch Watershed: Relation to coal-fired steam plants. *Envir. Health Persp.* 12: 9-18

- Lindberg, S.E., Harris, R.C., Turner, R.R., Shriner, D.S. und Huff, D.D. (1979)
Mechanisms and rates of atmospheric deposition of selected trace elements and sulfate to a deciduous forest watershed. ORNL/TM-6674, Oak Ridge, Tennessee, 514 p.
- Lindsay, W.L. und Norvell, W.A. (1978)
Development of DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, Cu. Soil Sci. Soc. Amer. J. 42: 421-428
- Linton, R.W., Loh, A., Natusch, D.F.S., Evans, C.A.jr. und Williams, P. (1976)
Surface predominance of trace elements in airborne particles. Science 191: 852-854
- Linton, R.W., Williams, P., Evans, C.A.jr. und Natusch, D.F.S. (1977)
Determination of the surface predominance of toxic elements in airborne particles by ion microprobe mass spectrometry and Auger electron spectrometry. Anal. Chem. 49: 1514-1521
- Lion, L.W., Altmann, R.S. und 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
- Loeb, G.I. und Neihoff, R.A. (1977)
Adsorption of an organic film at the platinum-seawater interface. J. Mar. Res. 35: 283-295
- Long, E.R. und Chapman, P.M. (1986)
A sediment quality triad: Measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. Mar. Pollut. Bull. 16: 405-409
- Loos, E. und Meindl, D. (1982)
Composition of the cell wall of *Chlorella fusca*. Planta 156: 270-273
- Loring, D.H. (1979)
Geochemistry of zinc, copper, and lead in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. Can. J. Earth Sci. 15: 757-772
- Lu, C.S.J. und Chen, K.Y. (1977)
Migration of trace metals in interfaces of seawater and polluted surficial sediments. Environ. Sci. Technol. 11: 174-182
- Malo, B.A. (1977)
Partial extraction of metals from aquatic sediments. Environ. Sci. Technol. 11: 277-282
- Marquenic, J.M. und Tent, L. (1988)
Environmental impact of contaminants mobilized from sediment upon disposal. In: Salomons, W. et al. (eds.) Pollution of the North Sea: An assessment. Springer-Verlag Berlin
- Marschner, H., Römhild, V., Horst, W.J. und Martin, P. (1986)
Root-induced changes in the rhizosphere: Importance for the mineral nutrition of plants. Z. Pflanzen-ernähr. Bodenk. 149: 441-456
- Mattigod, S.V. und Page, A.L. (1983)
Assessment of metal pollution in soils. In: Thornton, I. (ed.) Applied environmental geochemistry. Academic Press, London, pp. 355-394
- Mayer, R. (1981)
Natürliche und anthropogene Komponenten des Schwermetallhaushalts von Waldökosystemen. Göttinger Bodenkdl. Ber. 70: 1-292
- McBride, M.B. und Blasiak, J.J. (1979)
Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 866-870
- McBride, M.B. und Bouldin, D.R. (1984)
Long term reactions of copper(II) in a contaminated calcareous soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 56-59

- Mackenzie, F.T. und Wollast, R. (1977)
Thermodynamic and kinetic controls of global chemical cycles of the elements. In: Stumm, W. (ed.)
Global chemical cycles and their alterations by man. Dahlem Konferenzen, Physical and Chemical Sciences Report 2, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 45-59
- McKenzie, R.M. (1980)
The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* **18**: 61-73
- McKnight, D.M. und Morel, F.M.M. (1979)
Release of weak and strong copper complexing agents by algae. *Limnol. Oceanogr.* **24**: 62-71
- McLaren, R.G., Williams, J.G. und Swift, R.S. (1983)
The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentration. *Geoderma* **31**: 97-106
- Millward, G.E. und Moore, R.M. (1982)
The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydrate in model estuarine solution. *Water Res.* **16**: 981-985
- Morrison, R., Stearns, R. und Chen, K.Y. (1980)
Effects of upland disposal of dredged material on groundwater quality. Technical Report EL-80-8. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss. 39180
- Morton, R.W. (1980)
Capping procedures as an alternative technique to isolate contaminated dredged material in the marine environment. Hearing House of Representatives, Dumping Dredged Spoil, 96th Congress U.S.G.P.O., Ser. 96-43, Washington D.C., pp. 623-652
- Motschi, H. (1987)
Aspects of the molecular structure in surface complexes; spectroscopic investigations. In: Stumm, W. (ed.) Aquatic surface chemistry - Chemical Processes at the particle-water interface. John Wiley & Sons, New York, pp. 111-126
- Müller, G. (1979)
Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971. *Umschau* **79**: 778-783
- Müller, G. und Riethmayer, S. (1982)
Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen Entsorgung Schwermetall-belasteter Baggerschlämme. *Chemiker Ztg.* **106**(7/8): 289-292
- Myerson, A. und Kline, P. (1983)
The adsorption of *Thiobacillus ferrooxidans* on solid particles. *Biotechnology and Bioengineering* **25**: 1669-1676
- Nelson, P.O., Chung, A.K. und Hudson, M.C. (1981)
Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. *J. Water Poll. Contr. Fed.* **53**: 1323-1333
- Nielsen, R. (1978)
Report on Cadmium/Swedish environment board. Zit. in: ENV/178/79-EN: Energy from municipal waste 1980/81. Summary Report der EG
- Nissenbaum, A. und Swaine, D.J. (1976)
Organic matter/metal interactions in recent sediments. The role of humic substances. *Geochimica Cosmochim. Acta* **40**: 809-816
- Norrish, K., Rosser, H. und Warren, L.J. (1986)
A geochemical study of the forms of metals present in sediments from Spencer Gulf, South Australia. *Appl. Geochem.* **1**: 117

- Nürnberg, H.W. (1983)
Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltametric procedures. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**: 557-565
- Nürnberg, H.W., Valenta, P. und Nguyen, V.D. (1983)
The wet deposition of heavy metals from the atmosphere in the Federal Republic of Germany. In: *Proc. Intern. Conf. Heavy metals in the environment, Heidelberg*. CEP Consultants, Edinburgh, pp. 115-123
- Oakley, S.M., Nelson, P.O. und Williamson, K.J. (1981)
Model of trace metal partitioning on marine sediment. *Environ. Sci. Technol.* **15**: 474-480
- Oliver, B.G. und Carey, J.H. (1976)
Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Research* **10**: 1077-1081
- Olson, G.J. (1986)
Microbial intervention in trace element-containing industrial process streams and waste products. 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, pp. 493-512
- Page, A.L., Elseewi, A.A. und Straughan, I.R. (1979)
Elemental emissions and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impact. *Residue Review* **71**: 83-120
- Patchineelam, S.R. (1975)
Untersuchungen über die Hauptbindungsarten und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in fluvialen Sedimenten. Dissertation Universität Heidelberg, 136 S.
- Patchineelam, S.R. (1978)
Coprecipitation of heavy metals with calcium carbonate: An example from the polluted Elbe river. *Chem. Erde* **37**: 221-225
- Peddicord, R. (1984)
Scientific defensible development and implementation of sediment quality criteria. Internes Dokument für U.S. Environmental Protection Agency, Office of Criteria and Standards.
- Petruzzelli, G., Guidi, G. und Lubrano, L. (1983)
Changes of chemical forms of heavy metals in soil after sewage sludge application. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Heidelberg*, Vol. 1, pp. 475-478
- Petruzzelli, G., Lubrano, L. und Cervelli, S. (1986)
Effects of heavy metals in fly ash applied to different soils. In: *Transactions XIII. Congress of the International Society of Soil Science, Hamburg, Aug. 1986, Bd.II*, pp. 427-428
- Perel'man, A.I. (1967)
Geochemistry of epigenesis. Plenum Press, New York, 266 S.
- Pfeiffer, G., Förstner, U. und Stoffers, P. (1982)
Speciation of reducible metal components in pelagic sediments by chemical extraction. *Seckenbergiana Marit.* **14**: 23-38
- Pickering, W.F. (1986)
Metal ion speciation - soils and sediments (a review). *Ore Geol. Rev.* **1**: 83
- Popova, T.P. (1961)
Coprecipitation of some microconstituents from natural waters with calcium carbonate. *Geochemistry* **12**: 1256-1261
- Prause, B. et al. (1985)
The remobilization of Pb and Cd from contaminated dredge spoil after dumping in the marine environment. *Environ. Technol. Letts.* **6**: 261-266

- Presley, B.J. et al. (1972)
Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochimica Cosmochim. Acta* 36: 1073-1090
- Quann, R.J., Neville, M., Janghorbani, M., Mims, C.A. und Sarofim (1982)
Mineral matter and trace element vaporization in a laboratory pulverized coal combustion system. *Envir. Sci. Technol.* 16: 776-781
- Rapin, F. und Förstner, U. (1983)
On the selectivity of various extractants used in sequential leaching techniques for particulate metal speciation. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Vol. 2, Heidelberg, 1074-1077*
- Rashid, M.A. (1971)
Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals. *Soil Sci.* 111: 298-305
- Rashid, M.A. (1974)
Adsorption of metals on sedimentary and peat humus acids. *Chem. Geol.* 13: 115-123
- Recke, M. und Förstner, U. (1986)
Effect of oxidation on the mobility of toxic metals in dredged sludges. *Proc. Conf. Chemicals in the environment. Lissabon, Portugal*
- Rendell, P.S., Batley, G.E. und Cameron, A.J. (1980)
Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.* 14: 314-318
- Reuther, R., Wright, R.F. und Förstner, U. (1981)
Distribution and chemical forms of heavy metals in sediment cores from two Norwegian lakes affected by acid rain. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Amsterdam, 14-18.9.1981, pp. 318-321*
- Reuther, R. (1988)
The occurrence and speciation of arsenic in the aquatic environment. *Swedish Environmental Research Group (SERG), S-665 00 Kil/Pryksta, Kil 1986-11-20, 48 p.*
- Robins, J.M., Lyle, M. und Heath, G.R. (1984)
A sequential extraction procedure for partitioning elements among coexisting phases in marine sediments. Report 84-3, College of Oceanography, Oregon State University, Corvallis.
- Rose, A.W., Hawkes, A.E. und Webb, J.S. (1979)
Geochemistry in mineral exploration. Academic Press, London, 657 S.
- Rulkens, W.H., Assink, J.W. und van Gemert, W.J.T. (1985)
On-site processing of contaminated soil. In: Smith, M.A. (ed.) *Contaminated land - reclamation and treatment.* Plenum Press, New York, London
- Sahm, H., Brunner, M. und Schoberth, S.M. (1986)
Anaerobic degradation of halogenated aromatic compounds. *Microbial Ecology* 12: 147-153
- Sakaguchi, T., Tsuji, T., Nakajima, A. und Horikoshi, T. (1979)
Accumulation of cadmium by green microalgae. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 8: 207-215
- Salomons, W. (1980)
Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries. *Environ. Technol. Lett.* 1: 356-365
- Salomons, W. und Förstner, U. (1980)
Trace metals in polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.* 1: 506-517
- Salomons, W. und Mook, W.G. (1980)
Trace metal concentrations in estuarine sediments: Mobilization, mixing or precipitation. *Neth. J. Sea Res.* 11: 199-209

- Salomons, W. u. van Pagee, J.A. (1981)
Prediction of NTA levels in river systems and their effects on metal concentration. Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Amsterdam, pp. 694-697
- Salomons, W., van Driel, W., Kerdijk, H. und Boxma, R. (1982)
Help! Holland is plated by the Rhine (environmental problems associated with contaminated sediments). In: Effects of waste disposal on groundwater and surface water. Proc. Exeter Symp., Juli 1982. LAHS-Publ. No. 139, pp. 255-269
- Salomons, W. (1983)
Trace metal cycling in a polluted lake (Ijsselmeer, the Netherlands). Delft Hydraulics Laboratory Report S 357/BEC, Contract No. 199-7-1-ENV N
- Salomons, W. und Förstner, U. (1984)
Metals in the hydrocycle. Springer Verlag, Berlin, 349 S.
- Salomons, W. (1985)
Sediments and water quality. Environ. Technol. Letts. 6: 315-326
- Salomons, W. und Baccini, P. (1986)
Chemical species and metal transport in lakes. 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, pp. 193-216
- Salomons, W., de Rooij, N.M., Kerdijk, H. und Bril, J. (1987)
Sediments as a source for contaminants? In: Thomas, R.L., Evans, R., Hamilton, A., Munawar, M., Reynoldson, T. und Sadar, H. (eds.) Ecological effects of in-situ sediment contaminants. Proc. Workshop Aberystwyth/Wales, 1984. Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, pp. 13-30
- Sanders, J.G. und Windom, H.L. (1980)
The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. Estuarine Coastal Mar. Sci. 10: 555-567
- Santschi, P.H. (1985)
The MERL mesocosm approach for studying sediment-water interactions and ecotoxicology. Environ. Technol. Lett. 6: 335-350
- Sauerbeck, D. (1982)
Welche Schwermetallgehalte in Pflanzen dürfen nicht überschritten werden, um Wachstumsbeeinträchtigungen zu vermeiden? Landwirtschaftl. Forschung 39: 108-129
- Sauerbeck, D. und Rietz, E. (1983)
Soil-chemical evaluation of different extractants for heavy metal in soils. Report EUR 8022(CA 99:193726), Commission of the European Communities, Brüssel
- Sauerbeck, D. und Styperek, P. (1985)
Evaluation of chemical methods for assessing the Cd and Zn availability from different soils and sources. In: Leschber, R., Davis, R.D. und L'Hermite, P. (eds.) Chemical methods for assessing bioavailable metals in sludges and soils. Elsevier Applied Science Publ., London - New York, pp. 49-66
- Sauerbeck, D. (1985)
Funktionen, Güte und Belastbarkeit des Bodens aus agritektur-chemischer Sicht. Verlag W. Kohlhammer GmbH Stuttgart und Mainz, 259 S.
- Schäfer, W. (1980)
Probleme der Metallgewinnung aus Industrierückständen. Geomikrobiologie und Rohstoffsicherung, Expertengespräch 24./25. Nov. 1980, KFA Jülich, S. 175-185
- Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R. und Wolf, P.U. (1976)
Ligand properties of surface silanol groups. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . J. Colloid Interf. Sci. 55: 469-475

- Schlegel, H.G. (1981)
Allgemeine Mikrobiologie. 5. überarb. u. erw. Auflage, Stuttgart
- Schönborn, W. und Hartmann, H. (1979)
Entfernung von Schwermetallen aus Klärschlämmen durch bakterielle Laugung. GWF-Wasser/Abwasser 120(7): 329-335
- Schoer, J. (1985)
Iron-oxo-hydroxides and their significance to the behaviour of heavy metals in estuaries. Environ. Tech. Lett., 6: 189-202
- Schoer, J. und Förstner, U. (1987)
Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallhaltiger Feststoffe. Vom Wasser 69: 23-32
- Schulz-Baldes, M., Rehm, E. und Farke, H. (1983)
Field experiments on the fate of lead and chromium in an intertidal benthic mesocosm, the Bremerhaven caisson. Mar. Biol. 74
- Schwertmann, U. (1964)
Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd. 105: 194-202
- Schwertmann, U., Fischer, W.R. und Fechter, H. (1982)
Spurenelemente in Pedosequenzen. I. Zwei Braunerde-Podsol-Sequenzen aus Tonschieferschutt. II. Zwei Pararendzina-Pseudogley-Sequenzen aus Löß. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 145: 161-180, 180-196
- Selenka, F. (1986)
Typische Industriestandorte und ihre Altlastenprobleme. In: Jessberger, H.L. (ed.) Altlasten und kontaminierte Standorte: Erkundung und Sanierung. Seminar an der Ruhr-Universität Bochum, 2. April 1986, S. 37-38
- Sholkovitz, E.R. (1976)
Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 40: 831-845
- Sholkovitz, E.R. (1978)
The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co, and Cd during estuarine mixing. Earth Planet Sci. Lett. 41: 77-86
- Sholkovitz, E.R., Boyle, E.A. und Price, N.B. (1978)
The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. Earth Planet Sci. Lett. 40: 130-136
- Sholkovitz, E.R. und Copland, D. (1981)
The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co, and humic acids in a river water. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 181-189
- Sigg, L. (1987)
Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes. In: Stumm, W. (ed.) Aquatic surface chemistry - Chemical Processes at the particle-water interface. John Wiley & Sons, New York, pp. 319-349
- Sims, J.L. und Patrick, W.H. (1978)
The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 258-262
- Singer, P.C. und Stumm, W. (1970)
Acidic mine drainage: The rate-determining step. Science 167: 1121-1123

- Smith, R.M. und Martell, A.E. (1976)
Critical stability constants, 4: Inorganic complexes. Plenum Press, New York
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. und Smith, R.M. (1978)
Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA-600/2-78-054
- Span, D. und Gaillard, J.F. (1986)
An investigation of a procedure for determining carbonate bound trace metals. Chem. Geol. 56: 135
- Sposito, G. (1981)
The thermodynamics of soil solution. Clarendon Press, London
- Stanforth, R., Ham, R.K., Anderson, M.A. und Stegmann, R. (1979)
Development of a synthetic municipal leachate. J. Wat. Poll. Contr. Fed. 51(7): 1965-1975
- Stary, J., Havlik, B., Kratzer, K., Prasilova, J. und Manusova, J. (1983)
Cumulation of zinc, cadmium, and mercury on the alga *Scenedesmus obliquus*. Acta Hydrochim. et Hydrobiol. 11: 401-409
- Stegmann, R. und Krause, D. (1986)
Untersuchungen zur Gasbildung aus Hafenschlick. Interner Bericht im Auftrag der Freien und Hansestadt Hamburg, Amt Strom- und Hafenanbau, 106 S.
- Steinness, E. (1986)
Heavy metal pollution of natural surface soils from long-range atmospheric transport. In: Transactions XIII. Congress of the International Society of Soil Science, Hamburg, Aug. 1986, Bd. II, pp. 504-505
- Sterritt, R.M. und Lester, J.N. (1983)
Soluble, adsorbed and cell bound forms of heavy metals in the activated sludge process. Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Heidelberg, Vol. 1, pp. 491-494
- Stover, R.C., Sommers, L.E. und Silveira, D.J. (1976)
Evaluation of metals in wastewater sludge. J. Wat. Pollut. Control Fed. 48: 2165
- Stumm, W., Kummert, R. und Sigg, L. (1980)
A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. Croatica Chem. Acta 53: 291-312
- Stumm, W. und Morgan, J.J. (1981)
Aquatic chemistry. Wiley Interscience. John Wiley & Sons, New York
- Suzuki, M., Yamada, T. und Miyazaki, T. (1979)
Sorption and accumulation of cadmium in the sediment of the Tama River. Water Res. 13: 57-63
- Tada, F. und Suzuki, S. (1982)
Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers. Water Res. 16: 1489-1494
- Tauber, C. (1987)
Einzeluntersuchungen zum Einfluß heutiger Kraftwerkstechnik auf die Entstehung von Flugaschen und deren Umweltbeeinflussung insbesondere durch Spurenelemente. Dissertation Technische Universität Hamburg-Harburg, 462 S.
- Temple, K.L. und Colmer, A.R. (1951)
The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. J. Bacteriol. 62: 605-611
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. und Bisson, M. (1979)
Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51: 844-851
- Theis, T.L. und Wirth, J.L. (1977)
Sorption behaviour of trace metals on fly ash in aqueous systems. Environ. Sci. Technol. 11: 1097-1100
- Tipping, E. (1981)
The adsorption of aquatic humic substances by iron hydroxides. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 191-199

- Tiller, K.G., Gerth, J. und Brümmer, G. (1984)
The relative affinities of Cd, Ni, and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma* 34: 17-36
- Torma, A.E. und Bosecker, K. (1982)
Bacterial leaching. *Progress in Industrial Microbiology* 16: 77-118
- Turner, R.R. (1981)
Oxidation state of arsenic in coal ash leachate. *Environ. Sci. Technol.* 15: 1062-1066
- Turner, R.R., Lowry, P., Levin, M., Lindberg, S.E. und Tamura, T. (1982)
Leachability and aqueous speciation of selected trace constituents of coal fly ash. EPRI Report EA-2588, Sept. 1982
- Ulrich, B., Mayer, R. und Khanna, P.K. (1979)
Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. Sauerländer Verlag, Frankfurt/M
- U.S. Environmental Protection Agency/Corps of Engineers (1977)
Ecological evaluation of proposed discharge of dredged material into ocean waters. U.S. Army Waterways Experiment Station, Vicksburg/Miss.
- U.S. EPA/WDOE (1984)
Interim decision criteria for disposal of dredged material at the Four-Mile Rock open-water disposal site. EPA-Region X and Washington Dept. of Ecology
- van Cutsem, P. und Gillet, C. (1981)
A thermodynamic study of $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ion exchange in the *Nitella flexilis* cell wall. *Plant and Soil* 62: 367-375
- van den Berg, C.M.G., Wong, D.T.S. und Chau, Y.K. (1979)
Measurement of complexing materials excreted by algae and their ability to ameliorate copper toxicity. *J. Fish Res. Board Can.* 36: 901-905
- van der Sloot, H.A. und Wijkstra, J. (1984)
Short and long term effects in the leaching of trace elements from stabilized waste products. Proc. 5th Int. Ocean Disposal Symposium, Corvallis, Oregon (U.S.A.), 10.-14 Sept. 1984
- van der Sloot, H.A., Piepers, O. und Kok, A. (1984)
A standard leaching test for combustion residues. Studiegroep Ontwikkeling Standaard Uitlogtesten Verbrandingsresiduen, Petten, Niederlande, BEOP-25. Englische Übersetzung durch Shell Laboratorium, Amsterdam
- van der Sloot, H.A., Wijkstra, J., Duinker, J.C. und Nolting, R.F. (1985a)
Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te, and W in the Scheldt and Rhine estuaries and the Southern Bight. *Est. Coast. Shelf Sci.* 21: 533-655
- van der Sloot, H.A., Wijkstra, J., van Stigt, C.A. und Hoede, D. (1985b)
Leaching of trace elements from coal ash and coal-ash products. In: Duedall, I.W., Kester, D.R., Park, P.K. und Ketchum, B.H. (eds.) *Wastes in the ocean. Vol. 4: Energy wastes in the ocean* John Wiley & Sons, Inc., New York
- van der Sloot, H.A., de Groot, G.J. und Wijkstra, J. (1987)
Leaching characteristics of construction materials and stabilization products containing waste materials. 4th Int. Hazardous Waste Symposium on Environmental Aspects of Stabilization/Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes, Atlanta (U.S.A.), May 1987.

- van der Sloot, H.A. und de Groot, G.J. (1988)
 Mobility of trace elements derived from combustion residues and products containing these residues in soil and groundwater Report for the period 1.7.1986 to 31.12.1987, Comission of the European Communities, Directorate-General for Science, Research and Development XII/E-6, Contract Nr. EN3F-0032(NL)
- Volkov, J.J. und Fomina, L.S. (1974)
 Influence of organic material and processes of sulfide formation on distribution of some trace elements in deepwater sediments of Black Sea. In: Degens, D.A. (ed.) The Black Sea geology, chemistry and biology. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 20: 456-476
- Wadge, A. und Hutton, M. (1985)
 Composition and characteristics of selected trace elements in fly ash from coal-fired power plants and a refuse incinerator in the U.K. Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Athen, pp. 562-563
- Wadge, A. und Hutton, M. (1987)
 The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration. Environmental Pollution 48: 85-99
- Werther, J., Dreuscher, H. und Hilligardt, R. (1984)
 Aufstromklassierung und maschinelle Entwässerung des Hamburger Hafenschlicks. Veröff. d. Fachseminars Baggergut der Freien und Hansestadt Hamburg, 27.2.-1.3.1984, S. 183-202
- Wiedemann, H.U. (1982)
 Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden. Umweltbundesamt, Berichte 1/82, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Wilber, W.G. und Hunter, J.V. (1979)
 The impact of urbanization on distribution of heavy metals in bottom sediments of the Saddle River. Water Resour. Bull. 15: 790-800
- Wiles, C.C. (1987)
 A review of solidification/stabilization technology. J. Hazardous Materials 14: 5-21
- Windom, H.L., Wallace, G., Smith, R., Dudek, N., Maeda, M., Dulmage, R. und Storti, F. (1983)
 Behaviour of copper in southeastern United States estuaries. Mar. Chem. 12: 183-193
- Wollast, R., Billen, G. und McKenzie, F.T. (1975)
 In: Mc Intyre, A.R., und Mills, C.F. (eds.) Ecological toxicology research. Plenum Publ. Co., New York, pp. 145-166
- Wozniak, D. und Huang, Y.C. (1982)
 Variables affecting metal removal from sludge. Journal Wat. Poll. Contr. Fed. 54(12): 1574-1580
- Yates, D.E., Levine, S. und Healy, T.E. (1974)
 Site binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 70: 1807-1818