

**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6323

**Zur In-situ-Dekontamination  
schwermetallkontaminierter Böden mit Kohlensäure  
und integrierter Schwermetallrückgewinnung mittels  
Ionenaustauscher**

Carolin Kley

Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren (PSA)

Von der Fakultät für Chemieingenieurwesen der  
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
Juli 1999

**Zur In-situ-Dekontamination  
schwermetallkontaminierter Böden mit Kohlensäure und  
integrierter Metallrückgewinnung mittels Ionenaustauscher**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

der Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität  
Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule) genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Ing. Carolin Kley**

aus Bruchsal

Referent: PD Dr.-Ing. W.H. Höll / Prof. Dr. F.-H. Frimmel

Korreferent: Prof. Dr. U. Förstner

Tag des Kolloquiums: 21. April 1999

## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahrenskonzept zur In-situ-Dekontamination schwermetallkontaminierter Böden entwickelt und untersucht. Die Strategie des Verfahrens besteht in der Anwendung von Kohlensäure als Elutionsmittel, das eine Auswaschung der Schwermetalle ohne vollständige Zerstörung der Bodenmatrix erlaubt. In einem zweiten Schritt des Verfahrens erfolgt die Reinigung des schwermetallkontaminierten Eluates mit Hilfe von geeigneten Ionenaustauschern sowie Aktivtonerde.

Die Untersuchungen wurden in zwei Versuchsständen unterschiedlicher Größe durchgeführt. In verschiedene real kontaminierte Bodenkompimente wurde Leitungswasser, das bei einem Partialdruck von 6 bzw. 2,6 bar mit CO<sub>2</sub> gesättigt wurde, über eine Beregnung unter Druck oder über ein Lanze direkt in den Boden eingebracht. Nach Durchsatz von 200 bis 800 Porenvolumina Kohlensäure wurden in den Bodenlösungen pH-Werte zwischen 4,6 und 6,4 erreicht. Die insgesamt vorhandene Schwermetallmenge an Cd, Zn, Cu, Ni und Tl ließ sich dadurch um 10 bis 50 % vermindern. Das meist immobile Pb und As wurden zu maximal 3 % eluiert. Diese eluierten Mengen entsprachen mit wenigen Ausnahmen 60 bis 100 % der mobilisierbaren Anteile. Dies sind im Wesentlichen die leicht löslichen, austauschbaren und carbonatisch gebundenen Metalle, die über eine sequentielle Extraktion abgeschätzt werden können.

Grundlage einer mathematischen Simulation der Schwermetallelution bzw. des Stofftransports in einem wassergesättigten Porensystem bildete die Konvektions-Dispersion-Gleichung. Wechselwirkungen zwischen Lösung und Festphase wurden in einem summarischen Ansatz als kinetisch bestimmte Quasi-Sorption betrachtet. Auf Basis von Gleichgewichtsversuchen wurden Desorptionsgeschwindigkeiten und Langmuir-Parameter ermittelt. Unter Annahme eines einzigen Typs von Adsorptionsplätzen ergab die Modellierung der Eluatkonzentrationen in vielen Fällen ein zufriedenstellendes Resultat. Nur in einem Extremfall führte die Annahme zwei verschiedener Typen von Adsorptionsplätzen zu einer wesentlichen Verbesserung der Simulation.

## Abstract

### **About the Heavy Metal Removal (in site) from Soil by Carbon Acid and integrated Recycling of Metals by Ion Exchange Resins**

A concept of a remediation process (in-situ) for heavy metal contaminated soils was developed and examined. The strategy of the process is to use carbon acid as eluting agent which allows to elute heavy metals without completely destroying the structure of soil. In a second step of the process the heavy metals are removed from the water by a suitable ion exchanger or activated alumina.

Investigations were carried out using two installations of different size. Natural water saturated with CO<sub>2</sub> under pressure of 6 or 2.6 bar respectively was sprinkled on the soil under pressure or pressed into the soil by means of a lance. After a throughput of 200 to 800 pore volumina of carbon acid in the soil solution pH-values of 4.6 to 6.4 were reached. The total amount of Cd, Zn, Cu, Ni and Tl could be diminished by 10 to 50 %. Pb and As could be eluted by 3 % at the maximum. These amounts correspond with few exceptions to 60 to 100 % of the mobilizable metals, which can be estimated by sequential extraction.

The basis for a mathematical simulation of heavy metal elution in water saturated porous systems is the differential mass balance for convective and dispersive transport. All interactions between solid and liquid phase were considered together as a pseudo sorption process, which is controlled by kinetics. Desorption rates and Langmuir parameters were derived from equilibrium experiments. Under the assumption of one type of adsorption sites the modelling of metal concentrations yielded satisfactory results. Only in one extreme case the assumption of two different adsorption sites lead to a fundamental improvement of simulation.

## Zusammenfassung

Die Sanierung schwermetallkontaminierter Böden erfolgt in den bisher vorgeschlagenen Verfahren meist unter einschneidender Veränderung der Bodenmatrix durch Auskoffern oder Einsatz starker Reagenzien. Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung und Untersuchung eines Verfahrens zum In-situ-Einsatz unter Beachtung einer schonenden Reinigung schwermetallkontaminierter Böden.

Die Strategie des in dieser Arbeit vorgeschlagenen Verfahrens besteht in der Anwendung eines Elutionsmittels, das eine Auswaschung der Schwermetalle ohne vollständige Zerstörung der Bodenmatrix erlaubt. Als Elutionsmittel findet  $\text{CO}_2$ -gesättigtes Wasser Verwendung, das auf Grund der relativ geringen Säurestärke der Kohlensäure zur Erreichung dieses Zieles geeignet erscheint. Durch die Absenkung des pH-Wertes in der Bodenlösung nach Eintrag der Kohlensäure erfolgt eine Auswaschung der Schwermetalle. Dabei wird die Löslichkeit der Metalle neben der Bildung zweiwertiger Ionen durch die Bildung von Carbonato- und Hydrogencarbonatkomplexen erhöht. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Elutionsmitteln ergibt sich nach Beendigung der Bodenbehandlung auf Grund des schnellen Entweichens des  $\text{CO}_2$ , so dass mittelfristig keine weitere Mobilisierung der restlichen Schwermetalle wie im Falle mancher Komplexbildner zu erwarten ist.

Als zweiter Schritt im Verfahrenskonzept erfolgt die Reinigung des aus dem Boden austretenden schwermetallkontaminierten Eluates mit Hilfe von geeigneten Ionenaustauschern sowie Aktivtonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Als letztendliches Ziel steht die Kreislaufführung des Elutionsmittels nach erneuter Sättigung mit  $\text{CO}_2$  zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit und der Umweltverträglichkeit des Verfahrens.

Der vorgeschlagene Verfahrensansatz wurde in zwei Labor- bzw. Technikumsanlagen unterschiedlichen Maßstabes an drei verschiedenen real kontaminierten Böden untersucht. In der Laboranlage wurden luftgetrocknete Bodenschüttungen (1,5 kg) mit bei 2 bzw. 6 bar  $\text{CO}_2$ -Partialdruck gesättigtem Wasser beregnet, wobei das gesamte Bodensystem unter dem selben Druck stand, um ein sofortiges Ausgasen des  $\text{CO}_2$  zu verhindern. Das Ziel bei der Planung eines Langzeitversuches hingegen lag im Einsatz einer praxisnahen Methode. Die Behandlung des Bodens erfolgte dabei im ungesättigten Zustand unter Einbringung des bei einer  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 2,6 bar gesättigten Elutionsmittels über eine Lanze direkt in das Bodenkompartment (120 kg).

Die Beurteilung und Beschreibung der Dekontaminationsleistung erfolgte mit Hilfe der Betrachtung der Schwermetalle in ihren verschiedenen Bindungsformen sowie weiterer Bodenparameter.

Die experimentellen Ergebnisse der Elution mit Kohlensäure sowie der Schwermetallentfernung aus dem Eluat lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Gegenüber dem Gleichgewichts-Boden-pH-Wert verschiedener real kontaminierter Böden konnte eine Absenkung des pH-Wertes in der Bodenlösung um 1 bis 2 Einheiten auf Werte zwischen 4,6 und 6,4 erreicht werden.
- Bei Beaufschlagung der Böden mit bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 6 bar gesättigtem Wasser konnten nach Durchsatz von 80 bis 300 Bettvolumina bzw. 150 bis 800 Porenvolumina die Gesamtbeladung an Zn, Cd, Cu, Ni und Tl um 10 bis 50 % reduziert werden. Das meist immobile Pb sowie As konnten maximal mit 3 % ausgewaschen werden. Diese eluierten Mengen entsprachen mit wenigen Ausnahmen 60 bis 100 % der mobilisierbaren Anteile, welche aus den Beladungen der ersten drei Fraktionen der hier durchgeführten sequentiellen Extraktion bestehen.
- Im durchgeführten Langzeitversuch unter geringerer  $\text{CO}_2$ -Sättigung konnten nach Durchsatz von 104 Bettvolumina bzw. 221 Porenvolumina 10 bzw. 23 % der Gesamtbeladung an Zn und Cd ausgewaschen werden, was ca. 30 % der mobilisierbaren Anteile entsprach.
- Mit Hilfe eines schwermetallselektiven Kationenaustauscher konnte in den meisten Fällen eine ausreichende Reinigung der Eluate erreicht werden, so dass eine Einleitung in Oberflächengewässer oder eine Kreislaufführung in der Sanierungsanlage möglich ist. Durch Einsatz von Aktivtonerde konnte das meist als Arsenat ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) oder Arsenit ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ )

vorliegende As aus dem Eluat nur mäßig entfernt werden. Dabei muss jedoch das Redoxmilieu des Systems berücksichtigt und gegebenenfalls eine Voroxidation der Sorptionsstufe vorgeschaltet werden.

Durch eine Elution mit Kohlensäure können somit vor allem die als gut bis mäßig mobilisierbar einzustufenden Anteile einer Schwermetallkontamination ausgewaschen werden. Dies sind im Wesentlichen die leicht löslichen, austauschbaren und carbonatisch gebundenen Anteile, die über eine sequentielle Extraktion abgeschätzt werden können.

Zweck weiterer Untersuchungen war die Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung von Schwermetallen zwischen Festphase und CO<sub>2</sub>-gesättigter Lösung. Aus den erzielten Ergebnissen wurden Quasi-Sorptionsisothermen nach Langmuir aufgestellt, die die Desorption von Schwermetallen, die Auflösung von Festphasen, Komplexierungs- und Redoxvorgänge in ihrer Gesamtheit beschreiben. Die Desorptionskinetik wurde mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben.

Um eine Möglichkeit zur Abschätzung der Elutionsleistung des Verfahrens zu erhalten, wurde ein Versuch unternommen, die Vorgänge bei der Elution der Schwermetalle mathematisch zu beschreiben. Grundlage des theoretischen Ansatzes bildete die über eine Massenbilanz in einem Elementarvolumen aufgestellte Konvektions-Dispersion-Gleichung für ein wassergesättigtes Porensystem. Der ebenfalls berücksichtigten Sorption von Schwermetallen an Festphasen wurde eine kinetische Hemmung zugeordnet. Die Berechnungen wurden mit Hilfe eines numerischen Simulationsmodelles durchgeführt. Auf Basis der mittels der Versuche zur Gleichgewichtseinstellung erhaltenen Desorptionsgeschwindigkeiten und Langmuir-Isothermen, unter Annahme eines einzigen Typs von Adsorptionsplätzen, ergab die Modellierung der Eluatkonzentrationen in vielen Fällen ein zufriedenstellendes Resultat.

In unbefriedigend beschriebenen Fällen konnte eine bessere Beschreibung der Eluatkonzentrationen erreicht werden, falls zwei verschiedene Typen von Adsorptionsplätzen angenommen wurden. Dabei wurde einem kleinen Anteil der Beladung, der in der Größenordnung des austauschbaren Anteils der sequentiellen Extraktion lag, eine schnellere Desorption zugeordnet, so dass hohe Konzentrationen in der Lösung zu Elutionsbeginn besser wiedergegeben werden konnten. Auf Grund der Unsicherheiten und des erheblichen Mehraufwandes beim Aufstellen der Sorptionsparameter bleibt jedoch fraglich, ob die Annahme einer Two-site-Isotherme wirklich zu einer Verbesserung der Berechnung führt oder ob nicht eine Abschätzung mit Hilfe einer Einfach-Isotherme gerechtfertigt bleibt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1 Allgemeine Problemstellung .....	1
1.2 Sanierungsverfahren .....	1
1.3 Spezifische Aufgabenstellung.....	2
<b>2 STAND DES WISSENS.....</b>	<b>3</b>
2.1 Schwermetalle im Boden .....	3
2.1.1 Bindungsformen .....	3
2.1.2 Abschätzung der Bindungsformen .....	7
2.1.3 Mobilität und Löslichkeit .....	9
2.1.4 Vorkommende Schwermetalle .....	14
2.2 Sanierungsverfahren .....	20
2.3 Rechtliche Rahmenbedingungen .....	21
<b>3 THEORETISCHE BESCHREIBUNG DER ELUTION.....</b>	<b>23</b>
3.1 Bestehende Modellansätze .....	23
3.2 Grundlagen der Sorption .....	24
3.2.1 Sorptionsgleichgewicht .....	24
3.2.2 Kinetik der Sorption .....	24
3.3 Grundlagen des hydrodynamischen Stofftransports .....	25
3.3.1 Grundwasserströmung.....	25
3.3.2 Transportphänomene .....	26
3.3.3 Grundgleichung des Stofftransports .....	28
3.4 Wechselwirkungen zwischen Lösung und Festphase.....	29
3.4.1 Sorption .....	29
3.4.2 Lösungs- / Fällungsprozesse und weitere chemische Reaktionen .....	30
3.5 Numerische Lösung der gekoppelten Gleichungen.....	30
3.6 Numerische Lösung der Transportgleichung .....	31
<b>4 VERFAHRENSBESCHREIBUNG .....</b>	<b>34</b>
4.1 Verfahrenskonzept.....	34
4.2 Chemische Grundlagen .....	34
4.3 Technische Durchführung.....	36
4.3.1 Versuche im Labormaßstab.....	36
4.3.2 Versuch im Technikumsmaßstab .....	38
<b>5 EXPERIMENTELLER TEIL - MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>40</b>
5.1 Verwendete Böden .....	40
5.1.1 Herkunft .....	40
5.1.2 Charakterisierung der Böden.....	41
5.1.2.1 Gesamtelementgehalt.....	41
5.1.2.2 Sequentielle Extraktion.....	42
5.1.2.3 Kationenaustauschkapazität.....	42
5.1.2.4 pH-Wert und Pufferkapazität.....	43
5.1.2.5 Korngrößenverteilung .....	43
5.1.2.6 Durchlässigkeitsbeiwert.....	44
5.1.2.7 Spezifische Oberfläche .....	45
5.1.3 Auflösungs- und Desorptionsgleichgewichte .....	45
5.2 Sorbentien.....	46
5.2.1 Ionenaustauscher .....	46
5.2.2 Aktivtonerde.....	47
5.3 Analytik .....	48
5.3.1 Schwermetallbestimmung .....	48

5.3.2	gelöster organischer Kohlenstoff.....	49
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>50</b>
6.1	Charakterisierung der Böden .....	50
6.2	Elutionsversuche im Labormaßstab.....	53
6.2.1	Summenparameter.....	53
6.2.2	Schwermetallelution aus Boden Fahlbusch 14.....	56
6.2.3	Schwermetallelution aus Boden Emser Hütte .....	60
6.2.4	Schwermetallelution aus Boden Kobelsberg.....	64
6.3	Langzeitelutionsversuch im Technikumsmaßstab .....	67
6.3.1	Summenparameter.....	67
6.3.2	Schwermetallelution.....	68
6.4	Schwermetallentfernung aus dem Eluat .....	71
6.4.1	Elutionsleistung der verwendeten Ionenaustauscher .....	71
6.4.2	Elutionsleistung der Aktivtonerde.....	75
6.5	Parameter der Schwermetallelution.....	77
6.5.1	Auflösungs- und Desorptionsgleichgewichte .....	77
6.5.2	Kinetik der Schwermetallelution.....	79
<b>7</b>	<b>MODELLIERUNG DES STOFFTRANSPORTS .....</b>	<b>81</b>
7.1	Vorgaben und Annahmen für die Berechnungen .....	81
7.2	Modellierung der Eluatkonzentrationen unter Berücksichtigung von Lösungsgleichgewichten ..	82
7.2.1	Simulation am Beispiel des Bodens Emser Hütte .....	82
7.2.2	Fazit.....	83
7.3	Modellierung der Eluatkonzentrationen unter Betrachtung reiner Sorption.....	83
7.3.1	Simulation der Versuche im Labormaßstab mit einer einzigen Isotherme.....	84
7.3.2	Simulation des Versuchs im Technikumsmaßstab mit einer einzigen Isotherme.....	88
7.3.3	Modifikationen der Simulation .....	89
7.3.4	Fazit.....	92
7.4	Weitere Varianten der Abschätzung der Schwermetallelution .....	92
<b>8</b>	<b>WEITERFÜHRENDE DISKUSSION.....</b>	<b>94</b>
8.1	Bewertung des Verfahrens.....	94
8.2	Überlegungen zur technischen Realisierung .....	96
<b>9</b>	<b>VERZEICHNISSE.....</b>	<b>99</b>
9.1	Symbole.....	99
9.2	Literatur .....	101
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>113</b>
10.1	Analysenwerte des verwendeten Leitungswassers .....	113
10.2	Korngrößenverteilung .....	113
10.3	Beladungen aus der sequentiellen Extraktion .....	114
10.4	Verlauf verschiedener Parameter und Konzentrationen in Versuchen des Labormaßstabes...	115
10.5	Verlauf verschiedener Parameter und Konzentrationen im Langzeitversuch.....	119
10.6	Isothermen und Zeitabhängigkeit der Schwermetallelution.....	120

# 1 Einleitung und Problemstellung

## 1.1 Allgemeine Problemstellung

*Anthropogene Schadstoffe* aus der industriellen Produktion beeinflussen über unterschiedliche Transferpfade den gesamten Bereich der Natur. Dadurch kann eine Akkumulation der Schadstoffe in den Schutzgütern Wasser, Luft und Boden erfolgen. Eine Verunreinigung von Boden ergibt sich zum einen durch Ablagerung von Stäuben und Rauchgaspartikeln und zum anderen durch Eintrag von gelösten Stoffen über Sicker- und Grundwasser. Der überwiegende Anteil der Verunreinigungen hat seinen Ursprung in organischen Verbindungen wie Benzin, Ölen, Teeren, Herbiziden sowie Sprengstoffen. Einen kleineren, aber nicht weniger relevanten Anteil bilden Verunreinigungen durch anorganische Verbindungen wie Schwermetallsalze.

Einige *Schwermetalle* sind als Spurennährstoffe in geringen Mengen essentiell für Pflanze, Tier und Mensch (z.B. Cu, Zn, Ni). Fehlen diese Spurenstoffe dem Organismus, so kommt es zu Mangelercheinungen, Schäden oder Ertragsminderungen. Die meisten Schwermetalle (z.B. Hg, Cd, Pb, Tl, As) jedoch schädigen den Stoffwechsel und das Wachstum besonders von Mikroorganismen und Pflanzen. Dies gilt auch für die in geringen Mengen essentiellen Schwermetalle sobald sie in höheren Konzentrationen vorliegen.

Auf Grund der ersten einheitlichen, bundesweiten Erhebung durch das Umweltbundesamt 1993 wurden in Deutschland 135 072 zivile sowie 39 836 Militär- und Rüstungsalastenverdachtsflächen erfasst. Schätzungen lagen sogar bei 240 000 bis 300 000 *Verdachtsflächen*. Das von den darin enthaltenen Schadstoffen ausgehende Gefährdungspotential für Leben und Gesundheit des Menschen sowie für die belebte und unbelebte Umwelt gilt es zu minimieren bzw. auszuschalten. Dies muss daher das Ziel eines verantwortungsvollen Umganges mit kontaminierten Böden, Ablagerungen, Rückständen und Sedimenten sein.

Als *Sicherungs- und Sanierungsstrategie* kommt zum einen eine Unterbrechung der Transferpfade und zum anderen die Entfernung der Schadstoffquelle aus der Umwelt in Frage. Eine Unterbrechung der Transferpfade kann durch die teilweise oder vollständige Einkapselung der Kontamination, die Immobilisierung von Schwermetallen z.B. in Form von schwerlöslichen Sulfiden oder Chelatverbindungen sowie durch Verfestigung mittels Zugabe von Zement oder Kalk erfolgen (Bölsing 1991). Ferner kann dies ebenso durch Nutzungsänderungen mit Anbauverzicht, durch hydraulische Maßnahmen wie Grundwasserspiegelabsenkung oder Einsatz von Sperrbrunnen bewirkt werden. Diese Strategie impliziert jedoch das Verbleiben der Kontaminanten im Boden. Eine langfristige Sicherung ist damit nicht vollständig gewährleistet und bedarf einer ständigen Kontrolle. Ökologisch sinnvoller ist die Entfernung der Schadstoffe aus dem Boden. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wird jedoch häufig die Methode der Unterbrechung der Transferpfade bevorzugt (DVWK 1991).

## 1.2 Sanierungsverfahren

Zur Sanierung von kontaminiertem Bodenmaterial können drei prinzipiell unterschiedliche Verfahrenstypen herangezogen werden:

- *On-site-Verfahren*: bei diesem Verfahrenstyp wird der Boden nach Aushub vor Ort behandelt,
- *Off-site-Verfahren*: hier erfolgt die Behandlung des Bodens nach Aushub in einer standortfernen Anlage,
- *In-situ-Verfahren*: hierbei wird der Boden ohne Aushub an Ort und Stelle saniert.

On-site- und Off-site-Verfahren gewährleisten meist auf Grund der vom ursprünglichen Standort getrennten Behandlung und einer dadurch möglichen Durchmischung des Bodenmaterials eine gut kontrollierbare und schnelle Sanierung. Schwerwiegender Nachteil ist dabei jedoch die Zerstörung der ursprünglichen Bodenstruktur. Im Gegensatz dazu wird dieses Problem in In-situ-Verfahren vermieden. Da der Boden im Zuge einer Sanierung in seiner Struktur nicht verändert wird, kann er nach einer Behandlung seine ursprüngliche Funktion als Lebensraum für Bodenorganismen und Schutzfilter des Grundwassers schneller wieder aufnehmen und somit die gleiche ökologische Bedeutung wie vor der Verunreinigung einnehmen. Zusätzlich entfallen die Kosten eines Bodenaushubes, insbesondere bei großen Flächen, tiefliegenden Kontaminationen oder bei Flächen, die von Gebäuden oder Versorgungsleitungen tangiert werden. Nachteile liegen jedoch in der schwierigen Kontrolle des Sanierungsverlaufs und der meist langen Sanierungsdauer, auf Grund von Inhomogenitäten im Boden und geringer Durchlässigkeit für die eingesetzten Elutionsmittel. Einer Verschleppung von Schadstoffen in nicht kontaminierte Bodenbereiche, in die Atmosphäre oder ins Grundwasser kann jedoch durch geeignete Maßnahmen entgegengewirkt werden.

### **1.3 Spezifische Aufgabenstellung**

Im Gegensatz zu bisherigen Verfahren mit einschneidenden Veränderungen der Bodenmatrix durch Ausbaggern oder Einsatz starker Reagentien ist das langfristige Ziel, das in dieser Arbeit verfolgt wird, die Entwicklung eines Verfahrens zum *In-situ-Einsatz* unter Beachtung einer schonenden Reinigung schwermetallkontaminierter Böden.

Notwendig ist dazu ein Elutionsmittel, das eine Auswaschung der Schwermetalle ohne vollständige Zerstörung der Bodenmatrix erlaubt. Ausgewaschen werden sollen vor allem die mobilisierbaren und somit leicht verfügbaren und umweltrelevanten Schwermetalle. Ziel einer Sanierung ist letztendlich die Absenkung der Schwermetallgehalte im Boden unter vorgeschriebene Grenzwerte, so dass der Boden einer uneingeschränkten oder eingeschränkten Oberflächennutzung wieder zur Verfügung steht.

Überlegungen führten dabei zu einem Einsatz von CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser als Elutionsmittel. Auf Grund der Säurestärke der *Kohlensäure* wird eine gegenüber starken Säuren wie HCl geringere Veränderung der Bodenmatrix erwartet. Nach Beendigung der Bodenbehandlung ist auf Grund der schnellen Entweichung des CO<sub>2</sub> keine mittelfristige Mobilisierung der Schwermetalle wie im Falle mancher Komplexbildner zu erwarten.

Erste Untersuchungen unter Einsatz von Kohlensäure zur Auflösung von Pb-Salzen sowie Pb auf Bodenkomponenten und realen Böden wurden von Sauer (1992) und Neumann (1993) durchgeführt. Die hohe Affinität besonders von Pb zu verschiedenen Bodenkomponenten verhinderte jedoch eine signifikante Elution. Auch Federer und Sticher (1994) beobachteten bereits auf Grund jahreszeitlicher Schwankungen des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes im Boden zwischen 2 und 20 mbar eine erhöhte Desorption von Zn.

Zur besseren Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens trägt letztendlich bei, wenn das verwendete Elutionsmittel im Kreislauf geführt werden kann. Auf Grund vielfältiger Erfahrung führten Überlegungen dazu, das aus dem Boden austretende Eluat mit Hilfe von *Ionenaustauschern* und weiteren Sorbentien zu reinigen.

Im Sinne der Durchführung des Verfahrens ist eine Abschätzung der Elutionsleistung notwendig. Die Vorgänge der Schwermetallelution sollen mathematisch mit Hilfe phänomenologischer Ansätze beschrieben werden. Dabei wird die Lage der Verteilungsgleichgewichte zwischen Lösung und Festphase und die Kinetik ihrer Einstellung neben verschiedenen Transportphänomenen wie der Konvektion und Dispersion berücksichtigt, welche wesentlich für die Transportvorgänge in durchströmten Bodenkompartimenten sind.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Schwermetalle im Boden

#### 2.1.1 Bindungsformen

Schwermetalle sind Bestandteil der Geo- bzw. Biosphäre. Unabhängig von ihrer Herkunft, ob geogen oder anthropogen, bestehen unterschiedlichste Bindungsformen.

In gelöster Form sind Schwermetalle in der Zwickel- und Porenflüssigkeit des Bodens lokalisiert. Schwermetalle in fester Form liegen auf Grund unterschiedlicher Wechselwirkungen mit den Bodenbestandteilen in verschiedenen Bindungsformen und damit Bindungsstärken vor. Die Metalle können dabei auch in unterschiedlichen Bindungsformen an den selben Bodenbestandteil gebunden sein. Tabelle 2.1 gibt darüber einen Überblick.

Tabelle 2.1: Bodenbestandteile und Mechanismen bei der Schwermetallbindung (nach Roos 1995)

Natürliche Mineralien (z.B. Schwerminerale)		Metallbindung vorwiegend in inerten Positionen
Schwermetall -Hydroxide -Carbonate -Sulfide		Ausfällungen bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes in der den Feststoff umgebenden Lösung
Tonminerale (Sorption)	pH-Wert-abhängig	unspezifische Adsorption (elektrostatische Anziehung) spezifische Adsorption (Austausch von $H^+$ in $SiOH$ , $AlOH$ , $Al(OH_2)$ )
Humussubstanzen	pH-Wert-abhängig	unspezifische Adsorption spezifische Adsorption (Austausch von $H^+$ in $COOH$ -, $OH$ -Gruppen) Chelat-Verbindungen
Hydroxide und Oxide von Fe und Mn	pH-Wert-abhängig	unspezifische Adsorption spezifische Adsorption (Austausch von $H^+$ in bestimmten Positionen) Mitfällung bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes
Calciumcarbonat	pH-Wert-abhängig	unspezifische Adsorption Pseudomorphosen (abhängig von Angebot und Zeit) Mitfällung bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes

Die verschiedenen Bindungsmechanismen werden im Folgenden beschrieben.

## • Sorption

In der Bodenkunde wird zwischen spezifischer und unspezifischer Adsorption von Molekülen an Oberflächen unterschieden. Die *spezifische Adsorption*, in der Physik auch Chemisorption genannt, beruht auf kovalenten und ionischen Wechselwirkungen unter Erreichung hoher Bindungsenergien um 200 kJ/mol, jedoch nur über kleine Entfernungen. Die *unspezifische Adsorption* oder Physisorption beruht auf elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Bindungsenergie dieses über größere Entfernungen wirkenden Mechanismus liegt unter 20 kJ/mol (Atkins 1996).

Gouy und Chapman sowie Stern entwickelten die Vorstellung einer elektrischen Doppelschicht an der Feststoffoberfläche, unter alleiniger Betrachtung elektrostatischer Wechselwirkungen. So werden die spezifisch sorbierten Ionen in der geordneten Stern- oder Helmholtzschicht und die unspezifisch sorbierten als hydratisierte Spezies zusammen mit Ionen aller in der Flüssigkeit vorhandenen Sorten in der diffusen Doppelschicht lokalisiert.

Die Tatsache jedoch, dass eine Sorption von Metallkationen an oxidischen Oberflächen auch weit unter dem Ladungsnullpunkt dieser Oberflächen möglich ist, führte zu einer Weiterentwicklung. Unter dem *Ladungsnullpunkt* einer Oberfläche versteht man den pH-Wert, bei dem die Anzahl positiver und negativer Ladungen an der Oberfläche gleich ist. Bei Unterschreiten dieses pH-Wertes ist die Oberfläche überwiegend positiv geladen und eine Sorption ist bevorzugt für Anionen möglich.

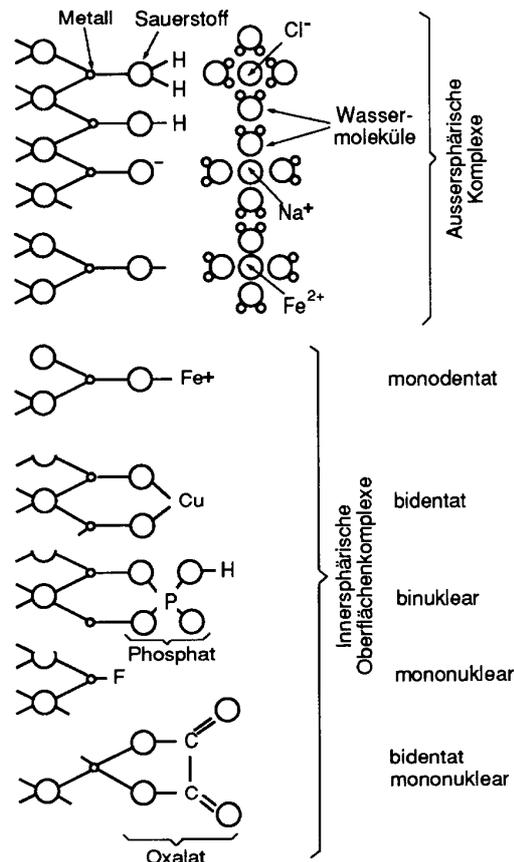


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Bindung von Kationen und Anionen an einer wässrigen Oxid- oder Aluminiumsilikatoberfläche (Sigg und Stumm 1996)

Elektrochemische Modelle unter Beachtung des chemischen Potentials der sorbierten Substanzen versuchen dieser Tatsache Rechnung zu tragen. Neben dem James-Healy-Modell beschreibt das Oberflächenkomplexbildungsmodell die Bildung von löslichen Komplexen. Durch Hydrolyse oder Anwesenheit verschiedener Anionen entstehen Komplexe verminderter oder entgegengesetzter

Ladung ( $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ), wodurch eine Sorption in weiten pH-Bereichen möglich ist. Eine besondere Rolle spielt hierbei die Ausbildung von Metall-Hydroxokomplexen mit Ladungszahlen zwischen +2 und -2 bzw. die Anlagerung an Hydroxylgruppen der Oberfläche. Die dabei an der Oberfläche entstehenden *inersphärischen Komplexe* entsprechen der spezifischen Adsorption. Ionen mit unterschiedlichen Radien auf Grund der Ladung und Komplexbildung werden dabei in Schichten mit verschiedenen Abständen zur Oberfläche lokalisiert (Abbildung 2.1). Die *außersphärischen Komplexe*, welche durch ihre Hydrathüllen größere Radien besitzen, sind über elektrostatische Wechselwirkungen gebunden, also unspezifisch adsorbiert. Für die Bildung dieser Oberflächenkomplexe können Massenwirkungsbeziehungen aufgestellt werden (Davis et al. 1978; Sigg und Stumm 1996).

Wichtige Bodenbestandteile, an denen Sorption stattfindet, sind die Schichtsilikate der *Tonminerale*. Zusammengesetzt aus einer Abfolge von  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Schichten und  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder-Schichten (Zweischichttonminerale) oder einer  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder-Schicht umgeben von zwei Tetraederschichten (Dreischichttonminerale) werden diese Schichtpakete über Wasserstoffbrückenbindungen oder eingelagerte Kationen zusammengehalten (Heim 1990; Scheffer und Schachtschabel 1998; Kuntze et al. 1994).

Tonminerale mit permanenter negativer Ladung auf Grund isomorphen Ersatzes von Si(IV) durch Al(III) in der tetraedrischen Schicht binden Kationen in innersphärischen Komplexen (Sigg und Stumm 1996). Dies gilt vor allem bei Dreischichttonmineralen.  $\text{K}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  werden auf diese Weise irreversibel in Tonmineralen fixiert (Abbildung 2.2), wohingegen die spezifische Adsorption von Schwermetallen sterisch behindert ist.

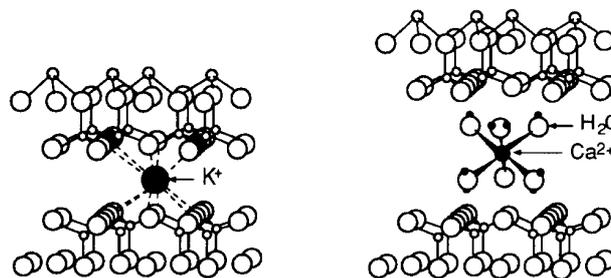


Abbildung 2.2: links: innersphärischer Oberflächenkomplex  $\text{K}^+$  an Vermiculit; rechts: außersphärischer Oberflächenkomplex  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  an Montmorillonit (Sigg und Stumm 1996)

Eine zusätzliche spezifische Adsorption auch von Schwermetallen findet an hydroxilierten Oberflächen mit variabler negativer Ladung statt. Die variable Ladung kann dabei sowohl von Tonmineralen mit  $\text{SiOH}$ -,  $\text{AlOH}$ - und  $\text{AlOH}_2$ -Gruppen als auch von Fe-, Mn- und Al-Oxiden bzw. Hydroxiden und organischen Substanzen mit Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen getragen werden. Als organische Adsorbentien mit großer Oberfläche wirken hierbei abgestorbene Zellen, organische Überzüge über Minerale sowie ungelöste Huminsäuren (Scheffer und Schachtschabel 1998).

Unspezifische Adsorption unter Bildung außersphärischer Komplexe findet an Tonmineralen statt, an denen Al(III) in der oktaedrischen Schicht durch Mg(II) oder Fe(II) isomorph ersetzt wurde (Sigg und Stumm 1996). Zusätzlich zur unspezifischen Adsorption an permanenten, pH-unabhängigen Ladungen können Schwermetalle auch an variablen, pH-abhängigen Ladungen auf Oberflächen von Tonmineralen und Metalloxiden oder -Hydroxiden unspezifisch adsorbiert werden.

Durch die energetisch stark unterschiedlichen Bindungsplätze ergibt sich bei der Adsorption oftmals eine Selektivität für bestimmte Metalle (Förstner 1983). Die Adsorption ist besonders charakterisiert durch ein hohes Maß an Reversibilität. Ändern sich Milieubedingungen durch

Konzentrationsänderungen im wässrigen sowie atmosphärischen Eintrag, so können adsorbierte Substanzen durch Gleichgewichtsverschiebungen relativ leicht wieder desorbiert werden. Im Wesentlichen gilt dies nur für unspezifisch adsorbierte Ionen, da die meisten spezifisch gebundenen Ionen für einen Austausch nicht vollständig zur Verfügung stehen. Somit ist die Adsorption ein entscheidender Regelmechanismus hinsichtlich des Entzugs und des Wiedereintrags von Schadstoffen in Sickerwasser (Fachgruppe Wasserchemie 1997).

Im Gegensatz dazu kann durch adsorbierte Schwermetalle die Auflösung der Bodenbestandteile, z. B. von  $\text{CaCO}_3$ , auch gehemmt werden (Slavek und Pickering 1989).

- **Fällung und Mitfällung**

Je nach Redoxpotential und pH-Wert im Wasser können Metalle als schwerlösliche Verbindungen ausfallen. Als Anionen treten im Sickerwasser vor allem Carbonat-, Sulfat- und Chloridionen auf. Zusammen mit Schwermetallen bilden sich insbesondere schwerlösliche Carbonate, Sulfide und Hydroxide bzw. Oxide sobald die entsprechenden Löslichkeitsprodukte überschritten sind. In der Bodenlösung spielt dieser Prozeß auf Grund der relativ geringen Metallkonzentrationen eher eine untergeordnete Rolle.

Neben der Fällung als Schwermetallsalz findet eine Mitfällung der Schwermetalle an Eisen- und Manganoxiden bzw. Carbonat-, Sulfid- und Phosphatmineralen statt. Dabei werden die Metallatome über spezifische Sorption an die sich neubildenden Kristalle gebunden und beim Anwachsen der Mineralkristalle eingeschlossen.

Bei hohen Stoffkonzentrationen kann eine Sorption von Ionen an bereits bei niedrigen Konzentrationen gebildeten Oberflächenkomplexen unter weiterer Veränderung der Oberfläche erfolgen. Dieser Vorgang wird Oberflächenfällung genannt (Farley et al. 1985).

Eine Fällung oder Lösung von mineralischen Verbindungen kann durch lokale Milieuveränderungen des Redoxpotentials oder pH-Wertes auch auf Grund biologischer Aktivität bewirkt werden. So findet z.B. im aeroben Milieu die Fällung von Eisenoxid oder Hydroxid nach Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  sowie im anaeroben Milieu die Bildung schwerlöslicher Sulfide statt.

- **Organische Komplexbildung**

Die Bindung von Schwermetallen an organische Festphasen erfolgt neben der unspezifischen Adsorption hauptsächlich über eine Komplexbildung. Organische Komplexbildner wie Huminstoffe bilden mit Metallen stabile Chelatkomplexe. Auf Grund der kolloidalen Natur der Huminsäuren wirken diese als organische Metallspeicher. Niedermolekulare organische Säuren und Fulvinsäuren dagegen bilden mit Metallen leicht lösliche Komplexe woraus eine erhöhte Metalllöslichkeit resultiert (Herms und Brümmer 1984; Frimmel und Huber 1996).

- **Einbau in inerte Gitterpositionen**

Die stabilste Festlegung von Schwermetallen im Boden wird durch Inkorporation in die Kristallstruktur eines Bodenminerals erreicht. Durch Ersatz eines ursprünglichen Atoms an einer inerten Gitterposition wird ein Gitterfehler hervorgerufen.

Die Anlagerung eines Metalles an Bodenbestandteile kann im Laufe der Zeit verschiedene Bindungsformen durchlaufen. So wird die Sorption von Metallen an Goethit in drei Stufen beschrieben. In der ersten Stufe findet eine spezifische Adsorption an der Oberfläche statt. Anschließend diffundiert das Metallatom in das Goethitpartikel. In der dritten Stufe erfolgt die Fixierung an einer Gitterposition im Innern des Minerals (Alloway 1990).

## 2.1.2 Abschätzung der Bindungsformen

Um die Gefahr, welche von Schadstoffkontaminationen in Böden ausgeht, beurteilen zu können, ist die Kurz- sowie die Langzeitbelastung des Grundwassers durch die Kontamination sowie deren chemische Reaktivität und biologische Verfügbarkeit von Interesse. Erste Abschätzungen der potentiellen *Schadstofffreisetzungen* werden häufig mit Hilfe von Elutionstests gewonnen.

In Deutschland ist dazu das Verfahren zur Bestimmung der Eluierbarkeit von Schlämmen nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung in DIN 38 414-S4 festgelegt. Dabei handelt es sich um einen Schütteltest einer Feststoffmenge mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1/10 g/mL. Dieses Verfahren wurde für die Untersuchung von Sedimenten und Schlämmen entwickelt. In Böden kann es jedoch zu einer Unterschätzung der Mobilisierbarkeit führen, da in der ungesättigten Bodenzone höhere Feststoff / Flüssigkeitsverhältnisse (zwischen 1/0,5 und 1/0,07 g/mL) vorliegen, woraus eine höhere Ionenstärke und z. B. eine höhere Metallkonzentration im Porenwasser resultieren kann. Trotz mancher Mängel des Verfahrens wird es als Elutionstest in den TA Abfall (1991), den TA Siedlungsabfall (1993) und dem LAGA-Merkblatt (1994) bzw. den LAGA-Technischen Regeln (1994) für Abfälle aus Verbrennungsanlagen vorgeschrieben.

Als ein weiteres Verfahren zur Beurteilung der Elution von Schwermetallen aus Abfällen und belasteten Böden wurde von Obermann und Cremer (1992) das *pH<sub>stat</sub>-Verfahren* entwickelt. Während der Elution analog dem DIN 38 414-S4-Test werden jedoch Bedingungen wie pH-Wert und Redoxpotential eingestellt und anschließend konstant gehalten. Somit kann eher eine Aussage über langfristige Reaktionen unter den eingestellten chemischen Bedingungen gemacht werden.

Von Düreth-Joneck (1993) wurde der Regentest vorgeschlagen, welcher auf einem Schüttelverfahren mit synthetischem Regenwasser (pH = 4) bei Feststoff / Flüssigkeitsverhältnissen von 1/2,5 g/mL und 2 h Schütteldauer besteht. Am Beispiel zweier Lößböden erwies sich der Test als geeignet.

Vom Bundesumweltamt der Schweiz (TVA 1996, Fachgruppe Wasserchemie 1997) wurde ein *CO<sub>2</sub>-Test* zur Beurteilung des mittel- und langfristigen Stoffaustrages aus verfestigten, deponierten Reststoffen entwickelt. Das Probenmaterial wird als kompakter, zylindrischer Probenkörper mit einem Volumen / Oberflächenverhältnis von 1 cm ± 0,2 in deionisiertes Wasser bei einem Feststoff / Flüssigkeitsverhältnis von 1/10 g/mL eingebracht. Durch eine 48 stündige Begasung des Probenmaterials mit CO<sub>2</sub> und eine dadurch eintretende Absenkung des pH-Wertes kann eine Abschätzung des langfristigen Auslaugverhaltens von Metallen erfolgen.

Eine umfangreichere Beurteilung der Schadstofffreisetzung bzw. der Mobilität von Metallen in Sedimenten oder Böden erfolgt jedoch über eine Abschätzung der Bindungsanteile. Dazu wird in einer *sequentiellen Extraktion* eine Bodenprobe in aufeinanderfolgenden Schritten mit zunehmend aggressiveren Extraktionsflüssigkeiten eluiert, die die unterschiedlichen Bindungsformen teilweise auflösen bzw. extrahieren können.

In den ersten bekannten Untersuchungen zu einer sequentiellen Extraktion haben Tessier et al. (1979) zwischen austauschbaren, carbonatgebundenen, eisen- und manganoxidisch gebundenen, organisch gebundenen und residualen Fraktionen der an Sedimenten oder Boden gebundenen Schwermetalle unterschieden. Davon ausgehend wurde vor allem von Förstner und Calmano (1982) für sulfidische Sedimente, Baggerschlämme und andere Abfallstoffe sowie von Zeien und Brümmer (1991) für oxische Böden verschiedene Variationen der sequentiellen Extraktion entwickelt. In Zusammenarbeit mit dem European Community Bureau of Reference (BCR) wurden von Quevauviller et al. (1994), Fiedler et al. (1994), Davidson et al. (1994) und Whalley und Grant (1994) verschiedene Untersuchungen zur sequentiellen Extraktion durchgeführt.

Merwe et al. (1994) beschreiben die Entwicklung einer neuen Extraktionsmethode, um die natürlichen Verhältnisse in Sedimenten mit hoher Ammonium- und Acetatbeaufschlagung berücksichtigen zu können.

Die Wahl der Extraktionsreagenzien und -sequenzen erfolgt in Abhängigkeit von der Art der Feststoffe (Boden, Sediment, Klärschlamm, Abfallstoff) sowie der zu analysierenden Elemente.

Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die in verschiedenen Verfahren angewandten Extraktionsmittel und ihre Fähigkeit, bestimmte Bindungsformen zu zerstören.

Tabelle 2.2: Methoden für die Schwermetallspeziation

Förstner und Calmano (1982)		Zeien und Brümmer (1991)		Merwe et al.(1994)		Quevauviller et al. (1994)	
Fraktion	Extraktionsmittel	Fraktion	Extraktionsmittel	Fraktion	Extraktionsmittel	Fraktion	Extraktionsmittel
austauschbar	1 M NH <sub>4</sub> Ac pH = 7	mobil	1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	alkalisch mobil	1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> pH = 8	1	0,11 M Hac
carbonatisch gebunden	1 M NaAc pH = 5	leicht nachlieferbar	1 M NH <sub>4</sub> Ac pH = 6	neutral mobil	1 M NH <sub>4</sub> Ac pH = 7	2	0,1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl pH = 2
an leicht reduzierbaren Phasen gebunden	1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl + 0,01 M HNO <sub>3</sub> pH = 2	in Mn-Oxiden okkludiert	0,1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl (pH = 6) + 1 M NH <sub>4</sub> Ac (pH = 5,5)	an leicht reduzierbaren Phasen gebunden	0,1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl + 1 M NH <sub>4</sub> Ac pH = 6	3	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1 M NH <sub>4</sub> Ac pH = 2-3
an mäßig reduzierbaren Phasen gebunden	0,2 M NH <sub>4</sub> -Oxalat + 0,2 M Oxalsäure pH = 3	organisch gebunden	0,025 M NH <sub>4</sub> -EDTA pH = 4,6	schwach sauer löslich	1 M NaAc pH = 5		
organisch und sulfidisch gebunden	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> + 1 M NH <sub>4</sub> Ac pH = 2	in amorphen Fe-Oxiden okkludiert	0,2 M NH <sub>4</sub> -Oxalatpuffer pH = 3,25	an sauer reduzierbare Phasen gebunden	0,1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl pH = 3		
residual gebunden	konz. HNO <sub>3</sub> oder HF/HClO <sub>4</sub>	in kristallinen Fe-Oxiden okkludiert	0,1 M Ascorbinsäure in 0,2 M Oxalatpuffer pH = 3,2	residual gebunden	HF/Königswasser		
		residual gebunden	konz. HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> oder HF				

Anhand der Vielzahl der angewandten Elutionsmethoden (Tabelle 2.2) wird deutlich, dass es zur operationellen Bestimmung der Schwermetallbindungsformen unterschiedlichste Methoden gibt. Förstner (1983) weist auf die Schwierigkeiten und Einschränkungen hin, dass die meisten Verfahren weder exakt selektiv noch phasenspezifisch sind, sondern nur operationell definierte Komponenten erfassen. Großen Einfluss auf die Ergebnisse haben das Lösungsmittel/Feststoffverhältnis, der pH-Wert, die Probenahme und die Trocknung der Proben. Zusätzlich kann es in den einzelnen Extraktionsschritten zu Wiederadsorptionen und -ausfällungen sowie zu Komplezierungen mit Chloridionen kommen, welche die Kationenaustauschprozesse überlagern können.

So ist beispielsweise in der Extraktion nach Förstner und Calmano (1982) bzw. Zeien und Brümmer (1991) bei hohen Pb-Beladungen im jeweiligen Schritt unter Anwendung von Oxalsäure eine Ausfällung von Pb-Oxalat möglich. Im Allgemeinen ist in der Sequenz nach Förstner und Calmano (1982) teilweise mit einer Verschiebung organisch gebundener Anteile in die Residualfraktion zu rechnen.

Tack und Verloo (1996) stellen ebenso fest, dass bei einer nach Tessier (1979) eingeteilten Extraktion eine Wiederadsorption von Pb und Cu auftreten kann. Auch zeigt sich eine Selektivität speziell für Zn als nicht gegeben. Nach Erstellung einer neuen Einteilung, entsprechend den Extraktionsmitteln, in austauschbare, Säure extrahierbare, reduzierbare, oxidierbare und residuale Fraktionen stellen sie fest, dass diese Fraktionen nicht genau den von Tessier zugeordneten Bindungsformen entsprechen. Die Fraktionen, eingeteilt nach Extraktionsmitteln, beinhalten noch zwischen 10 und 25 % der Schwermetalle, die nach Tessier schon ein oder zwei Stufen zuvor entfernt hätten sein sollen.

Die Kenntnis der Bindungsformen und somit der Mobilität von Schwermetallen ist damit für die Beurteilung der potentiellen Toxizität sowie der für belastete Böden geeigneten Meliorationsmaßnahmen von beträchtlicher Bedeutung.

Eine Zusammenfassung dieser und weiterer internationaler Elutionstest kontaminierter Böden geben die Fachgruppe Wasserchemie (1997), Düreth-Joneck (1993) und Schoer und Förstner (1987). Vergleichende Untersuchungen verschiedener bekannter Elutionstests wurden von Paschke et al. (1997) durchgeführt.

### 2.1.3 Mobilität und Löslichkeit

Die ökologische Bedeutung von Schwermetallen in Böden wird vor allem durch deren leicht lösliche und leicht auswaschbare Anteile bestimmt. Nur die leicht und mäßig mobilisierbaren Fraktionen stellen unter Normalbedingungen eine Gefahr für das Grundwasser und somit für die Umwelt dar. Die Löslichkeit bzw. die Mobilisierung von Schwermetallen wird elementspezifisch besonders durch die folgenden Bodeneigenschaften beeinflusst:

- pH-Wert
- Redoxpotential
- Kationenaustauschkapazität
- organischer Kohlenstoffgehalt
- Salzgehalt

Die Änderung eines oder mehrerer dieser Parameter resultiert in der Verschiebung des globalen Gleichgewichts und eines Transports von Schwermetallen von einer zu einer anderen Bindungsform. Solche Gleichgewichtsverschiebungen machen sich bemerkbar in einer geänderten Pflanzenverfügbarkeit bzw. Auswaschungsverhalten vor allem bei Änderung der Bodenfeuchtigkeit und Mineralisation von organischem Material.

#### • pH-Wert

Der pH-Wert stellt die wichtigste chemische Einflussgröße bei der Festlegung und Freisetzung von Schwermetallen in Wechselwirkung mit der Feststoffmatrix dar.

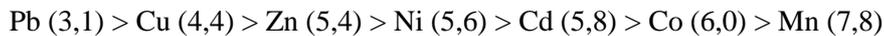
Der sich in einem Boden einstellende pH-Wert ist das Resultat aus Säureeintrag und -austrag sowie der Möglichkeit der Pufferung. Die für den Boden sowie dessen biologische Aktivität wichtigsten Puffersysteme sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Unter neutralen Bedingungen liegen die meisten Schwermetalle fest an die Bodensubstanz fixiert vor. Bei einer Absenkung des pH-Wertes unter 5 bis 6 erfolgt eine zunehmende Freisetzung der Schwermetalle meist in Form zweiwertiger Ionen, da es zu einer Auflösung von Hydroxiden, Carbonaten und Oxiden sowie einer Verschiebung von Adsorptionsgleichgewichten kommt. Auch unter alkalischen Bedingungen kann es zu einer erhöhten Mobilisierung von Schwermetallen kommen. Dabei bilden sich entweder leicht lösliche Hydroxokomplexe oder es erfolgt durch Auflösung von im Alkalischen löslichen organischen Substanzen (Fulvinsäuren) die Freisetzung der daran gebundenen Metalle (Herms und Brümmer 1980).

Tabelle 2.3: wichtige Puffersysteme im Boden (Ziechmann und Müller-Wegener 1990, Wild 1995)

Puffersystem	Mögliche Reaktionen	pH-Bereich
• Kohlensäure/Carbonat-Pufferbereich	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	8,6 - 6,2
• Silikat-Pufferbereich	$2 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2 \text{K}^+ + 4 \text{SiO}_2$	6,2 - 5,0
• Austauscher-Pufferbereich	$\text{R-Me} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-H} + \text{Me}^+$ $\text{R-AIO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-AIOH}$	5,0 - 4,2
• Aluminium-Pufferbereich	$\text{AlOOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	4,2 - 3,0
• Eisen-Pufferbereich	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	< 3,0
• Dissoziation von Huminsäuren	$\text{R-COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-COOH}$	

Zur Darstellung der unterschiedlichen pH-Abhängigkeiten der verschiedenen Schwermetalle kann der spezifische  $\text{pH}_{50}$ -Wert verwendet werden. Bei diesem pH-Wert sind 50 % der im System befindlichen Metallionen an eine definierte Trägersubstanz gebunden. Bei niedrigerem pH-Wert erfolgt weitere Freisetzung. So nimmt die Bindungsaffinität der Schwermetalle z. B. an Fe-Oxide in der folgenden Reihe ab ( $\text{pH}_{50}$ -Wert in Klammern) (Scheffer und Schachtschabel 1998):



Von verschiedenen Autoren wurde versucht, die Sorption von Schwermetallen an eine Oberflächenstelle R durch einen einfachen Ionenaustausch gegen Protonen zu beschreiben:



Nach Aufstellung und Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K ergibt sich eine nur noch vom pH-Wert abhängige Gleichung für die Metallkonzentration  $c_{\text{Me}^{2+}}$  (in mol/L) in Lösung. Lindsay (1979) ermittelte für eine Reihe von Böden die folgenden pH-Abhängigkeiten:

$$\begin{aligned} \log c_{\text{Zn}^{2+}} &= 5,8 - 2 \text{ pH} \\ \log c_{\text{Cu}^{2+}} &= 2,8 - 2 \text{ pH} \end{aligned}$$

Herms und Brümmer (1984) betrachteten nicht allein nur den Austausch von Metallionen gegen Protonen, sondern die gesamten in Lösung befindlichen Metallionen, unabhängig welcher Herkunft. Für die Abhängigkeit der Metallkonzentrationen in Lösung vom pH-Wert ( $\text{pH} = 3 - 7$ ) konnten für verschiedene Böden bei ähnlichen Gesamtmetallgehalten die folgenden linearen Zusammenhänge ermittelt werden:

Oberbodenhorizonte:

$$\begin{aligned} \log c_{\text{Zn}^{2+}} &= -1,86 - 0,47 \text{ pH} \\ \log c_{\text{Cd}^{2+}} &= -2,88 - 0,46 \text{ pH} \end{aligned}$$

Unterbodenhorizonte:

$$\begin{aligned} \log c_{\text{Zn}^{2+}} &= -1,28 - 0,59 \text{ pH} \\ \log c_{\text{Cd}^{2+}} &= -2,51 - 0,57 \text{ pH} \end{aligned}$$

Herms und Brümmer (1984; Herms 1982) gehen davon aus, dass die Konstanten der Gleichungen zwar vom Gesamtgehalt der Metalle abhängig sind, die Steigungen jedoch allgemeine Gültigkeit besitzen. Auf Grund der Steigungen von etwa 0,5 würde dies bedeuten, dass im Mittel bei Sorption zweier Metallkationen nur ein Proton desorbiert wird. Diese Beobachtung macht es wahrscheinlich, dass mehrere durch verschiedene chemische Gleichungen beschreibbare Mechanismen simultan

wirken, wie z.B. die Anlagerung der Metallkationen in Form von in ihrer Ladung verminderter oder ungeladener Hydroxokomplexe (Gerth 1985).

Untersuchungen an verschiedenen Waldböden zur pH-Abhängigkeit der Mobilität von Zn, Pb, Cd und Cu wurden von Berthelsen et al. (1994) durchgeführt. Die Beaufschlagung des Bodens mit künstlichem saurem Regen ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit pH-Werten zwischen 2 und 4 führte über sieben Jahre zu einer Minderung der Schwermetallbodengehalte von 20 bis 90 %.

### • Redoxpotential

Neben dem pH-Wert ist das Redoxpotential eine weitere wichtige Größe, welche die Mobilität der Schwermetalle im Boden beeinflusst. Unter oxidierenden und neutralen Bedingungen liegen vor allem Fe und Mn als Oxide, Hydroxide und Carbonate vor. Stellen sich jedoch in wassergesättigtem Boden reduzierende Verhältnisse ein, so kann dies eine Auflösung von Fe- und Mn-Oxiden und Hydroxiden sowie leicht löslicher organischer Substanzen zur Folge haben. Damit verbunden ist die Freisetzung von Schwermetallen, die an oder in diesen gebunden waren. Bei weiterem Absinken des Redoxpotentials setzt eine mikrobielle Reduktion von Sulfat zu Sulfiden ein, was eine Ausfällung der Metalle als schwerlösliche Sulfide nach sich ziehen kann. Die wichtigsten Redoxreaktionen im Boden mit den entsprechenden Potentialspannen (bezogen auf  $\text{pH} = 7$ ), in denen sie stattfinden können, sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Dabei fungieren die verschiedensten Substanzen als Elektronenakzeptoren z. B. infolge einer mikrobiellen Oxidation organischer Verbindungen (Kuntze und Herms 1986; Scheffer und Schachtschabel 1998; Alloway 1990). Eine Interpretation gemessener Redoxpotentiale im Boden ist jedoch immer schwierig, da im Boden meist nicht von Gleichgewichtszuständen ausgegangen werden kann auf Grund einer sehr langsamen Kinetik vieler Redoxprozesse (Stumm und Morgan 1996).

Tabelle 2.4: wichtige Redoxreaktionen im Boden, Potentialspanne bei  $\text{pH} = 7$  (Ziechmann und Müller-Wegener 1990, Scheffer und Schachtschabel 1998)

Reaktionen	Potentialspanne in V
• $\text{O}_2$ -Reduktion	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 0,6 - 0,33
• $\text{NO}_3^-$ -Reduktion	$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ 0,5 - 0,22
• $\text{Mn}^{2+}$ -Bildung	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 0,4 - 0,2
• $\text{Fe}^{2+}$ -Bildung	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,3 - 0,1
• $\text{SO}_4^{2-}$ -Reduktion	$\text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ -0,05 - -0,18
• $\text{H}_2$ -Bildung	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$ -0,15 - -0,22
• $\text{CH}_4$ -Bildung	$(\text{CH}_2\text{O})_n \rightarrow n/2 \text{CO}_2 + n/2 \text{CH}_4$ -0,15 - -0,22

Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Redoxpotential wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben. Abbildung 2.3 zeigt beispielhaft an einem Pourbaix-Diagramm des Systems Zn- $\text{CO}_2$ -S- $\text{H}_2\text{O}$  die Abhängigkeiten der Schwermetallspezies von Redoxpotential und pH-Wert.

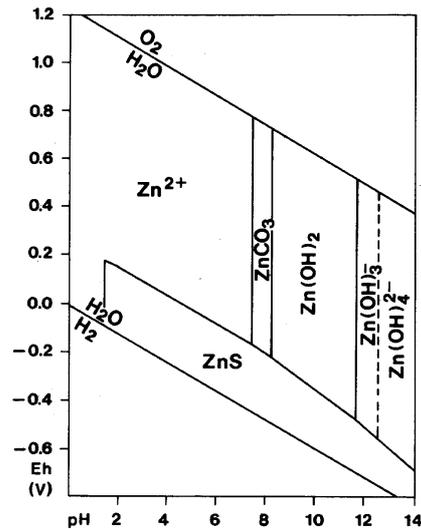


Abbildung 2.3: Pourbaix-Diagramm des Systems Zn-CO<sub>2</sub>-S-H<sub>2</sub>O bei 25°C, 1 atm,  $a_{\text{Zn}} = 10^{-5}$  mol/L,  $a_{\text{S}}$  und  $a_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  mol/L (Förstner und Müller 1974)

#### • Kationenaustauschkapazität

Mit der Kationenaustauschkapazität wird die Fähigkeit des Bodens beurteilt, Schadstoffe meist unspezifisch zu binden und somit auch leicht wieder freigegeben zu können. Spezifisch sorbierte Schadstoffe sind einem Austausch durch Neutralsalze meist nicht zugänglich. Zum Austausch tragen sowohl pH-unabhängige (permanente) Ladungen, entstanden durch isomorphen Ersatz von Ionen durch Ionen anderer Wertigkeit in Tonmineralen, als auch pH-abhängige (variable) Ladungen an Hydroxylgruppen bei (Sigg und Stumm 1996; Scheffer und Schachtschabel 1998).

Die Kationenaustauschkapazität wird in besonderem Maß durch den Anteil der im Boden enthaltenen organischen Substanzen, Oxide und Hydroxide sowie Tonminerale bestimmt.

Wegen ihres hohen Anteils an variablen Ladungen ermöglichen Fe-, Mn- und Al-Oxide und Hydroxide die Sorption von Schwermetallen. Dabei erfolgt die Anlagerung auf Grund eines negativen Ladungsüberschusses, welcher vor allem durch spezifische Adsorption anionischer Gruppen wie Phosphate, Molybdate, Silikate und Arsenate entsteht (Sigg und Stumm 1996).

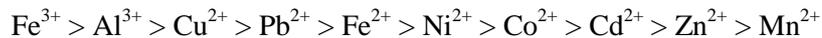
Die Bindungskapazität nimmt mit steigendem Ordnungsgrad der Kristallstruktur ab. So werden Schwermetalle besser an das amorphe Eisenoxid Ferrihydrid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) als an die kristalline Verbindung Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) sowie kristallinen Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gebunden (Kuntze und Herms 1986). Slavek und Pickering (1989) stellten ebenso eine verstärkte Bindung an amorphes  $\text{MnOOH}$  im Gegensatz zu kristallinem  $\text{MnO}_2$  fest.

Durch ihren schichtartigen Aufbau besitzen Tonminerale eine große spezifische Oberfläche. Somit können sie eine große Anzahl unspezifischer Adsorptionsplätze zur Verfügung stellen. Sie besitzen jedoch niedrigere Bindungskapazitäten als Huminstoffe oder Oxide (Kuntze und Herms 1986).

#### • Organischer Kohlenstoffgehalt

Hochmolekulare, schwerlösliche organische Verbindungen wie Huminstoffe führen durch Bildung schwerlöslicher Huminstoffkomplexe zu einer Immobilisierung der Schwermetalle. Niedermolekulare organische Säuren hingegen, welche z. B. aus leicht abbaubarem Material (Heu, Ernterückstände) entstehen, bilden mit den Metallen leicht lösliche Komplexe. Dadurch wird die Mobilität der Metalle erhöht (Herms und Brümmer 1984; Frimmel und Huber 1996; Wallschläger et al. 1996). Entsprechend den Komplexbildungskonstanten nimmt die Komplexstabilität für die unterschiedlichen Schwermetalle im Allgemeinen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge ab (IWW 1996;

Schnitzer und Skinner 1966). Dabei ist jedoch die pH-Abhängigkeit der Komplexstabilität zu beachten:



Die Bindungskapazität der organischen Säuren liegt bei 200-600 meq / 100 g Huminstoff. Zwei Drittel der verfügbaren Bindungsstellen gehen eine Chelatbindung ein. Die restlichen Bindungsstellen werden über eine unspezifische Adsorption besetzt und tragen somit zur Kationenaustauschkapazität bei (Friesel et al. 1978).

#### • Salzgehalt

Der Salzgehalt des Bodens bestimmt wesentlich die Ionenstärke der Bodenlösung. Zunehmende Werte führen hierbei zu einer Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten der an Reaktionen beteiligten Komponenten. Infolge der Zugabe von Fremdionen wird also die Löslichkeit der Schwermetallionen erhöht. Hauptsächlich wird die mobilisierende Wirkung erhöhter Salzgehalte jedoch auf Verdrängungsprozesse an den vorhandenen Sorptionsplätzen und auf die Bildung von löslichen anorganischen Komplexen zurückgeführt. Hierbei spielen vor allem Chlorokomplexe mit Hg und Cd (Doner 1978), Sulfatkomplexe mit Pb, Cd und Ni, Phosphatkomplexe mit Zn und Cu sowie Carbonatkomplexe mit Ni und Cu eine wichtige Rolle (Herms und Brümmer 1984). So wurde z. B. bei einer Erhöhung des Ca-Gehaltes im Boden um den Faktor 10 der Cd-Gehalt um 67 % verringert (Alloway 1990). Nicht zu vernachlässigen ist jedoch auch der Verdrängungsprozess an den Sorptionsplätzen auf Grund gegenseitiger Konkurrenz der Schwermetalle.

Der DVWK (1988) empfiehlt eine Einteilung der Bindungsstärken von Schwermetallen in Böden in eine relative Skala von eins bis fünf. Ausgehend von einer Einteilung der Bindungsstärken der einzelnen Metalle in Abhängigkeit vom pH-Wert werden je nach Humus-, Ton- oder Eisengehalt sowie klimatischer Wasserbilanz und Grundwasserstufe entsprechende Zuschläge hinzuaddiert. Nach Feststellung der Bindungsstärken der Metalle in einem zu beurteilenden Boden ist eine Feststellung der empfohlenen Maßnahmen sowie die Beurteilung der Aufbringung auf einem Gelände möglich.

In welchem Maß Schwermetalle aus kontaminierten Böden für Pflanzen verfügbar sind, hängt ebenso von der Bindungsform, insbesondere den Anteilen leicht löslicher und austauschbarer Metalle, dem pH-Wert sowie dem Gehalt an organischer Substanz und Tonmineralen ab (Rinn 1997; Kirchhoff et al. 1992; Goldbach und Schüttelkopf 1992). Die Aufnahme wird über den Transferkoeffizient beschrieben, welcher als Quotient aus Metallgehalt in der Pflanze und Gesamtgehalt des Bodens definiert ist. Für die häufigsten umweltrelevanten Elemente wurden die folgenden Transferkoeffizienten Boden-Pflanze ermittelt (Puchelt et al. 1996):

Element	Transferkoeffizient
Cr, As, Hg, Pb	0,01 - 0,1
Ni, Cu	0,1 - 1,0
Zn, Cd, Tl	1,0 - 10

## 2.1.4 Vorkommende Schwermetalle

- **Zink**

Zink kommt im Boden meist in Form von Hydroxiden, Carbonaten, Silicaten, Fe-Oxiden, Chloriden, Phosphaten, Sulfaten und Molybdaten vor. Dabei nimmt die Löslichkeit im Allgemeinen in dieser Reihenfolge ab.

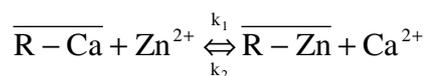
Antropogene Verunreinigungen an Zink im Boden stammen aus der *metallerzeugenden* und metallverarbeitenden *Industrie* sowie dem Ausbringen von Klärschlamm, kompostierbarem Material, Düngern und Pestiziden. Ein atmosphärischer Eintrag erfolgt über die *Verbrennung* von fossilen Brennstoffen, besonders im Straßenverkehr, und bei der Verhüttung von Nicht-Eisenmetallen (Alloway 1990).

Als *essentieller Spurenstoff* für den Stoffwechsel von Lebewesen wird Zink für den Einbau in Enzyme benötigt. Eine katalytische Wirkung besitzt es bei der Regulierung von Redoxprozessen der Chlorophyllbildung und im Kohlenhydratstoffwechsel von Pflanzen. In höheren Konzentrationen ist Zn jedoch, neben Cu, Ni und Cr, vor allem phytotoxisch (Brand 1989; Alloway 1990).

Im Sickerwasser dominieren unter oxidierenden Bedingungen vor allem zweiwertiges Zn, meist als  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  hydratisiert, und die Komplexe  $\text{ZnSO}_4^0$  und  $\text{ZnHPO}_4^0$ . Hydroxide sowie  $\text{ZnHCO}_3^+$ ,  $\text{ZnCO}_3^0$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{ZnB}(\text{OH})_4^+$  tragen bei pH-Werten über 7,7 signifikant zum Gesamtgehalt an Zink bei.

Eine Anlagerung von Zink an Bodenbestandteile erfolgt unter sauren Bedingungen über *unspezifische Adsorption* bevorzugt an *Fe- und Mn-Oxiden* sowie an *Tonmineralen* (Alloway 1990; Slavek und Pickering 1989). Im basischen Milieu ist die spezifische Sorption an organische Verbindungen sowie ein Einbau in Gitterpositionen der Tonminerale vorherrschend. Auch Zauner (1996; Zauner und Stahr 1996) stellt eine vorherrschende Bindung an kristalline Fe-Oxide sowie ein Auftreten in der Residualfraktion fest. Die Löslichkeit des adsorbtiv gebundenen Zink ist meist um den Faktor  $10^5$  geringer als die der Hydroxide, Carbonate oder Oxide.

An den zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen R tritt Konkurrenz zwischen unterschiedlichen Kationen auf, was hier am Beispiel von Ca und Zn beschrieben wird:



Eine zwischen der Adsorption und der Desorption von Zink beobachtete Hysterese lässt dabei auf irreversibel gebundenes Zink schließen (Alloway 1990).

Weiterhin bilden Fulvinsäuren und niedermolekulare organische Säuren Chelatkomplexe. Auf Grund der guten Löslichkeit dieser Säuren haben sie auf Schwermetalle einen mobilisierenden Einfluß (Alloway 1990; Schnitzer und Skinner (I) 1966). Huminsäuren hingegen wirken infolge ihrer kolloidalen Natur vor allem im sauren Bereich als organischer Zn-Speicher. Gruhn et al. (1985) bezeichnen die Bindungsstärke von Zink an organische Substanzen im Vergleich zu anderen Schwermetallen jedoch als gering.

Kuntze und Herms (1986) geben Sorptionskapazitäten verschiedener Bodenkomponenten für Zink in  $\mu\text{mol/g}$  an:

amorphe Fe-, Mn-, Al-Oxide (1190-1540) > Huminsäuren (842) > Bentonit (44) >  $\text{CaCO}_3$  (0,44)

Gerth (1985) vergleicht die Anlagerung von Zink an verschiedenen Reinsubstanzen von Fe-Oxiden, Tonmineralen und Huminsäure. Angaben ist der  $\text{pH}_{50}$ -Wert, bei dem 50 % der gesamten im System

vorhandenen Metallmenge adsorbiert ist. Folglich nimmt die Affinität von Zink zu den verschiedenen Bodenkomponenten in der folgenden Reihe ab:

Birnessit (1,6) >> Montmorillonit (3,3) > Huminsäure (3,7) >> Goethit 1 (4,9) > Illit (5,0) >  
Goethit 2 (5,5) > Ferrihydrit (5,7) > amorphes Al-Hydroxid (5,9) > Hämatit (6,2) > Kaolinit (6,6)

Zu beachten sind hierbei die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen der verwendeten Bodenbestandteile (Goethit 1: 75 m<sup>2</sup>/g; Goethit 2: 24 m<sup>2</sup>/g).

Insgesamt ist die Zn-Mobilität nach der von Cadmium die höchste unter den Schwermetallen, so dass bei Zn-Kontaminationen mit einer starken Verlagerung im Boden zu rechnen ist.

### • Cadmium

Cadmium kommt fast ausschließlich in *Vergesellschaftung* mit Zn und Pb vor. Somit sind die wichtigsten Cd-haltigen Minerale die Zn-Sulfide Sphalerit und Wurtzit und das Zn-Carbonat Smithsonit (ZnCO<sub>3</sub>). Im Mittel liegt das Verhältnis von Zn / Cd bei 500 / 1. Verwendung findet Cadmium vor allem als *Legierungsbestandteil* metallischer Schmelzen, in galvanischen Beschichtungen, als *Farbpigment* in der Kunststoff- und Glasindustrie und als Kunststoffstabilisator. Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung in Ni-Cd-Batterien sowie in photovoltaischen Zellen. Bedeutende Emissionen in die Atmosphäre gehen von Zn- und Pb-Hütten, von Kohlefeuerungen sowie Müllverbrennungsanlagen auf Grund des hohen Kunststoffanteiles im Müll aus. Durch den Kfz-Verkehr erfolgt ein Eintrag in die Umwelt durch Reifenabrieb und Cd-haltige Rußpartikeln des Dieselöls. Eine weitere direkte Kontamination von Boden wird durch die Ausbringung von Klärschlamm und Phosphatdünger erreicht, der mit Cadmium verunreinigt ist. Auch Tabakrauch ist eine Cd-Quelle (Alloway 1990).

Cadmium übt besonders auf Pflanzen und Tiere durch Störung der Enzymaktivität eine *hochtoxische* Wirkung aus. Durch langsame Anreicherung in Nieren und Leber von Tier und Mensch ist es durch eine chronische Toxizität ausgezeichnet. Bei Vergiftungen tritt eine Deformation der Knochen sowie eine Schädigung des Knochenmarks auf. Cadmium greift ebenso das zentrale Nervensystem und die Atmungsorgane an, was zu einer Minderung des Geruchsvermögens führen kann (Merian 1984; Brand 1989).

Cadmium gilt als eines der mobilsten Schwermetalle im Boden. In Sickerwasser in oxidierendem und saurem Milieu sind die Hauptspezies Cd<sup>2+</sup> sowie die stabilen Komplexe CdSO<sub>4</sub><sup>0</sup> und CdCl<sup>+</sup> vorherrschend. Im Alkalischen hingegen dominieren in der Reihenfolge Cd<sup>2+</sup>, CdCl<sup>+</sup>, CdSO<sub>4</sub><sup>0</sup> und CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Im Allgemeinen ist Cadmium im Boden durch *unspezifische Adsorption*, so z. B. an Mn(IV)-Oxide festgelegt (Alloway 1990; Slavek und Pickering 1989). Die Anwesenheit mehrerer Metalle führt hierbei zu konkurrierenden Bedingungen. Die stärkste Hemmung der Cd-Anlagerung an Bodenbestandteile ruft Zn neben Ca, Co, Cr, Cu und Pb hervor.

Über eine sehr hohe Affinität für Cadmium verfügt *Calcit*. Bei hohen Cd-Konzentrationen findet *spezifische Sorption* an der Oberfläche sowie isomorpher Ersatz von Ca-Atomen durch Cd-Atome im oberflächennahen Kristallgitter statt. Auch Zauner (1996; Zauner und Stahr 1996) stellt eine überwiegend carbonatische Bindung von Cadmium fest.

Zwischen organischen Substanzen und Cadmium ist die Bindungsstärke im Allgemeinen sehr gering (Gruhn 1985). An Tonminerale ist die Anlagerung von Cadmium noch weniger stark ausgeprägt.

Auch für Cadmium vergleicht Gerth (1985) die Anlagerung an verschiedenen Reinsubstanzen von Fe-Oxiden, Tonmineralen und Huminsäure. In Klammern angegeben ist der pH<sub>50</sub>-Wert. Folglich nimmt die Affinität von Cadmium zu den verschiedenen Bodenkomponenten in der folgenden Reihe ab:

Birnessit (~0,6) >>> Huminsäure (3,4) >>> Goethit 1 (5,7) = Ferrihydrit (5,7) > amorphes Al-Hydroxid (6,5) = Montmorillonit (6,5) > Goethit 2 (6,6) > Hämatit (6,8) > Kaolinit (7,0) > Illit (7,1)

Im Vergleich mit Zink zeigen sich zum Teil höhere  $pH_{50}$ -Werte. Daraus wird nochmals deutlich, dass eine Mobilisierung von Cadmium schon bei weniger tiefen pH-Werten möglich ist.

### • Kupfer

In Mineralen ist Kupfer vor allem in Form von Sulfiden, Sulfaten, weiteren Sulfosalzen und Carbonaten existent. Daneben liegt es geologisch auch in metallischer Form vor.

Die Hauptanwendung des Kupfers liegt vor allem in der Nutzung von *metallischem Kupfer* sowie Cu-Legierungen. Kupfer wird besonders in der Nähe von Schwerindustriestandorten sowie durch *Verbrennung* fossiler Brennstoffe und Müll atmosphärisch eingetragen. Industrielle Ballungsräume weisen somit stets erhöhte Cu-Gehalte auf. Ein direkter Eintrag in den Boden erfolgt zum Großteil durch Ausbringung von  $CuSO_4$ -haltigem Dünger, Fungiziden und Bakteriziden (Kupfervitriol). Anthropogene Spitzenbelastungen sind weiterhin auf die Ausbringung von mit organischen Cu-Verbindungen kontaminierten kommunalen und industriellen Klärschlämmen sowie die Ablagerung Cu-haltiger Erzabbrände und Filterstäube zurückzuführen.

Obwohl  $Cu^{2+}$  ein *essentieller* Nährstoff ist, der z. B. als Aktivator des Enzymsystems wirkt oder zum Aufbau von Kupferproteinen notwendig ist, tritt bei übermäßiger Zufuhr Warmblüttoxizität auf. Bei höheren Organismen nimmt die funktionelle Bedeutung des Kupfers ab. Es findet eine Anreicherung in Leber, Nieren, Herz, Hirn und Haaren statt. Da Cu-Salze zu den Magen-Darm-Giften zählen, führt eine übermäßige Belastung mit Cu-Salzen vor einer starken Vergiftung zu Brechdurchfällen und Gefäßlähmung (Brand 1989).

Die Hauptspezies von Kupfer in der Bodenlösung sind im sauren Milieu vor allem organische Komplexe und zweiwertiges Cu. Auf Grund der starken Tendenz zur Hydrolyse liegt dies meist in Form von  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  vor. Unter alkalischen Bedingungen dominieren die löslichen Spezies  $CuCO_3^0$ , organische Cu-Verbindungen,  $Cu(OH)_2^0$ ,  $CuB(OH)_4^+$ , und  $Cu(B(OH)_4)_2^0$ .

Auf Grund der teilweise guten Löslichkeit der mineralischen Cu-Phasen, besonders der Sulfate, liegt Kupfer im Boden eher spezifisch an Tonminerale, organische Substanzen und Fe- bzw. Mn-Oxide gebunden vor. Untersuchungen an verschiedenen Böden ergaben im Mittel zu 50 % des Cu-Gehaltes eine *spezifische Sorption* bzw. Einbau in Gitterstrukturen von *Tonmineralen*. Ein weiterer Anteil von 30 % war in Form von *organischen Komplexen* sowie ein Anteil von 15 % an *Hydroxide* gebunden (Alloway 1990). Eine erhöhte Freisetzung kann in manchen Böden daher nur durch eine Auflösung der Tonminerale erfolgen. Hierbei erscheint die spezifische Adsorption an die Tetraederschichten der Tonminerale stärker als an die Oktaederschichten, was in einer höheren Affinität von Kupfer zu Zweischichtmineralen im Gegensatz zu Dreischichtmineralen resultiert. Im Vergleich zu anderen Schwermetallen gilt die Bindungsstärke von Kupfer an organische Substanzen als hoch (Gruhn 1985; Schnitzer und Skinner (I) 1966). In kalkhaltigen Böden hingegen liegt Kupfer durch spezifische Adsorption an  $CaCO_3$  in der durch Säure löslichen und damit relativ mobilen Form vor.

Insgesamt zählt Kupfer jedoch ähnlich Pb eher zu den immobilen Schwermetallen.

### • Nickel

Die Gewinnung von Nickel erfolgt vorrangig aus Sulfiden und Oxiden. Hierbei ist das wirtschaftlich wichtigste Erz Pentlandit  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ . Die häufigste Verwendung findet Nickel in *Legierungen* im Motorbau, zur Oberflächenbeschichtung, für elektronische Komponenten und Batterien sowie als Katalysator und in Pigmenten. Der stärkste atmosphärische Eintrag ist auf Ruße oder Stäube aus der *Verbrennung* von Öl und Kohle bzw. Kraftstoffen im Kfz-Verkehr zurückzuführen. Ebenso von Bedeutung ist die Freisetzung bei der Produktion von Cu- und Ni-Legierungen sowie der Verbrennung von Krankenhausabfällen. Nur zu einem geringen Anteil sind die Belastungen der Böden mit Nickel durch die Ausbringung von Klärschlämmen und Düngemitteln zurückzuführen.

Hohe Ni-Gehalte werden besonders auf Grund ihrer nachgewiesenen *Kanzerogenität* und der allgemeinen potentiellen Warmblüttoxizität als umweltgefährdend angesehen. Der Ersatz essentieller Metalle in Enzymen durch Nickel verursacht eine Unterbrechung des Stoffwechselfades. Jedoch ist Nickel in sehr geringen Spuren auch als essentiell bekannt. Im Enzym Urease von Algen konnte es als Bestandteil nachgewiesen werden. Dies war ebenso der Fall in Bohnen, wobei hierbei bei Mangel ein Ersatz durch andere Spurenstoffe stattfand (Brand 1989).

In der Bodenlösung liegt Nickel in einem oxidierenden und sauren Milieu vor allem in Form der Spezies  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4^0$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$  und organischen Komplexverbindungen vor. Im alkalischen Milieu dominieren die Spezies  $\text{NiCO}_3^0$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{NiB}(\text{OH})_4^+$ . Auf Grund ähnlicher Atomradien besonders von Ni und Fe erfolgt in oxidischen Mineralen häufig ein Ersatz von Fe- sowie Mg-Atomen durch Ni-Atome (Sidophilie). Daraus folgt, dass ein großer Anteil des im Boden vorkommenden Nickels an *Fe- und Mn-Oxide* sowie an *Silikate* und in geringerem Maße an Carbonate *spezifisch gebunden* vorliegen wird. Nur ein geringer Anteil des Nickels liegt in leicht austauschbarer Form vor. Auch die Bindungsstärke an organische Substanzen ist im Vergleich zu anderen Schwermetallen relativ gering (Gruhn 1985; Schnitzer und Skinner (II) 1966). So konnten z. B. nach einer Aufbringung von Klärschlamm nach einer Verweilzeit von 45 Jahren noch 80 % des Nickels in der obersten Bodenschicht gefunden werden (Alloway 1990). Durch Zuführung von Kalk oder organischem Material kann jedoch im Kontaminationsfall die Löslichkeit des Nickels weiter verringert werden.

Auch für Nickel vergleicht Gerth (1985) die Anlagerung an verschiedene Reinsubstanzen von Fe-Oxiden, Tonmineralen und Huminsäure. In Klammern angegeben ist der  $\text{pH}_{50}$ -Wert. Die Affinität von Nickel an die verschiedenen Bodenkomponenten nimmt in der folgenden Reihe ab:

Birnessit (1,6) >> Huminsäure (2,8) >>> Goethit 1 (5,8) > Ferrihydrit (6,3) > Illit (6,4) =  
 Montmorillonit (6,4) > Goethit 2 (6,5) > Hämatit (6,9) = amorphes Al-Hydroxid (6,9) >  
 Kaolinit (7,5)

Trotz der bevorzugten spezifischen Sorption an Oxide ist die Ni-Mobilität verglichen mit der von Cu, Cr und Pb höher, da eine starke pH-abhängige Löslichkeit gegeben ist.

### • Blei

Die häufigste mineralische Erscheinungsform von Blei ist Galena (PbS). Verwendung findet Blei besonders in Batterien sowie früher in Pb-Rohren. In geringeren Anteilen enthalten ist es in Reifen, Kohle, Kunststoffen, Gummi und Farben (Pb-Mennige). Ein Eintrag in die Umwelt erfolgt vor allem durch den Bergbau und Schlämme der *metallerzeugenden* und *-verarbeitenden Industrie*. Anthropogene Spitzenbelastungen in Böden sind ebenso auf die Ausbringung von Klärschlämmen, die Verwendung von  $\text{PbHAsO}_4$  in Insektiziden vor Ersatz durch organische Substanzen und den früher starken Ausstoß durch Kraftfahrzeuge zurückzuführen. Das in Kraftstoffen eingesetzte Pb-Tetraethyl oder Pb-Tetramethyl wird unter anderem zu Pb-Halogenverbindungen umgesetzt. Eine hohe

Kontamination an Blei findet sich besonders an stark frequentierten Straßen in einem Abstand bis zu 50 m.

Blei ist auf Grund seiner langen Verweilzeit in Böden permanent für die Nahrungskette und den menschlichen Metabolismus verfügbar. Es erfolgt eine *Anreicherung* in *Leber* und *Niere* und führt zu einer Störung des Porphyrinstoffwechsels (Eiseneinbau). Die Folge davon sind Funktionsstörungen roter Blutkörperchen, Beeinträchtigungen der Harnsynthese und der Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Durch chronische Belastung kommt es zu Knochenmarksschädigungen. Blei hemmt im Boden neben anderen Schwermetallen (Cr, Cd, Cu, Zn, Mn) die Stickstoffmineralisierung sowie die CO<sub>2</sub>-Produktion (Brand 1989).

Die häufigsten Spezies im Sickerwasser unter oxidierenden und sauren Bedingungen sind Pb<sup>2+</sup>, hydratisiert zu Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> oder Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, organische Komplexe, PbSO<sub>4</sub><sup>0</sup> und PbHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Im Alkalischen dominieren die Spezies PbCO<sub>3</sub><sup>0</sup>, PbHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> und PbOH<sup>+</sup>. Die Anwesenheit von Cl<sup>-</sup> führt verstärkt zu einer Bildung von Chloridkomplexen. Die stärkste Bindung von Blei im Boden herrscht in stabilen *metallorganischen Komplexen* und im *Silikatgitter* durch isomorphen Ersatz von z. B. K- oder Ca-Atomen (Basta und Gradwohl 1997; Gruhn 1985; Schnitzer und Skinner (II) 1966). Neben einem häufigen Vorkommen als *Carbonat* sowie einer spezifischen Sorption an Hydroxide wird Blei in geringen Maßen unspezifisch an Tonminerale und Humusstoffe sorbiert. Auch Zauner und Stahr (1996) stellten fest, dass anthropogenes Blei zu 30 bis 50 % organisch komplexiert sowie in kalkreichen Böden hauptsächlich in der Residualfraktion und als Carbonat vorliegt. Bei der Bestimmung der relativen Oberbodenanreicherung, definiert als Verhältnis des Pb-Gehaltes im Oberboden (0-15 cm) zu dem in unteren Schichten (30-45 cm), wurden Werte zwischen 1,2 und 2 festgestellt. Somit gilt Blei als Schwermetall mit geringer Löslichkeit, Mobilität und Bioverfügbarkeit. Keinen allzu großen Einfluss hat hierauf auch der pH-Wert des Bodens (Alloway 1990).

#### • Thallium

Thallium tritt als Begleiter sulfidischer Erze von *Fe*, *Zn*, *Cu* und *Pb* sowie häufig in *Vergesellschaftung* mit *As* auf. Verwendung fand es bis vor wenigen Jahren in Pestiziden und Rodentiziden (Nagetierbekämpfungsmitteln). Eine weitere Anwendung liegt in der Halbleiter- und *Elektronikindustrie*, in der Glasproduktion, in niedrigschmelzenden Legierungen und als Katalysator für organische Synthesen. Eine Kontamination der Umwelt erfolgt vor allem durch Flugstäube aus der Verhüttung von Zn- und Pb-Sulfaten, aus Zementwerken und durch Kohleverbrennung.

Die Verbindungen des Pb-ähnlichen, jedoch leicht flüchtigen Metalles Thallium gelten als sehr *toxisch*. In Enzymsystemen kann ein Ersatz von K-Atomen durch Tl-Atome stattfinden. Bei erhöhter Zufuhr kommt es beim Menschen zu nervösen Störungen, Depressionen, Schlaflosigkeit und Haarausfall.

Im Sickerwasser des Bodens erfolgt unter reduzierenden Bedingungen eine Anlagerung von Tl<sup>+</sup> an organische Substanzen. In oxidierendem Milieu liegt Thallium meist dreiwertig als gelöstes Tl(OH)<sub>3</sub> vor. Tl<sup>3+</sup> bildet besonders stabile Chlorokomplexe und wird im Boden bevorzugt *unspezifisch* an *Fe*- und *Mn*-Verbindungen *sorbiert*. Im Allgemeinen ist Thallium besonders in Oberböden fixiert, zumal ein dem K ähnliches Verhalten einen isomorphen Ersatz in K-spezifische Bindungen wie Feldspäten und Tonmineralen ermöglicht (Alloway 1990). Generell ist Thallium jedoch geochemisch ähnlich mobil wie Cadmium (Hartmann et al. 1997).

- **Arsen**

Arsen kommt auf der Erde in über 200 verschiedenen Mineralen vor. Den größten Anteil haben hierbei Arsenate, Sulfide, Arsenide, Arsenite sowie Oxide aber auch elementares Arsen. Das häufigste Mineral ist Arsenopyrit  $\text{FeAsS}$ . In der Geologie spielte Arsen oftmals eine Rolle als *Zeigerelement* bei der Suche nach *Gold-* oder *Silberlagerstätten*.

Ein beachtlicher Anteil von 40 % des atmosphärischen Eintrags von Arsen stammen aus der *Verhüttung* von Cu-, Pb-, Ag-, Au- und Zn-Erzen. 20 % der Verbindungen werden durch Kohleverbrennung in die Umwelt emittiert. Ein weiterer Eintrag erfolgt durch die glasverarbeitende Industrie sowie auf natürlichem Wege durch vulkanische Aktivität. Arsen findet als Zusatz von Legierungen, in der Autoindustrie, Halbleiterelektronik, Glasverarbeitung und in der chemischen Industrie Verwendung. Daneben dienen As-Verbindungen als Konservierungsmittel für Holz, Wolle und Leder und als Wachstumsbeschleuniger in der Geflügel- und Schweinezucht. Ein direkter Eintrag in den Boden erfolgte besonders durch in der Zwischenzeit verbotene As-haltige Pestizide (Merian 1984; Alloway 1990).

Die Einstufung von Arsen als potentiell *umweltgefährdend* resultiert aus der im Gegensatz zu As(III) starken Warmblüttoxizität von As(V). Arsen als Stoffwechsel- und Kapillargift stört die Funktion oxidierender Enzyme. Chronische Vergiftungen führen zu Schädigungen des zentralen Nervensystems und Hautveränderungen, was weiterhin zu Haut- und Lungenkrebs führen kann.

Das vorrangig als As(V) und As(III) vorkommende Element liegt in wässriger Phase meist als Anion vor. Dabei spielt die Einstellung der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Spezies der Arsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) und der arsenigen Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) eine große Rolle. Im neutralen und oxidierenden Milieu sind die gut wasserlöslichen Arsenate, insbesondere  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , sowie im weniger oxidierenden Milieu die undissoziierte arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) vorherrschend. Unter reduzierenden Bedingungen fällt Arsen in Form äußerst schwerlöslicher Sulfide aus (Pourbaix 1966; Baes und Mesmer 1976).

Daneben kann im Boden durch Mikroorganismen eine Methylierung zu Methyl-As-Verbindungen stattfinden.

Eine Fixierung im Boden erfolgt an *Fe-* und *Al-Hydroxiden*, *Tonmineralen* und *organischen Substanzen*. Auf Grund ihres amphoteren Charakters ist die spezifische Sorption an Fe-Hydroxide stark pH abhängig. Bei pH-Werten unterhalb des Ladungsnullpunktes erfolgt eine starke spezifische Sorption von *Arsenat* ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ). *Arsenit* ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) hingegen wird meist weniger gut sorbiert, da erst oberhalb von pH = 8 Dissoziation auftritt. Eine vorrangig unspezifische maximale Sorption von Arsen an Huminstoffe wurde für As(V) bei pH = 5,5 und für As(III) bei etwas höherem pH-Wert beobachtet (Alloway 1990).

## 2.2 Sanierungsverfahren

Die wichtigsten Verfahren der Bodensanierung und ihre verschiedenen Umsetzungsformen sowohl für organische als auch anorganische Verunreinigungen sind im Folgenden dargestellt (DVWK 1997; Fachgruppe Wasserchemie 1996; Roos 1995; Müller 1994).

### *On-site/off-site-Verfahren*

#### thermische Verfahren

- Gas-Dampf-Extraktion

- Verbrennung / Pyrolyse

#### chemisch/physikalische Verfahren

- mechanische Bodenwäsche

- elektrolytische Verfahren

- Extraktion mit Säuren oder Komplexbildnern

- Extraktion mit oberflächenaktiven Substanzen oder überkritischem CO<sub>2</sub>

#### biologische Verfahren

- Mieten / Reaktor

- mikrobielle Laugung

- Pflanzenverfahren

### *In-situ-Verfahren*

#### physikalische Verfahren

- Grundwasserreinigung

- Bodenluftabsaugung

- mechanische Bodenwäsche z.B. Hochdruckbodenwäsche

- elektrokinetische Verfahren

#### chemische Verfahren

- Extraktion mit Säuren oder Komplexbildnern

- Oxidation durch Wasserstoffperoxid oder Ozon

#### biologische Verfahren

Eine On-site-Dekontamination von Schwermetallen wurde im Falle des Hamburger Hafensedimentes mit einer physikalisch-mechanischen Methode durchgeführt. Hierbei erfolgt über Spülung, Siebung und Flotation eine Auftrennung des Sedimentes in Grob- und Feinanteil (Detzner et al. 1993). Der die Hauptkontamination tragende Feinanteil wird anschließend deponiert. Somit ist lediglich eine Volumenreduktion erreicht.

Eine physikalisch-mechanische Methode wird auch in-situ im Soilcrete- bzw. Holzmann-Verfahren (Wille 1993) angewendet. Hierbei wird eine Hochdruckinjektionslanze in den Boden eingeführt und mittels eines rotierenden Hochdruckwasserstrahles (500 bar) der Boden gelöst, an Partikeln haftende Schadstoffe durch Scherkräfte abgetrennt bzw. der Feinanteil vom Boden separiert. Der restliche Feststoff wird wieder zurückgeführt (LfU (II) 1993).

Elektrolytische Verfahren nutzen die Oxidation von Metallen an einer Anode bzw. die Metallabscheidung im Kathodenraum. Dieses Prinzip wurde in der Klärschlammbehandlung (Roos 1995) sowie zur Aufbereitung schwermetallhaltiger Extrakte nach Oxidation von Hg mit hypochloriger Säure oder Elution von Cu und Pb mit organischen Säuren in Böden untersucht (Wagner und Calmano 1995).

Elektrokinetische Verfahren dagegen beruhen vorrangig auf der Elektromigration geladener Teilchen im elektrischen Feld (Elektrophorese) sowie der Elektromigration von Flüssigkeiten (Elektroosmose) in und parallel der elektrischen Doppelschicht geladener Bodenpartikeln (Goldmann et al. 1996). Czediwoda et al. (1997) reinigten Cd- und Phenanthren-haltige Schlämme im elektrischen Feld unter Einbau stark saurer oder chelatbildender Kationenaustauscher vor der Kathode. Am Ionenaustauscher

erfolgt Adsorption der Schwermetallionen sowie Neutralisation der durch Elektrolyse von Wasser entstandenen Hydroxylionen und damit eine Vermeidung der Ausfällung schwerlöslicher Schwermetallhydroxide (Khan und Alam 1994). Auch in Brunnen zur Grundwasserreinigung werden elektrische Felder angelegt, um einen Ionentransport in Richtung eines im Brunnen eingebauten Ionenaustauschers zu erzeugen (Hundenborn und Theißen 1992).

On-site durchführbare physikalisch-chemische Verfahren sind z. B. das Müller- (Müller und Riethmayer 1982) bzw. das LGA-Verfahren (Beyer et al. 1990; Roos 1995). Mit Hilfe einer Nassextraktion durch starke Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>) erfolgt ein Herauslösen der Schwermetalle bei pH = 0,5 bis 1. Aus dem Eluat werden die Schwermetalle durch Zugabe einer starken Lauge (Ca(OH)<sub>2</sub>) als Hydroxide bzw. als Sulfide ausgefällt und durch anschließendes Einleiten von CO<sub>2</sub> in Carbonaten mitgefällt. Nachteile dieser Extraktionsverfahren sind jedoch die unspezifische Auflösung der Bodeninhaltsstoffe (Kalkstein, Dolomit, Tonminerale), eine erhebliche Aufsalzung des im Kreislauf geführten Wassers sowie das Einbringen hoher Nitratkonzentrationen bei Extraktion mit Salpetersäure. Zurück bleibt ein denaturierter „Boden“, der seine natürliche Funktion als Lebensraum und Schutzfilter nur schwer wieder erlangen kann.

Ein ähnliches Verfahren wurde von Gaastra und Ried (1988; Ried 1988) im Falle Cd-haltigen Bodens auf dem Gelände eines photochemischen Betriebes in-situ angewandt. Nach einer Extraktion mit HCl bei pH = 3,5 erfolgte die Eluatreinigung jedoch mittels Ionenaustauscher. Die Reinigungsleistung lag für Cd bei 90 % nach Versickerung einer Menge von 100 bis 200 Porenvolumina.

Ein weiteres physikalisch-chemisches Verfahren beruht auf der Verwendung von organischen Komplexbildnern, welche mit Metallionen lösliche Komplexe bilden. Hierdurch erfolgt eine selektive Reinigung ohne Zerstörung der Bodenmatrix. Als Komplexbildner werden NTA und EDTA (Dehnad 1992) sowie Weinsäure und Zitronensäure (Roos 1995) und Aminosäuren bevorzugt im alkalischen Milieu (Fischer et al. 1994) verwendet. Komplexbildner wurden von Keller (1990) auch in In-situ-Untersuchungen eingesetzt. Manche Komplexbildner sind jedoch nur schlecht biologisch abbaubar und es muss somit nach der Behandlung auf eine mittelfristige Mobilisierung der restlichen Schwermetalle geachtet werden. Da besonders während einer In-situ-Maßnahme die Schadstoffmobilität zunimmt, muß sichergestellt sein, dass keine unkontrollierte Ausbreitung im Untergrund stattfinden kann.

Die für organische Schadstoffe bewährte Reinigung durch überkritische Extraktion mit Wasser oder CO<sub>2</sub> wird in neueren Untersuchungen auch auf Schwermetalle in den hochbelasteten Feinkornfraktionen angewandt. Während der überkritischen Extraktion von Boden mit Wasser ( $T_{\text{krit}} = 374^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{krit}} = 221 \text{ bar}$ ) in einer Suspension mit weniger als 5 Gew.-% Boden wird durch Zugabe von 1,6 - 2,6 Mol-% CO<sub>2</sub> eine Absenkung des pH-Wertes auf 2,8 - 3 und damit eine verstärkte Extraktion der Schwermetalle erreicht (Gast 1997).

Auf Grund der Vielfalt an Schadstoffen und der Komplexität der Bindungsformen ist es häufig erforderlich, mehrere Verfahren miteinander zu kombinieren, um einen funktions- und leistungsfähigen Gesamtprozess zu erhalten. Daher sollte für jeden Kontaminierungsfall neu überlegt werden, mit welchen Sanierungsmöglichkeiten der beste Reinigungs- und Wirkungsgrad erzielt werden kann.

### **2.3 Rechtliche Rahmenbedingungen**

Um die Sanierungsdringlichkeit von Bodenkontaminationen bestimmen zu können, gilt es, eine allgemeine Bewertung von Altablagerungen und Altstandorten durchzuführen. Hierzu erfolgte meist in Abhängigkeit der zuständigen Landesbehörde eine flächendeckende historische Erfassung der Flächen und Eintrag in ein Verdachtsflächenkataster. Nach Durchführung einer vergleichenden Erkundung durch orientierende Messungen und, falls notwendig, einer eingehenden Erkundung mit geophysikalischen und geologischen Methoden, erfolgt die Einzelfallbewertung. Die

Sanierungsdringlichkeit wird zur Zeit noch in verschiedenen Konzepten der Länder meist über ein Punktesystem festgestellt. Eine allen Modellen sowie auch dem Bundesbodenschutzgesetzes (BBodSchG 1998) zu Grunde liegende Einteilung erfolgt nach Stoffcharakteristik wie Stoffgefährlichkeit, Standortcharakteristik wie Schadstoffaustrag und Nutzungscharakteristik (Förstner 1995; LfU 1992). Daneben kann jedoch auch die Schutzwürdigkeit des Bodens je nach Seltenheit, Empfindlichkeit und Regenerierbarkeit in Betracht gezogen werden (DVWK 1997).

Den meisten internationalen Regelwerken liegt das Konzept abgestufter Bodenwerte zu Grunde. Es wird zwischen drei verschiedenen Bodenwerten zur Einschätzung der Belastungssituation und zwei Werten zur Vorgabe von Sanierungszielen unterschieden (Roos 1995):

Hintergrundwert:	allgemein verbreiteter Gehalt eines Stoffes in Böden, auch Referenzwert
Prüfwert:	nutzungs- und schutzgutbezogener Gehalt, unter dessen Wert ein Gefahrenverdacht ausgeräumt ist, auch Schwellenwert
Maßnahmenwert:	Konzentrationshöchstwert, bei dem Sanierung notwendig ist, auch Toleranzwert
Sanierungszielwert:	Sanierungsziel sind grundsätzlich Hintergrundwerte oder mindestens entsprechende Prüfwerte
Einbauwert:	Gehalt, der beim Einbau in Bereichen unterschiedlicher Nutzung erlaubt ist

Beispielhaft sind hier wichtige Werte aus der baden-württembergischen Verwaltungsvorschrift (Umweltministerium BW 1993; BodSchG BW 1991), den in Rheinland-Pfalz angewandten ALEX-Merk- und Informationsblättern (LfUG 1996) sowie zum Vergleich die Werte der TrinkwV (1990) dargestellt (Tabelle 2.5). Bei den Konzentrationen von Zn und Cu in der TrinkwV handelt es sich um Richtwerte, die nach einer Stagnation des Wassers von 12 h in Rohrleitungen gültig sind.

Tabelle 2.5: wichtige Grenzwerte für Boden und Wasser

	Verwaltungsvorschrift BW		ALEX-Merkblätter	VwV BW	ALEX-Merkblätter	TrinkwV
	Hintergrundwert Boden (H-B)	Prüfwert für Siedlungsflächen (P-M2)	orientierender Prüfwert (oPW2)	Prüfwert für Wasser (P-W)	orientierende Einleiterkonzentration (oEL)	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/L	µg/L	µg/L
Zn	35 - 150	Einzelfallent.	600	1500	100	5000
Cd	0,2 - 1,0	15	10	3	5	5
Cu	10 - 60	Einzelfallent.	200	100	100	3000
Ni	15 - 100	100	200	20	50	50
Pb	25 - 55	500	500	10	50	40
Tl	0,2 - 0,7	4	5	8	8	
As	6 - 17	30	60	10	50	10

Bei der Wiedereinleitung von im Zuge einer Sanierungsmaßnahme entnommenem Grundwasser in Oberflächengewässer sind in Rheinland-Pfalz die oEL-Werte sowie in Baden-Württemberg die doppelten P-W-Werte, mit Ausnahme von Zn mit 500 µg/L, einzuhalten. Für die Durchführung und Finanzierung einer Sicherung oder Sanierung zuständig sind letztendlich sowohl Handlungs- (Verursacher) wie auch Zustandstörer (Grundstückseigentümer) (Weber und Neumaier 1993).

## 3 Theoretische Beschreibung der Elution

### 3.1 Bestehende Modellansätze

Die bestehenden Modelle zur Simulation der in einem porösen System oder Grundwasserleiter stattfindenden Gleichgewichts- und Transportprozesse lassen sich in drei Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe betrachtet *Reaktionen* von gelösten und festen Stoffen in wässriger Lösung ohne Berücksichtigung einer Grundwasserströmung (Programme: PHREEQC, Parkhurst 1995; HYDRAQL, Papelis et al. 1988; EQ3/6, Wolery 1995; GEOCHEM, Sposito und Mattigold 1980; AWASANT4, Eberle 1986). Sorptionsprozesse können hierbei mit Hilfe mechanistischer Ansätze wie der Oberflächenkomplexbildungstheorie simuliert werden (Gräbe 1997; Programme: PHREEQC, HYDRAQL). Die notwendigen Adsorptionskonstanten müssen jedoch auf der Basis aufwendiger Messungen für alle relevanten Metalle auf verschiedenen mineralischen Phasen fixiert werden. Da diese oftmals experimentell nicht im Einzelnen zu bestimmen sind, erfolgt in natürlichen komplexen Aquiferen die Beschreibung über einfache Gleichgewichtsansätze nach Henry, Freundlich und Langmuir. Eine theoretische Verknüpfung der Freundlich-Isothermen mit der Oberflächenkomplexbildungstheorie versuchte dabei Nakahara (1996) aufzustellen.

Eine weitere große Gruppe befasst sich ausschließlich mit *Strömungsfeldern* und *hydrodynamischem Transport* in Grundwassersystemen (Übersicht bei Kinzelbach 1987).

Für die Beschreibung der Verfügbarkeit und des Transports anorganischer und organischer Schadstoffe, insbesondere von Schwermetallen, im Boden sind jedoch Modellansätze unter Betrachtung des hydrodynamischen Transports und der Wechselwirkungen zwischen Lösung und Festphase von Bedeutung. Zur Berechnung des hydrodynamischen Transports steht die Konvektions-Dispersions-Differentialgleichung zur Verfügung. Hierbei wird zum einen in geometrisch definierten Modellen versucht den Transport in geometrisch angeordneten Kapillaren zu beschreiben. Meist erfolgt jedoch in geometrisch nicht definierten Modellen die Annahme einer statistischen Verteilung der Porenräume (Kerk 1985). Unterschieden wird ebenso zwischen Poren- und Kluftgrundwasserleitung (Pfungsten 1990) sowie zwischen gesättigten und ungesättigten Verhältnissen (Waßmuth 1992).

Wechselwirkungen mit der Festphase wie Sorptionsprozesse werden mit linearen (Reardon 1981) oder nichtlinearen Gleichgewichtsansätzen (Freundlich- oder Langmuir-Isothermen) dargestellt (Cerník et al. 1994). Oftmals ist die Beschreibung einer Komponente mit einer Isotherme nicht ausreichend, so dass für eine Komponente unterschiedliche Typen von Adsorptionsplätzen eingeführt werden (Multisite-Isothermen, Multireaction-Modell), denen häufig ein unterschiedlich kinetisch gehemmtes Sorptionsverhalten zugeordnet wird (Selim et al. 1992; Schulz und Reardon 1983; Kónya et al. 1988). Auch der Einfluss organischer Verbindungen auf die Schwermetallsorption wurde dabei betrachtet (Hodel et al. 1995). Schulz und Baumann (1985; Dahmke et al. 1986) berücksichtigten in ihrem Ansatz zur Berechnung kinetisch kontrollierter Entkalkung von Boden in der ungesättigten Zone neben der Sorption auch Lösungsgleichgewichte. In weiteren Ansätzen werden mikrobielle Abbauprozesse betrachtet (Schäfer 1992; Lensing et al. 1994).

Aufwendiger wird die Modellbildung durch gekoppelte Strömungsgleichungen sobald eine Mehrphasenströmung zu berücksichtigen ist (Dorgarten 1991).

Zur Lösung der Transport- und Reaktionsgleichungen in gesättigten Systemen sind verschiedene auf numerischen Methoden basierende Softwarepakete bekannt. Den Transport, kinetisch kontrollierte Reaktionen einer bestimmten Anzahl von Spezies (Redoxreaktionen), mikrobiologische Abbauprozesse, Bioturbation und Bioirrigation in Sedimenten betrachten die Softwarepakete CANDI (Boudreau 1996) und STEADYSED1 (van Cappellen und Wang 1996). Eine Modellierung des Transports und der kinetisch kontrollierten Sorption unter Berücksichtigung zwei verschiedener Adsorptionsplätze einer Komponente liefert CXTFIT (Toride et al. 1995) (1-D) und SOTS (Selim und Amacher 1988). Den Transport, Sorptionsprozesse sowie chemische Gleichgewichtsberechnungen mit

gelösten und festen Phasen durch Kopplung mit PHREEQC (Parkhurst 1995) betrachten die Softwarepakete TReAC (Nitzsche 1997) (1 - 3-D) und CoTReM (Landenberger 1998; Hamer und Sieger 1994) (1-D). Das auf DISPER (Flühler und Jury 1983) aufbauende CoTReM berücksichtigt tiefenabhängige hydrodynamische Parameter und Konzentrationen, zwei verschiedene kinetisch kontrollierte Adsorptionsplätze pro Komponente sowie festgelegte Redoxgleichgewichte (REDOX). Zusätzlich kann eine Bioirrigation und Sedimentation von Feststoff insbesondere auf Sedimente angenommen werden. Berechnet werden können sowohl Durchbruchkurven als auch Konzentrationsprofile.

Da die Simulation des Schwermetalltransports in dieser Arbeit mit CoTReM durchgeführt wurde, werden im Folgenden hauptsächlich die in CoTReM angewendeten Gleichungen und Verfahren dargestellt.

## 3.2 Grundlagen der Sorption

### 3.2.1 Sorptionsgleichgewicht

Zur Beschreibung der Sorption existieren verschiedene Modellvorstellungen (Kap. 2.1.1). Neben der Betrachtung von Reaktionsmechanismen und Bindungszuständen z. B. mit Hilfe des Oberflächenkomplexbildungsmodells kann die Beschreibung mit Hilfe einfacher linearer (Henry) oder nicht-linearer (Freundlich, Langmuir) Gleichgewichtsansätze erfolgen.

Zur Beschreibung von *Sorptionsgleichgewichten* von Schwermetallen auf real kontaminierten Böden wird hier ein Ansatz nach *Langmuir* gewählt. Vorteil dieser von einer monomolekularen Bedeckung der Adsorbensoberfläche ausgehenden Modellvorstellung ist die Tatsache, dass in der Berechnung eine maximale Beladung berücksichtigt wird und die Abschätzung für weite Konzentrationsbereiche gültig ist. Diese maximale Beladung  $q_{\max}$  ist bei den verwendeten real kontaminierten Böden bereits vorgegeben.

Werden im Gleichgewicht Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten als gleich angenommen, so führt der Ansatz nach Langmuir auf die folgende Isothermengleichung:

$$q = q_{\max} \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c}, \quad (3.1)$$

$q, q_{\max}$	Beladung des Bodens, maximal, im Gleichgewicht in mol/g,
$c$	Konzentration der Lösung im Gleichgewicht in mol/L,
$K_L$	Langmuir-Konstante in L/mol.

Die Langmuir-Konstante  $K_L$  beschreibt dabei die Affinität oder Bindungsenergie eines Moleküls zur Oberfläche des Feststoffes. Manchmal wird sie auch als Verteilungsquotient bezeichnet.

### 3.2.2 Kinetik der Sorption

Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts für ein Sorptivmolekül oder -ion zwischen einer Feststoffoberfläche und einer Lösung ist stets eine Funktion der Zeit. Zur Beschreibung der Sorptionskinetik existieren verschiedene Modellvorstellungen. Bei *Filmdiffusion* liegt der Transportwiderstand vollständig in der das Adsorbenskorn umgebenden Grenzschicht. Bei *Korndiffusion* wird zusätzlich der Widerstand des Transports von Sorptivmolekülen im Inneren des Kornes betrachtet. Dieser Transport kann entweder in den flüssigkeitsgefüllten Poren ablaufen, indem die Sorptivmoleküle in der Porenflüssigkeit in das Korninnere diffundieren (*Porendiffusion*), oder als

Wanderung von bereits an den Porenwänden adsorbierten Molekülen im adsorbierten Zustand (*Oberflächendiffusion*) (Sontheimer et al. 1985).

Wird die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit Hilfe des vereinfachten Oberflächendifusionsmodells beschrieben, so ergibt sich die folgende Differentialgleichung für die zeitliche Abhängigkeit der mittleren Beladung des Korns  $\bar{q}(t)$  (Sontheimer et al. 1985):

$$\frac{\partial \bar{q}(t)}{\partial t} = \frac{6\beta_s}{d_p} (q(r = d_p / 2) - \bar{q}(t)), \quad (3.2)$$

$\beta_s$  Stofftransportkoeffizient im Adsorbenskorn in m/s,  
 $d_p$  Korndurchmesser in m,  
 $r$  Kornradius in m.

Die Beladung am Kornrand  $q(r = d_p/2)$  steht im Gleichgewicht mit der Lösungskonzentration am Kornrand.

Die Bestimmung der individuellen Stofftransportkoeffizienten einzelner Komponenten ist in komplexen Systemen meist mit hohem experimentellem und rechnerischem Aufwand verbunden (Sontheimer et al. 1985). In dieser Arbeit wird ein summarischer Ansatz nach dem Modell der Filmdiffusion nicht nur für ein einzelnes Adsorbenskorn, sondern für den gesamten Bilanzraum eines Bodenkompartmentes verwendet (Helfferich 1959). Als treibendes Gefälle der als Reaktion n-ter Ordnung betrachteten Sorption wird dabei nicht nur die Differenz zwischen momentaner mittlerer Beladung des Korns  $\bar{q}$  und der Gleichgewichtsbeladung am Kornrand  $q(r = d_p/2)$ , sondern die Differenz zwischen momentaner mittlerer Beladung  $\bar{q}$  und der Beladung  $q^*$  im Gleichgewicht des gesamten Systems betrachtet. Der dabei auftretende summarische Faktor, der den Stofftransportkoeffizienten ersetzt, ist experimentell leichter zugänglich. Die Differentialgleichung besitzt somit die folgende formal gleiche Form:

$$\frac{\partial \bar{q}(t)}{\partial t} = \sum_{b=1}^{b_{\max}} k_b \cdot (q_b^*(c) - \bar{q}(t))^n, \quad (3.3)$$

$k_b$  Geschwindigkeitskonstante der Sorption in  $h^{-1}$ ,  
 $q_b^*(c)$  Gleichgewichtsbeladung aus Isotherme in mol/g,  
 $b$  Anzahl der einzelnen Bindungsvarianten (Isothermen) pro Stoff,  
 $n$  Reaktionsordnung.

Sind verschiedene Isothermenbereiche für ein Sorptiv notwendig, so werden diese summarisch berücksichtigt.

### 3.3 Grundlagen des hydrodynamischen Stofftransports

#### 3.3.1 Grundwasserströmung

Zur Beschreibung des Stofftransports in porösen Systemen bzw. Grundwasserleitern ist sowohl die Berechnung des Strömungsfeldes der transportierenden Flüssigkeit als auch der Transportphänomene der gelösten Stoffe notwendig.

In einem anisotropen gespannten Grundwasserleiter hat die Strömungsgleichung unter horizontalebener Betrachtung im instationären Fall die folgende Form (Herrling 1984):

$$S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_{xx} \cdot h^* \cdot \frac{\partial h}{\partial x} + k_{xy} \cdot h^* \cdot \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_{yx} \cdot h^* \cdot \frac{\partial h}{\partial x} + k_{yy} \cdot h^* \cdot \frac{\partial h}{\partial y} \right) + q', \quad (3.4)$$

$h$	Standrohrspiegelhöhe im Grundwasserleiter in m,
$S$	Speicherkoeffizient,
$k_{ij}$	Durchlässigkeitsbeiwert $k_f$ in Abhängigkeit der Raumrichtung $x, y$ (Tensor) in m/s,
$h^*$	Grundwasserleitermächtigkeit in m,
$q$	Quellen- und Senkenterm in m/s.

Hierin sind die Kontinuitätsgleichung und das bei konstanter Fluidsdichte gültige Gesetz von Darcy

$$v_f = -k_f \cdot \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (3.5)$$

enthalten, welches das treibende Gefälle der Strömung beschreibt (Glg. 3.5). Die mittlere Fließ- oder Filtergeschwindigkeit  $v_f$  (Leerrohrgeschwindigkeit in der Verfahrenstechnik) ist dabei als Volumenstrom  $\dot{V}$  pro durchflusswirksame Querschnittsfläche  $A$  definiert (Mutschmann und Stimmelmayer 1995). Als mittlere tatsächliche Geschwindigkeit eines Flüssigkeitselementes ergibt sich die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  unter Berücksichtigung der effektiven Porosität  $\epsilon_{\text{eff}}$  zu

$$v_a = \frac{v_f}{\epsilon_{\text{eff}}}. \quad (3.6)$$

Im Gegensatz zu großräumigen Grund- und Sickerwassersystemen ist in Säulenversuchen die Filtergeschwindigkeit einfach zu bestimmen, so dass die Ermittlung des Strömungsfeldes entfällt (Hamer und Sieger 1994).

### 3.3.2 Transportphänomene

#### • Konvektion

Unter Konvektion (Advektion) versteht man die Bewegung von Inhaltsstoffen in Richtung der Grundwasserströmung. Eine Konzentrationsfront wird durch Konvektion ohne Veränderung ihrer Kontur mit der Filtergeschwindigkeit  $v_f$  fortbewegt. Unter makroskopischer Betrachtungsweise (Elementarvolumen  $\gg$  Einzelpore; bezogen auf den Gesamtquerschnitt) ergibt sich der Stofffluss  $J_A$  (in  $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) im eindimensionalen Fall zu

$$J_A = v_f \cdot c = \epsilon_{\text{eff}} \cdot v_a \cdot c, \quad (3.7)$$

$c$  Konzentration in Lösung in  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

#### • molekulare Diffusion

Die durch die Brown'sche Molekularbewegung verursachte molekulare Diffusion bewirkt einen von Richtung und Betrag der Strömungsgeschwindigkeit unabhängigen Konzentrationsausgleich gelöster Inhaltstoffe. Das 1. Fick'sche Gesetz (Glg. 3.8) beschreibt die Abhängigkeit des molekularen Diffusionsflusses  $J_{\text{mD}}$  (in  $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) in freier Lösung vom Konzentrationsgradienten (eindimensional, stationär):

$$J_{\text{mD}} = -D_{\text{mD}} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (3.8)$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient  $D_{\text{mD}}$  (in  $\text{m}^2/\text{s}$ ) ist von der diffundierenden Substanz, der Temperatur sowie dem Aggregatzustand des Mediums abhängig. Für die Diffusion verschiedener Schwermetalle in verdünnter wässriger Lösung ergibt sich bei  $20^\circ\text{C}$  ein Mittelwert von  $6,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (detaillierte Auflistung s. Boudreau 1997).

In porösen Systemen kann ein Stoff nicht ungehindert diffundieren. Dies wird durch die sogenannte Tortuosität  $\theta$  beschrieben, dem Verhältnis zwischen der realen und der kürzesten Distanz zwischen zwei Punkten im Porenraum. Dadurch ergibt sich eine vom Grundwasserleiter abhängige Diffusionskonstante  $D_{sD}$  mit

$$D_{sD} = \frac{D_{mD}}{\theta^2}. \quad (3.9)$$

Die Tortuosität kann nur indirekt über Widerstandsverhältnisse gemessen oder über die Porosität abgeschätzt werden. Hier findet die Abschätzung  $\theta^2 = \epsilon^{-1}$  Anwendung (Gesetz nach Archie, Boudreau 1997). Unter Berücksichtigung des effektiven Porenvolumens ergibt sich der eindimensionale diffusive Stofffluss in einem porösen System  $J_{sD}$  zu (Hamer und Sieger 1994)

$$J_{sD} = -\epsilon_{\text{eff}} \cdot D_{sD} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (3.10)$$

### • Dispersion

Auf Grund der korngerüstbedingten Dispersion werden die von einem Punkt ausgehenden Stoffteilchen im porösen System in Fließrichtung unterschiedlich weit transportiert und unterschiedlich weit vom mittleren Weg abgelenkt. Die Ursache der somit auftretenden mechanischen Vermischung liegt in den unterschiedlichen Fließzeiten einzelner Flüssigkeitsteilchen für eine bestimmte Strecke im porösen Medium auf Grund der verschiedenen Längen, Breiten und Verzweigungen der Fließkanäle. Der dispersive Stofffluss kann analog dem diffusiven Stofffluss durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden (Glg. 3.10). Der Dispersionskoeffizient ist von Strukturgrößen des porösen Systems wie Porosität  $\epsilon$ , Schüttdichte  $\rho_{\text{Sch}}$ , Partikeldurchmesser  $d_p$ , Ungleichförmigkeitsgrad  $U$ , Kornform, Kornrundung und dessen Textur (Inhomogenität) sowie von der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  abhängig (Klotz 1992, UBA 1985) (Glg. 3.11):

$$D_1 = \alpha_1 \cdot v_a^\mu. \quad (3.11)$$

Die longitudinale Dispersivität  $\alpha_1$  enthält somit die Abhängigkeit des longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_1$  von Strukturgrößen. Der Exponent  $\mu$  nimmt je nach Verhältnis von Konvektion zu Diffusion Werte zwischen 1 und 1,2 an (Pfannkuch 1963). Bei dominierender Konvektion wird von einer linearen Abhängigkeit ausgegangen. Die transversale Dispersivität  $\alpha_t$  senkrecht zur Fließrichtung folgt der selben Gesetzmäßigkeit und kann meist mit  $0,1 \cdot \alpha_1$  angenommen werden. Die Dispersivität nimmt in der Regel bei größer werdendem Betrachtungsmaßstab zu (Kinzelsbach 1987, UBA 1985).

Experimentell lassen sich *diffusive* und *dispersive Effekte* nicht unterscheiden. Aus diesem Grund können die Koeffizienten  $D_{sD}$  und  $D_1$  durch einen ebenfalls longitudinalen *summarischen Koeffizienten*  $D$  beschrieben werden. Analog zu Gleichung 3.10 ergibt sich der diffusiv/dispersive Stofffluss  $J_D$  (in  $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ ) damit zu

$$J_D = -\epsilon_{\text{eff}} \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -\epsilon_{\text{eff}} \cdot (\alpha_1 \cdot v_a^\mu + D_{sD}) \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (3.12)$$

Experimentell erfolgt die Bestimmung der Diffusions/Dispersionskoeffizienten aus Tracerversuchen unter Betrachtung der Halbwertsbreite aufgenommener Konzentrations-Zeit-Verteilungen des konservativen Tracers an einem bestimmten Ort in oder nach dem porösen System (Taylor 1989, UBA 1985).

Eine Abschätzung des summarischen Diffusions/Dispersionskoeffizienten kann mit Hilfe der Pecletzahl aufgestellt werden. Die Pecletzahl ist hierbei das Verhältnis von konvektivem Fluss zu diffusivem Fluss:

$$Pe = \frac{v_f d_p}{D_{mD}}, \quad (3.13)$$

$d_p$  äquivalenter Partikeldurchmesser in m; Annahme: bei 50 % Siebdurchgang  $d_{50}$ .

Bei  $Pe = 1$  tragen die Phänomene Konvektion und Diffusion zu ähnlichen Anteilen zum Stofftransport bei. Bei ungefähr  $Pe > 100$  kann die Diffusion gegenüber der Konvektion und Dispersion vernachlässigt werden.

Boudreau (1997) beschreibt eine aus Tracerversuchen resultierende Abhängigkeit des Diffusions/Dispersionskoeffizienten  $D$  von der Pecletzahl und dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{mD}$  im Bereich von  $Pe \approx 1$ :

$$D = 0,7 \cdot D_{mD} + \frac{2,5 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^2 \cdot Pe^2}{c + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot Pe} D_{mD}, \quad (3.14)$$

$c$  Konstante: 8,8 für geordnete Packungen, 7,7 für ungeordnete Packungen.

Im Bereich  $5 < Pe < ca. 200$  wurde von Pfannkuch (1963) die folgende Abschätzung aufgestellt:

$$D = \alpha \cdot Pe^{1,2} \cdot D_{mD}, \quad (3.15)$$

$\alpha$  Konstante:  $\sim 0,5$ .

Pfannkuch (1963) beschreibt Abhängigkeiten für insgesamt fünf  $Pe$ -Regime ( $< 0,3$ ;  $0,3 - 5$ ;  $5 - ca. 200$ ;  $ca. 200 - 150\,000$ ;  $> 150\,000$ ).

### 3.3.3 Grundgleichung des Stofftransports

Die Herleitung der Grundgleichung des Stofftransports (Transportgleichung) in einem flüssigkeitsgesättigten Porensystem erfolgt über eine Massenbilanz, welche in einem repräsentativen Elementarvolumen (REV) mit den Kantenlängen  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  und  $\Delta z$  während eines Zeitintervalls  $\Delta t$  aufgestellt wird. Die einzelnen Massenflüsse setzen sich aus konvektivem Massenfluss  $J_A$  und diffusiv/dispersivem Massenfluss  $J_D$  zusammen. Für die Massenbilanz in  $x$ -Richtung gilt schließlich:

$$\Delta m_x = -[\Delta J_A + \Delta J_D] \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t, \quad (3.16)$$

$m$  Stoffmenge in mol,

unter Differenzbildung der ein und ausströmenden Stoffflüsse. Nach Division durch  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  und  $\Delta t$  ergibt sich daraus

$$\frac{\Delta m_x}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta J_A}{\Delta x} - \frac{\Delta J_D}{\Delta x}. \quad (3.17)$$

Wird der Quotient aus Masse  $m_x$  und Elementarvolumen  $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$  durch die im REV enthaltenen Stoffmenge, ausgedrückt als Konzentration  $c_{total}$  (in  $\text{mol/m}^3$ ), ersetzt und strebt das Zeitintervall und die Kantenlängen des REV gegen 0, so erhält man

$$\frac{\partial c_{total}}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} - \frac{\partial J_D}{\partial x}. \quad (3.18)$$

Die Konzentration  $c_{\text{total}}$  schließt hier die gesamte im REV vorhandene Stoffmenge mit ein, sowohl in Lösung als auch an Festphase.

Ersetzt man die Massenflüsse  $J_A$  und  $J_D$  mit Hilfe der Gleichungen 3.7 und 3.12 und berücksichtigt nur gelöste Stoffe, so ergibt sich im eindimensionalen Fall die Transportgleichung (inhomogen, 2. Ordnung)

$$\frac{\partial(\epsilon_{\text{eff}} c)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(\epsilon_{\text{eff}} \cdot v_a(x) \cdot c) + \frac{\partial}{\partial x}(\epsilon_{\text{eff}} D(x) \frac{\partial c}{\partial x}). \quad (3.19)$$

### 3.4 Wechselwirkungen zwischen Lösung und Festphase

#### 3.4.1 Sorption

Wird für den transportierten Stoff eine sorptive Wechselwirkung mit der Festphase angenommen, so muss die gesamte im REV vorhandene gelöste und sorbierte Stoffmenge  $c_{\text{total}}$  berücksichtigt werden (Glg. 3.20)

$$c_{\text{total}} = \epsilon_{\text{eff}} \cdot c + (1 - \epsilon_{\text{eff}}) \cdot \rho_s \cdot q = \epsilon_{\text{eff}} \cdot c + \rho_{\text{Sch}} \cdot q, \quad (3.20)$$

$\rho_s$  Dichte des Feststoffkorns in  $\text{g/cm}^3$ ,  
 $\rho_{\text{Sch}}$  Schüttdichte in  $\text{g/cm}^3$ ,  
 $q$  Beladung des Feststoffes in  $\text{mol/g}$ .

Wird dies nun in Gleichung 3.19. berücksichtigt und  $\epsilon_{\text{eff}}$  als orts- und zeitunabhängig betrachtet, so ergibt sich die Transportgleichung mit einem zusätzlichen Term zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_{\text{Sch}}}{\epsilon_{\text{eff}}} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(v_a(x) \cdot c) + \frac{\partial}{\partial x}(D(x) \frac{\partial c}{\partial x}). \quad (3.21)$$

Die Verknüpfung zwischen  $q$  und  $c$  wird über eine Sorptionsisotherme (linear, Freundlich, Langmuir) hergestellt ( $\frac{\partial q}{\partial c}$ ) (Kap. 3.2.1). Oftmals wird der dimensionslose Retardationsfaktor  $R$  eingeführt, so dass die Transportgleichung die folgende Form annimmt:

$$R \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(v_a(x) \cdot c) + \frac{\partial}{\partial x}(D(x) \frac{\partial c}{\partial x}), \quad (3.22)$$

mit  $R = 1 + \frac{\rho_{\text{Sch}}}{\epsilon_{\text{eff}}} \cdot \frac{\partial q}{\partial c}$ .

Folgen die Sorptionsprozesse formal einer chemischen Reaktionsgleichung mit einem Zeitgesetz  $n$ -ter Ordnung, so muss Gleichung 3.21 zusammen mit Gleichung 3.3 als gekoppeltes System partieller Differentialgleichungen gelöst werden (Hamer und Sieger 1994).

#### 3.4.2 Lösungs- / Fällungsprozesse und weitere chemische Reaktionen

Die Konzentration gelöster Stoffe kann sich zusätzlich durch Lösungs- und Fällungsprozesse, Komplexbildung, Dissoziation und Redoxreaktionen verändern. Diese Vorgänge können prinzipiell durch einen zusätzlichen Quellen- oder Senkenterm auf der rechten Seite in Gleichung 3.19 beschrieben werden. Im Allgemeinen existieren jedoch kaum einfache Ausdrücke zur Beschreibung, da die Lage des Gleichgewichtszustands u. a. von der Zusammensetzung, vom chemischen Milieu (pH, Redoxpotential), von Temperatur und Druck der Lösung abhängt. Oftmals ist auch eine

reaktionskinetische Beschreibung erforderlich (Baumann et al. 1985, Buhmann und Dreybrodt 1985). Mit Hilfe von Gleichgewichtskonstanten aus dem Massenwirkungsgesetz lässt sich bei gegebenen Konzentrationen ein Gleichungssystem für die beteiligten Phasen und Stoffe aufstellen. Unter Beachtung der Gibbs'schen Phasenregel können damit Reaktionen bis zum thermodynamischen Gleichgewicht berechnet werden.

Einfache Quellen- oder Senkenterme lassen sich aufstellen, sofern für ein Reaktionsgleichungssystem Gesetzmäßigkeiten für die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r$  (Umsatzraten) aller  $c$  beeinflussenden Reaktionen und die stöchiometrischen Faktoren  $v$  der interessierenden Spezies bekannt sind. Als zusätzlicher Quellen- oder Senkenterm kann somit eine Stoffzu- oder -abnahme (Glg. 3.23) in der Transportgleichung berücksichtigt werden (Hamer und Sieger 1994):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum v \cdot r(x), \quad (3.23)$$

$r$  Reaktionsgeschwindigkeit in  $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ,  
 $v$  stöchiometrischer Faktor.

### 3.5 Numerische Lösung der gekoppelten Gleichungen

Ein aus Transport- und Reaktionsgleichungen gekoppeltes Gleichungssystem kann mit Hilfe der Ein-Schritt-Methode simultan gelöst werden. Die Methode zeichnet sich durch hohe Genauigkeit, jedoch auch durch mit der Anzahl der Stoffe steigendem Rechenaufwand aus. Im Modell CoTRem wird daher das für komplexe Fragestellungen besser geeignete sequentielle Zwei-Schritt-Verfahren (Mischzellen-Ansatz (Schulz und Reardon 1983), Methode der Operatoraufspaltung) verwendet. Die Strategie besteht in der entkoppelten Berechnung von hydrodynamischem Transport und chemischer Reaktion (Quellen- oder Senkenterm):

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{\text{transport}} = - \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot c) + \frac{\partial}{\partial x} (D(x) \frac{\partial c}{\partial x}), \quad (3.24)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{\text{reaktion}} = \sum v \cdot r(c_1, \dots, c_m), \quad (3.25)$$

$r$  Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von allen  $m$  im System befindlichen Spezies in  $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ .

In einem Zeitschritt wird die Transportgleichung zunächst für jede der  $m$  Spezies gelöst (Glg. 3.24). Mit diesen neuen Konzentrationen erfolgt noch im selben Zeitschritt die Berechnung der Reaktionsgleichung (Glg. 3.25). Das Modell CoTRem berechnet im zweiten Schritt zunächst kinetisch kontrollierte Sorptionsprozesse. Im Anschluss daran werden spezielle Redoxreaktionen und allgemeine Gleichgewichtsreaktionen durch Übergabe in die weiteren Programmteile REDOX und PHREEQC, sozusagen im dritten Schritt, berechnet (Landenberger 1998).

### 3.6 Numerische Lösung des Transportgleichung

Für die Anwendung eines finiten Differenzenverfahrens zur Lösung der Transportgleichung in heterogenen und anisotropen Modellgebieten wird im eindimensionalen Fall das betrachtete Modellgebiet in  $x$ -Richtung in  $n+2$  Elementarvolumen (REV) ( $i = 0, \dots, n+1$ ) mit Kantenlängen  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  und  $\Delta x_i$  eingeteilt. Die zeitliche Diskretisierung erfolgt in Zeitschritten  $\Delta t$  (Index  $j$ ) (explizit, implizit,

Crank-Nicolson-Verfahren). Im Modell CoTRem findet das Crank-Nicolson-Verfahren (zeitliche Ableitung bezüglich  $t+\Delta t/2$ ) Anwendung.

Die partiellen Ableitungen der zu lösenden Gleichung werden durch eine Näherung unter Verwendung endlicher Differenzen ersetzt. Für den konvektiven Massenaustausch  $\Delta m_A$  im  $REV_i$  folgt aus Gleichung 3.7:

$$\Delta m_A = \varepsilon_{\text{eff}} \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t \cdot \left( v_i \cdot \frac{c_{i-1}(t) + c_i(t)}{2} - v_{i+1} \cdot \frac{c_i(t) + c_{i+1}(t)}{2} \right). \quad (3.26)$$

Der diffusiv/dispersive Massenaustausch  $\Delta m_D$  ergibt sich aus Gleichung 3.12 mit:

$$\Delta m_D = \varepsilon_{\text{eff}} \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t \cdot \left( D_i \cdot \frac{c_{i-1}(t) - c_i(t)}{\frac{\Delta x_{i-1}}{2} + \frac{\Delta x_i}{2}} - D_{i+1} \cdot \frac{c_i(t) - c_{i+1}(t)}{\frac{\Delta x_i}{2} + \frac{\Delta x_{i+1}}{2}} \right). \quad (3.27)$$

Die im Zeitintervall  $\Delta t$  erfolgte Massenänderung  $\Delta m_x$  im  $REV_i$  erfolgt mit

$$\Delta m_x = \varepsilon_{\text{eff}} \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta x_i \cdot (c_i(t + \Delta t) - c_i(t)). \quad (3.28)$$

Wird  $\Delta m_A$  und  $\Delta m_D$  jeweils zur Zeit  $t$  und  $t+\Delta t$  aufgestellt und diese Näherungen in die Massenbilanz eingesetzt, so ergibt sich eine Differenzgleichung, die für jeden Punkt der Raumdiskretisierung  $i$  in jedem Zeitschritt  $j$  aufgestellt werden muss, zuzüglich der Randbedingungen. Für die reine Konvektions-Diffusionsgleichung ergibt sich ein lineares Gleichungssystem. Das LGS hat im eindimensionalen eine tridiagonale Gestalt und kann mit dem Gauss-Jordan-Verfahren oder dem Thomas-Algorithmus gelöst werden (Hamer und Sieger 1994).

Bei Berücksichtigung nichtlinearer Wechselwirkungen, wie der Sorption nach Langmuir, erhält man ein nichtlineares Gleichungssystem. Zu dessen Lösung wird auf ein iteratives Lösungsverfahren, das Newton-Raphson-Verfahren, zurückgegriffen. Das nichtlineare Gleichungssystem ist dazu zunächst als Nullstellenproblem zu formulieren:

$$F(C) = f_i(c_1, c_2, \dots, c_n) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.29)$$

Der Vektor  $F$  faßt dabei alle von den Unbekannten  $C = (c_1, c_2, \dots, c_n)$  abhängigen Funktionsgleichungen des Systems zusammen. Durch Taylorreihenentwicklung erster Ordnung um die erste Näherung  $C^0$  wird die Vektorfunktion  $F(C)$  linearisiert,

$$F(C) \approx F(C^0) + \left. \frac{\partial(f_1, f_2, \dots, f_n)}{\partial(c_1, c_2, \dots, c_n)} \right|_{C^0} (C - C^0). \quad (3.30)$$

Vorrausgesetzt wird die stetige Differenzierbarkeit der Funktionen  $f_i$  nach den Unbekannten  $c_i$ . Nach Nullsetzen der Taylorreihenapproximation von  $F(C)$  wird das System auf das folgende lineare Gleichungssystem reduziert:

$$\left. \frac{\partial F(C)}{\partial C} \right|_{C^v} \cdot (C^{v+1} - C^v) = -F(C^v). \quad (3.31)$$

Ausgehend von einem Starwert  $C^v$  können die gesuchten Konzentrationen im nächsten Iterationsschritt  $v+1$  weiter angenähert werden. Die Iteration wird so lange fortgesetzt bis ein Konvergenzkriterium unterschritten ist.

Der rechnerische Hauptaufwand besteht in der in jedem Iterationsschritt notwendigen erneuten Aufstellung der Ableitungsmatrix (Jakobimatrix) (Hodel et al. 1995).

Um eine numerische Stabilität des Crank-Nicolson-Verfahrens zu gewährleisten, müssen das Courant- (Glg. 3.32) und das Peclet-Kriterium (Glg. 3.33) erfüllt sein.

$$Co = \left| \frac{\Delta t \cdot v_a}{\Delta x} \right| \leq 1 \quad (3.32)$$

Die Courant-Bedingung garantiert, dass in einem Zeitschritt  $\Delta t$  die Konzentration in einem REV nicht größer werden kann als die Summe der Konzentrationen in den konvektiven Zuflüssen, dadurch dass der konvektive Transportweg pro Zeitschritt die Länge des REV nicht überschreitet.

$$Pe = \left| \frac{v_a \cdot \Delta x}{D} \right| \leq 2 \quad (3.33)$$

Die dimensionslose Gitter-Peclet-Zahl  $Pe$  wird durch das Verhältnis zwischen konvektivem und diffusiv/dispersivem Massenfluss im betrachteten REV bestimmt (Glg. 3.33). Die Verletzung der Kriterien führt besonders im Falle hoch konvektiver Transportvorgänge zum Schwingen der Lösung und numerischer Dispersion.

Die Lösung des im finiten Differenzenverfahren aufgestellten Gleichungssystem erfordert die Vorgabe von Anfangs- und Randbedingungen. Im eindimensionalen Fall kann der Rand parallel zur Fließrichtung als undurchlässiger Säulenrand betrachtet werden. Über eine Randbedingung zweiter Art (Neumann-Randbedingung) wird der senkrecht zum Gebietsrand verlaufende Fluss als konstant vorgegeben.

Im einfachsten Fall kann am Säuleneinlauf eine aus dem Zulauf ( $REV_0$ ) bekannte Konzentration über eine Randbedingung erster Art (Dirichlet-Randbedingung) im  $REV_1$  als konstant angenommen werden. Zusammen mit der Abstandsgeschwindigkeit lässt sich der konvektive Fluss hinreichend beschreiben. Hierbei bleibt jedoch der diffusiv/dispersive Fluss auf dem Rand unberücksichtigt. Aus diesem Grund wird oftmals eine Randbedingung dritter Art (Cauchy-Randbedingung) angewendet. Sie kommt zum Einsatz, wenn ein fest vorgegebener Gesamtstofffluss aus einem konvektiven und diffusiv/dispersiven Fluss zusammengesetzt ist. Somit ergibt sich durch Gleichsetzen der Zu- und Abflüsse im  $REV_1$  (Zeitschritt  $j+1$ ):

$$v_1 \cdot c_0 + D_1 \cdot \frac{c_0 - c_1^{j+1}}{\frac{\Delta x_1}{2}} = v_2 \cdot \frac{c_1^{j+1} + c_2^{j+1}}{2} + D_2 \cdot \frac{c_1^{j+1} - c_2^{j+1}}{\frac{\Delta x_1}{2} + \frac{\Delta x_2}{2}} \quad (3.34)$$

Am Säulenauslauf findet häufig die Transmissionsrandbedingung Verwendung. Hier wird angenommen, dass sich der Konzentrationsgradient zwischen den  $REV_n$  und  $REV_{n+1}$  (Ablauf, Sammelbehälter) über den Rand fortsetzt. Dazu wird ein Hilfselementarvolumen  $REV_{n+2}$  außerhalb des Modellgebietes angenommen, so dass gilt:

$$\frac{c_n - c_{n+1}}{\Delta x} \approx \frac{c_{n+1} - c_{n+2}}{\Delta x} \quad (3.35)$$

Für die Modellierung rein diffusiv gesteuerter Prozesse, wie in marinen Sedimenten zu beobachten, muss der Säulenauslauf jedoch als undurchlässiger Rand über eine Randbedingung zweiter Ordnung angenommen werden.

Für Berechnungen von Mehrkomponententransport muss das finite Differenzen-Verfahren auf jede Komponente angewendet werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Inhaltstoffe chemisch gegenseitig nicht beeinflussen (Hamer und Sieger 1994).

Die hier an Hand der Transportgleichung beschriebenen Lösungsmethoden sind analog auf reaktionskinetische Gleichungen anwendbar.

## 4 Verfahrensbeschreibung

### 4.1 Verfahrenskonzept

Zur Sanierung schwermetallkontaminierter Böden wurde in dieser Arbeit ein Verfahrenskonzept zum In-situ-Einsatz verfolgt, das sich gegenüber anderen Verfahren in der Hauptsache durch die Wahl des Elutionsmittels unterscheidet. Um eine schonende Behandlung der Bodenmatrix zu ermöglichen, findet CO<sub>2</sub>-gesättigtes Wasser Verwendung. Mit Kohlensäure ist eine gegenüber dem Einsatz starker Säuren wie HCl geringere Veränderung der Bodenmatrix zu erwarten.

Durch die Absenkung des pH-Wertes in der Bodenlösung durch Eintrag der *Kohlensäure* erfolgt eine Auswaschung der Schwermetalle. Dabei wird die Löslichkeit der Metalle neben der Bildung zweiwertiger Ionen durch die Bildung von Carbonato- und Hydrogencarbonatkomplexen erhöht. Auf Grund der geringen Säurestärke der Kohlensäure muss das Ziel vorrangig in der Auswaschung der leicht und mäßig mobilisierbaren Schwermetalle liegen. Ein Gefährdungspotential für das Grundwasser geht in erster Linie von diesen Anteilen aus. In einer Sanierung gilt es daher besonders die leicht verfügbaren und somit umweltrelevanten Schwermetallanteile zu reduzieren.

Das eingesetzte CO<sub>2</sub>-gesättigte Wasser muss so in den Boden eingebracht werden, dass ein sofortiges Ausgasen des CO<sub>2</sub> verhindert wird. Die Ausgasung des CO<sub>2</sub> bietet nach der Bodenbehandlung dennoch den Vorteil, dass mittelfristig keine Mobilisierung der restlichen Schwermetalle zu erwarten ist wie im Falle mancher Komplexbildner.

Die Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit des Verfahrens wird erhöht, wenn das Elutionsmittel nach erneuter Sättigung mit CO<sub>2</sub> im Kreislauf geführt wird. Dazu ist jedoch in einem zweiten Schritt des Verfahrens die Reinigung des schwermetallkontaminierten Eluates notwendig. Dies kann mit Hilfe von geeigneten Ionenaustauschern sowie weiteren Sorbentien erreicht werden. Das anfallende Abwasser soll dabei den Grenzwerten zur Wiedereinleitung in Oberflächengewässer genügen.

### 4.2 Chemische Grundlagen

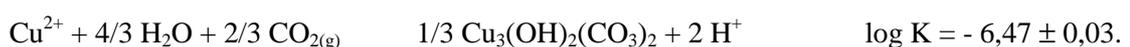
Da die Kohlensäure in diesem Verfahren eine besondere Rolle spielt, werden im Folgenden die Grundlagen der Gleichgewichtseinstellung zwischen CO<sub>2</sub> in Gasphase und in Lösung sowie den im System befindlichen Schwermetallionen und -verbindungen betrachtet.

Wird CO<sub>2</sub> entsprechend dem Gesetz von Henry-Dalton in Wasser gelöst, so bilden sich Kohlensäure und deren Dissoziationsprodukte:



Bei Zugabe von CO<sub>2</sub> in wässriger Lösung entstehen freie H<sup>+</sup>-Ionen, so dass der pH-Wert im System sinkt.

Bei Anwesenheit von Metallen in CO<sub>2</sub>-haltigen Systemen bilden sich bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes meist basische Carbonate. Abhängig vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck können verschiedene thermodynamisch stabile Formen existieren. Oberhalb eines Partialdruckes von 1 bar entsteht z. B. bei Anwesenheit von Cu blaues Azurit (Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>):



Bei Drücken zwischen 0,01 und 1 bar ist grüner Malachit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), darunter Tenorit ( $\text{CuO}$ ) stabil (Abbildung 4.1).

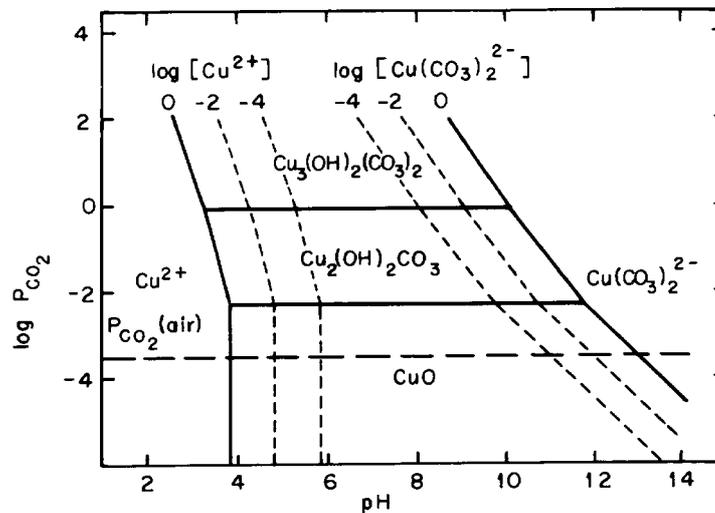
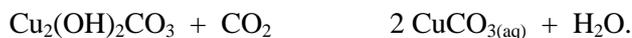


Abbildung 4.1: Stabilitätsdiagramm für das System  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei  $I = 0 \text{ mol/L}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .  $[c] = \text{mol/L}$ ,  $[p] = \text{bar}$  (Baes und Mesmer 1976)

Umgekehrt kommt es jedoch bei geringen Metallkonzentrationen bei Erniedrigung des pH-Wertes durch Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes zur Auflösung von Metallcarbonaten, wie hier am Beispiel von Malachit dargestellt, was dem Ziel der Schwermetallelution entspricht:



Thermodynamische Daten der Schwermetall/Carbonat-Gleichgewichte insbesondere in Abhängigkeit von pH-Wert und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck finden sich bei Baes und Mesmer (1976), Dirske et al. (1986), Bilinski und Schindler (1982), Schindler et al. (1968) und Gamsjäger et al. (1965).

In  $\text{CO}_2$ -haltigen Systemen sind viele Metalle in der Lage, lösliche Carbonato- und Hydrogencarbonatkomplexe zu bilden, wodurch die Löslichkeit der Schwermetalle zusätzlich erhöht wird. Liegen hohe Kohlenstoffkonzentrationen vor, darf die Komplexbildung bei der Gleichgewichtsberechnung nicht mehr vernachlässigt werden (Sigg und Stumm 1996; Stumm und Morgan 1996).

Beispielhaft sind in Abbildung 4.2 die berechneten Konzentrationen verschiedener Spezies von Cu in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgetragen. Für die Berechnung wurde von dem in den Versuchen verwendeten Leitungswasser (Kap. 10.1, Tab. 1) und einer Cu-Gesamtkonzentration von  $2 \text{ mg/L}$  ( $0,031 \text{ mmol/L}$ ) ausgegangen. Die Einstellung des pH-Wertes in der Berechnung erfolgte im Sauren durch Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes unter vollständiger Sättigung sowie im Alkalischen durch Zugabe von NaOH. Deutlich wird, dass bei pH-Werten  $< 6$  neben dem dominierenden  $\text{Cu}^{2+}$  der Komplex  $\text{CuHCO}_3^+$  eine wichtige Rolle spielt. Auf Grund der im Leitungswasser vorhandenen Anionen werden weitere Komplexe gebildet ( $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuSO}_4$ ). Mit steigendem pH-Wert gewinnt lösliches  $\text{CuCO}_{3(\text{aq})}$  an Bedeutung. Bei Betrachtung der Carbonato- und Hydrogencarbonatkomplexbildung weiterer Schwermetalle zeigen sich ähnliche Verhältnisse (Hodel et al. 1995).

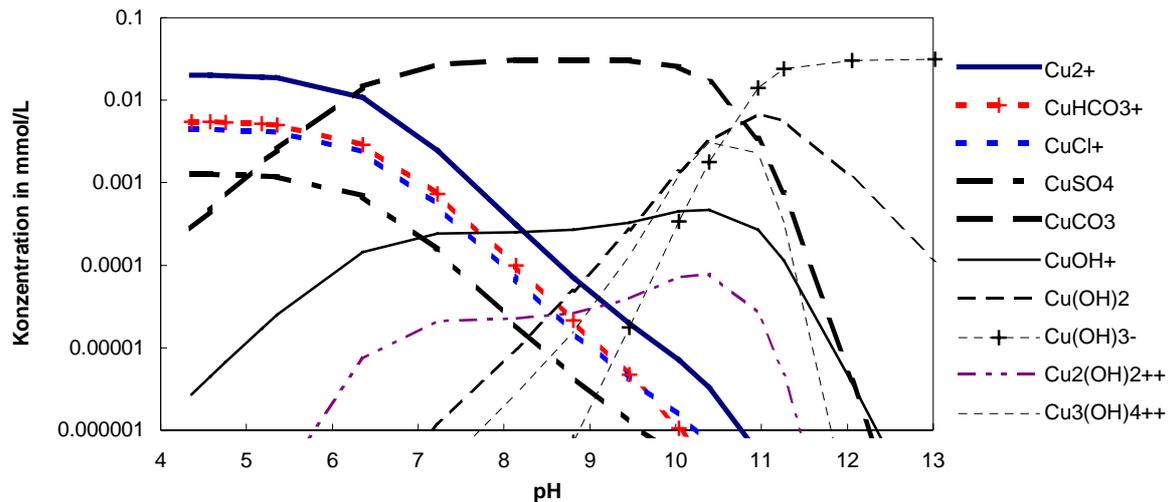


Abbildung 4.2: Speziesverteilung von Cu in Abhängigkeit vom pH-Wert

Dabei ist zu beachten, dass in dieser Berechnung eine pH-Beeinflussung z. B. durch Festphasenauflösung nicht berücksichtigt wird. Auch wenn dadurch eine genaue Berechnung der Cu-Speziationen in einem bestimmten Bodeneluat nicht möglich ist, so wird doch eine mögliche Verteilung in Abhängigkeit des pH-Wertes gegeben.

Die Berechnung der Speziesverteilung erfolgte mit Hilfe des am Institut für Technische Chemie entwickelten Programmes AWASANT4 (APL2), welches für die Berechnung der in Wässern wesentlichen Ionen- und Stoffgleichgewichte über Gleichgewichtskonstanten konzipiert ist (Eberle 1986; Eberle und Donnert 1991).

### 4.3 Technische Durchführung

#### 4.3.1 Versuche im Labormaßstab

Die Realisierung des Elutionsverfahrens mit Kohlensäure erfolgte in zwei Stufen. Die erste Stufe bildete eine Anlage im Laboratoriumsmaßstab zur Behandlung von 1,5 kg Boden. In Abbildung 4.3 ist diese Versuchsanlage schematisch dargestellt. In einem Vorlagedruckbehälter (50 L) aus Edelstahl wurde Leitungs- (Kap. 10.1, Tab. 1) oder deionisiertes Wasser mit  $\text{CO}_2$  unter einem Partialdruck von 6 bzw. 2 bar gesättigt. Bei dem verwendeten Leitungswasser ergeben sich rechnerisch pH-Werte von 4,62 bzw. 5,1. Um die Sättigung durch Vergrößerung der Flüssig-Gas-Grenzfläche zu beschleunigen, wurde das Wasser mit Hilfe einer Seitenkanalpumpe im Kreislauf geführt.

Aus konstruktiven Gründen wurde für diese Anlage eine Beregnung des Bodens gewählt. Da bei einer Beregnung unter Atmosphärendruck ein sofortiges Ausgasen des  $\text{CO}_2$  aus dem zuvor gesättigten Wasser erfolgen und sich somit der pH-Wert wieder erhöhen würde, wurde das System der Bodensäule ebenfalls unter den Betriebsdruck von 6 bzw. 2 bar gesetzt.

In der aus Edelstahl bestehenden und mit einem Schauglas versehenen Bodensäule befand sich ein zylindrischer Einsatz aus Plexiglas ( $\varnothing = 11$  cm) mit Siebplatte, welcher als Stützgefäß für den Boden diente. In den Versuchen wurde der Boden luftgetrocknet mit einer Korngröße  $< 2$  mm eingebracht. Als Stütz- und Filterschicht dienten säuregewaschener Quarz- ( $d_p = 0,5 - 1$  mm, 200 g) und Seesand (reinst, 200 g). Ebenso wurde Seesand (250 g) als Deckschicht aufgegeben, um eine homogene Verteilung der Flüssigkeit während der Beregnung zu erreichen. Nach Passage des Elutionsmittels durch die Bodensäule mit einem Durchsatz von 0,3 bis 1,2 L/h wurden pH-Wert und Redoxpotential

aufgenommen. Der jeweilige Durchsatz entsprach der maximal durchsetzbaren Menge ohne Flutung der Bodensäule. Im Laufe der Versuche kam es teilweise zur Kolmation der Bodenschichten und damit zu Durchsatzminderungen. In einem an die Messzelle anschließenden Entgasungsbehälter wurde das Eluat auf Atmosphärendruck entspannt. Aus dem Entgasungsbehälter förderte eine Membranpumpe das Eluat über Glasfaser-Filter durch eine Leitfähigkeitsmesszelle mit Temperaturfühler. In anschließenden Plexiglassäulen erfolgte die Schwermetallentfernung aus dem Eluat mittels Ionenaustauscher und weiterer Sorbentien. Zur Entfernung der meisten Schwermetalle wurde hier der selektive, schwach saure, chelatbildende Kationenaustauscher Lewatit TP 207 (Bayer) in  $\text{Ca}^{2+}$ -Form verwendet. In einem Teil der Versuche wurde der schwach basische Anionenaustauscher Duolite A7 (Rohm und Haas) in freier Basenform verwendet. Zur Behandlung von Eluat aus Ashaltigem Boden wurde zusätzlich eine zweite Säule mit dem Sorbens Aktivtonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Compalox AN/V-801 (Martinswerk) installiert.

Die Entnahme von Eluatproben vor und nach der Ionenaustauschersäule sowie gegebenenfalls nach der Aktivtonerdesäule erfolgte meist über zeitgesteuerte Magnetventile. Somit konnte das Elutionsverhalten des Bodens sowie das Sorptionsverhalten der Sorbentien verfolgt werden. Die Überwachung des Elutionsmitteldurchsatzes erfolgte manuell am Auslauf. Pulsationsbewegungen auf Grund der Förderweise der Membranpumpe erschwerten eine kontinuierliche Erfassung des Volumenstromes. Nach Beendigung der Behandlung wurden die Gesamtbeladung des Bodens, des Ionenaustauschers sowie der Aktivtonerde bestimmt. Die Schwermetallgehalte der Probelösungen wurden mittels ICP-AES oder Graphitrohr-AAS ermittelt. Die weiteren Parameter wurden über eine Messwerterfassung, bestehend aus AD-Wandler und Rechner mit Quickbasicprogramm, erfasst. Die Verrohrung der Anlage bestand aus PVC-U-Material. Nach Beendigung eines Versuches wurde die Anlage mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  und Wasser gespült.

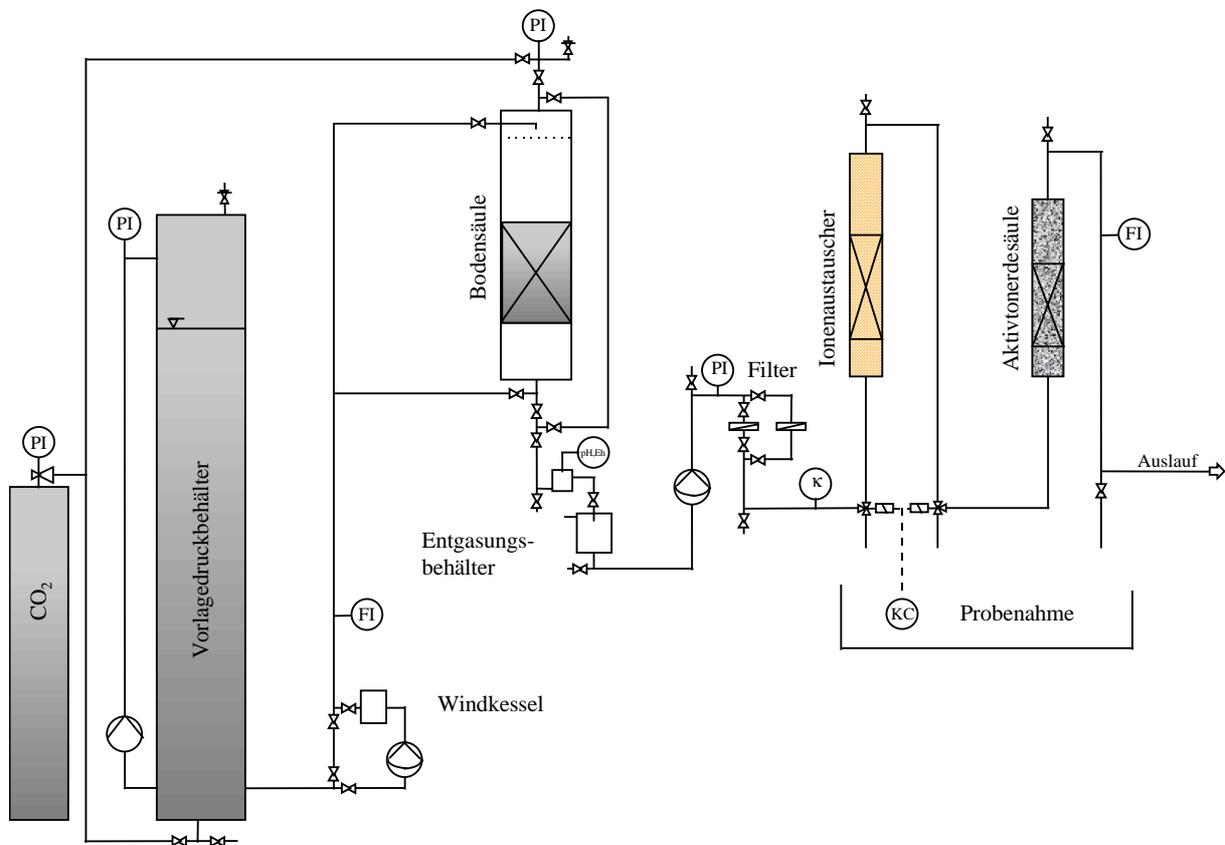


Abbildung 4.3: Schematisches Fließbild der Laboranlage

Tabelle 4.1 enthält wichtige Angaben zu den durchgeführten Versuchen.

Tabelle 4.1: Angaben zu den durchgeführten Säulenversuchen

Versuch	Boden	CO <sub>2</sub> -Partialdruck in bar	Vorlage	Ionenaustauscher	Aktivtonerde	Durchsatz in L
1	Ems	6	deion. Wasser	TP 207, 60 g		182
2	Ems	0,0018	deion. Wasser	TP 207, 60 g		46
3	Ems	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g		252
4	Ems	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g		231
5	FB 14	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g		253
6	FB 14	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g		134
7	FB 14	2	Leitungswasser	TP 207, 60 g		110
8	Kobelsberg 1	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g		228
9	Kobelsberg 1	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g	10 g	106
10	Kobelsberg 1	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g	20 g	121
11	Kobelsberg 1	6	Leitungswasser	TP 207, 60 g	15 g	243
12	FB 14	6	Leitungswasser	TP 207, 20 g		183
13	FB 14	6	Leitungswasser	TP 207, 20 g		242
14	FB 14	6	Leitungswasser	A 7, 30 g		272
15	FB 14	6	Leitungswasser	A 7, 30 g		240

### 4.3.2 Versuch im Technikumsmaßstab

Um die Elution von Schwermetallen aus Boden mittels Kohlensäure in einem größeren und praxisnahen Rahmen in einem Langzeitversuch untersuchen zu können, wurde in der zweiten Stufe eine Technikumsanlage in vergrößertem Maßstab aufgebaut (Abbildung 4.4). Im Gegensatz zum ersten Versuchsaufbau wurde das Elutionsmittel unter Ausnutzung des Druckverlustes im Boden über eine Lanze direkt in den Boden eingebracht und nach Reinigung im Kreislauf geführt.

Die Bodenschüttung befand sich in einer Plexiglassäule ( $\varnothing = 44$  cm,  $h = 100$  cm). Eingesetzt wurden hier 123 kg luftgetrockneter Boden Kobelsberg 2, wobei sich eine Schüttdichte  $\rho_{\text{Sch}}$  von  $1,4$  g/cm<sup>3</sup> und eine Porosität  $\varepsilon$  von 0,47 ergab. Als Stüttschicht dienten bei 800°C gegläutert und mit Säure gewaschener Kies ( $d_p = 2-20$  mm, 7 kg) und Sand ( $d_p = 0,63-2$  mm, 6 kg) in Anlehnung an die Terzaghi-Filterregel (Smolczyk 1980). Die seitlichen Austrittsöffnungen der Lanze befanden sich 6 bis 9 cm unter der Bodenoberkante. Zur Verminderung der Randgängigkeit des Elutionsmittels entlang der Lanze ( $\varnothing = 35$  mm) erfolgte eine Abdichtung nach oben mittels einer passgenauen Mipolam-Matte (PVC,  $\varnothing = 40$  cm) und einer Tonabdichtung durch Einschlemmung von Bodenmaterial.

Die Sättigung des verwendeten Leitungswassers erfolgte in einem Vorlagedruckbehälter (10 L) unter 2,6 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck (theoretischer pH = 5,0). Zur Kreislaufführung bei Durchsätzen von 2 - 3 L/h wurde das im Sammelbehälter (PE, 50 L) anfallende Eluat über eine füllstandsgesteuerte Membranpumpe in den Vorlagedruckbehälter gefördert und erneut mit CO<sub>2</sub> gesättigt. Der Durchsatz wurde so gewählt, dass ein Austreten des Elutionsmittels über die Bodenoberkante vermieden wurde. Die Überwachung des Durchsatzes erfolgte über Schwebekörperdurchflussmesser. Alle weiteren Anlagenkomponenten sowie Messstellen entsprachen der Laboranlage. Zusätzlich wurden Schwermetallgehalt und gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) im Sammelbehälter bestimmt.

Als Sorbentien für Schwermetalle wurden wiederum der schwach saure chelatbildende Kationenaustauscher Lewatit TP 207 und für As-Verbindungen Aktivtonerde Compalox AN/V-801 in den in Tabelle 4.2 aufgeführten Mengen und Standzeiten eingesetzt.

Die gesamte Versuchsdauer dieses Langzeitversuches belief sich auf 161 Tage (3856 h), wobei eine dreiwöchige Unterbrechung nach 1031 h nicht eingerechnet ist. Insgesamt wurde der Boden während

der Kreislaufführung mit 9180 L Elutionsmittel beaufschlagt, was dem 104-fachen Volumen der Bodensäule (Bettvolumina) entspricht.

Tabelle 4.2: Menge und Standzeiten der eingesetzten Sorbentien

Lewatit TP 207		Compalox AN/V-801	
Standzeit	Menge	Standzeit	Menge
69 d	1000 mL	10 d	400 g
57 d	850 mL	41 d	240 g
35 d	850 mL	60 d	240 g
		42 d	240 g
		8 d	150 g

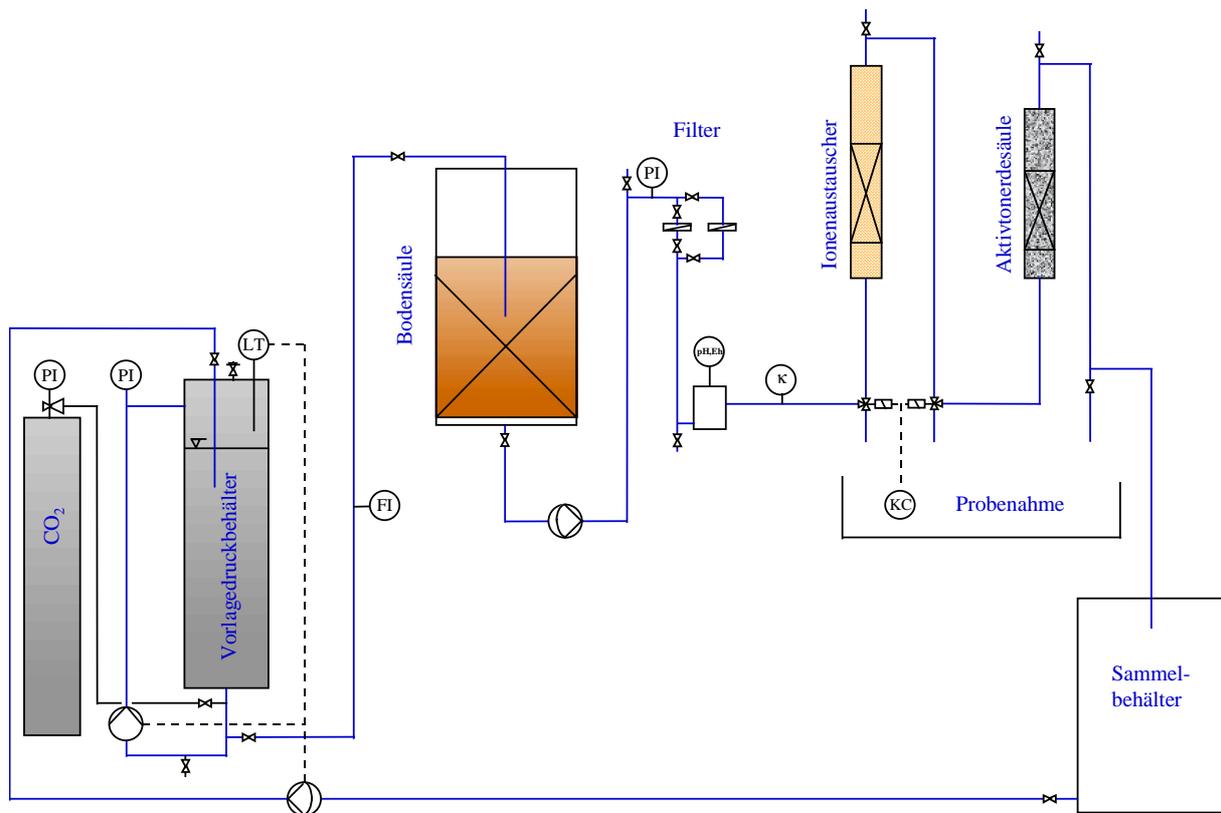


Abbildung 4.4: Schematisches Fließbild der Technikumsanlage

## 5 Experimenteller Teil - Material und Methoden

### 5.1 Verwendete Böden

#### 5.1.1 Herkunft

- **Boden Fahlbusch 14 (FB 14)**

Seit 1913 arbeitete die Sekundärmetallhütte Carl Fahlbusch in Rastatt (Baden-Württemberg) Elektronikschrotte, metallhaltige Aschen, Krätzen, Schlacken, Schlämme und Flugstäube mit Hilfe verschiedener thermischer und elektrolytischer Prozesse zu wiedereinsatzfähigen Metallen und Restschlacken auf. Nach Stilllegung der Hütte 1986 wurden neben immens hohen Konzentrationen an Dioxinen, 108000 ng TE / kg im Boden und 638000 ng TE / kg in Staubablagerungen, hohe Schwermetallkontaminationen im Boden festgestellt. Auf Grund undichter Betonelektrolysewannen, der Lagerung von Zwischenprodukten in unbefestigten Erdbecken und unkontrollierter Rauchgasaustritte kam es besonders an Beton und Mauerwerk zur Ausbildung grüner, blauer, weißer und gelber Schwermetallablagerungen (Cu, Ni) sowie zu einem Eintrag in den sandigen Aueboden des Oberrheingrabens (Hettler und Verspohl 1994, 1995). Der für die Versuche verwendete Boden stammte von Untersuchungsstelle 14 im Bereich der Elektrolysewannen aus einer Tiefe bis zu 5 m.

- **Boden Emser Hütte (Ems)**

Im Gebiet der Unteren Lahn (Rheinland-Pfalz) vereinigen sich Erzgänge der Devonformation (400-350 Mio. Jahre) aus dem Paläozoikum mit einem Mineralbestand aus Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS), Schwefelkies (FeS<sub>2</sub>) und Kupferkies (CuFeS<sub>2</sub>). Bereits in römischer Zeit, jedoch besonders seit Mitte des 18. Jhd. bis zu Beginn des 20. Jhd. erfolgte ein Abbau bedeutender Zn-, Pb-, Cu- und Ag-Erze in der Umgebung von Bad Ems. Der untersuchte Boden stammt von oberflächlich abgetragenen Haldenmaterial der Emser Blei- und Silberhütte (Rinn 1997).

- **Kobelsberger Boden (Kobelsberg)**

Ebenso seit römischer Zeit mit Unterbrechungen bis ins 20. Jhd. erfolgte im Raum Wiesloch (Baden-Württemberg) ein Abbau von Pb-Erzen und darin enthaltenem Ag. Der Zn-Bergbau, sowie in geringem Umfang der Fe-Erzabbau, begann im 15. Jhd. und dauerte bis ins 20. Jhd. an. Die Mineralführung der Wieslocher Lagerstätte besteht überwiegend aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zinkblende (ZnS), Bleiglanz (PbS) und Melnikowitpyrit (FeS<sub>2</sub>) sowie den Verwitterungsprodukten Zinkspat (ZnCO<sub>3</sub>), Zinkblüte (ZnCO<sub>3</sub>·2Zn(OH)<sub>2</sub>), Eisenglanz (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Brauneisenerz (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O), Weichmanganerz (MnO<sub>2</sub>), Weißbleierz (PbCO<sub>3</sub>), Vitriolbleierz (PbSO<sub>4</sub>) und seltenen Erzphasen wie Jordanit (Pb<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>7</sub>) und Hutchinsonit ((Pb,Tl,Ag)As<sub>5</sub>S<sub>9</sub>) (Rinn 1997). Das durch Pyritoxidation freiwerdende As wird unter oxidierenden, schwach alkalischen Bedingungen als H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> und HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> an Fe-Verbindungen sorbiert sowie im Sauren als Skorodit (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) gebunden. Der verwendete Boden stammt von dem über den Oberrheingraben aufsteigenden hauptsächlich mit Löß bedeckten Kobelsberg nordöstlich von Wiesloch. Alte Schachteingänge oder Abraumhalden zeigen sich heute als eingeebnete Flächen (30 · 30 m) mit gestörtem Pflanzenwachstum (Chlorose) auf Grund hoher Gehalte an Zn, Pb, Cd, Tl und As bis in 1,5 m Tiefe (Schmitz-Hartmann 1988; Puchelt et al. 1996).

Bei allen Böden wurde das jeweilige Bodenmaterial luftgetrocknet, auf eine Korngröße < 0,5 cm gesiebt und in einem Konusschneckenmischer (Vrieco, Zelhelm/Holland, Labormischer 1,0 VB-1 mit Delrin-Inneneinsatz und Delrin-ummantelter Edelstahlschnecke) 2 h homogenisiert.

## 5.1.2 Charakterisierung der Böden

### 5.1.2.1 Gesamtelementgehalt

- *Elementgehalte mittels Königswasseraufschluss*

Zur Bestimmung von Gesamtelementgehalten wird neben dem in DIN 38414 (Teil 7 1983) beschriebenen Königswasseraufschluss unter Rückflusskühlung häufig ein Aufschluss unter Einsatz von Mikrowellenöfen angewendet (Lautenschläger und Kopp 1997). Dazu wurden 1,5 bzw. 2 g luftgetrockneter Boden (meist < 2 mm) in Teflon-Druckbehältern mit 9 bzw. 12 mL HCl (30 %) und 3 bzw. 4 mL HNO<sub>3</sub> (65 %) versetzt. Nach Ausgasen erfolgte der Aufschluss in einem Mikrowellenofen (Milestone mls 1200 mega) nach einem leistungsgesteuerten Programm: 5 min 250 W, 30 s 0 W, 10 min 250 W und 2 min 450 W. Nach Abkühlen wurde die Lösung auf ein definiertes Volumen aufgefüllt, über Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert und mittels ICP-AES auf Metalle untersucht.

Eine Bestimmung der Bodenmatrixelemente wie Si, Al und Ti ist auf Grund der nicht vollständigen Auflösung durch Königswasser nicht möglich. Auch bei Ca, Mg, Fe, Mn und Cr zeigen sich Minderbefunde.

- *Matrixelementgehalte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse*

Eine Bestimmung der Bodenmatrixelemente (Al, Si, Ti, Ca, Mg, Na, K, S), welche mit Hilfe des Königswasseraufschlusses nicht vollständig erfasst werden können, erfolgte mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Messungen wurden an 5-10 g luftgetrockneten, leicht im Probenbehälter komprimierten Bodenproben in einem Sequenzspektrometer Siemens SRS 303 durchgeführt (Rhodium-Röhre, max. Spannung 60 kV, max. Röhrenstrom 99 mA, Szintillationszähler, Berechnung als Oxide). Zur Bestimmung der Spurenelemente müsste eine weitere Probenvorbereitung erfolgen, um z.B. Korngrößeneffekte zu minimieren (Lichtfuß und Brümmer 1974).

- *Kohlenstoffgehalt*

Der Kohlenstoffgehalt von Boden wurde mittels einer oxidativen Verbrennung des Feststoffes (1200°C, 80 L/h O<sub>2</sub>, 75 s) bestimmt (Ströhlein Instruments CS-MAT 5500). Die Verbrennungsgase wurden zur Wasserabscheidung durch Magnesiumperchlorat geleitet. Die Detektion von CO<sub>2</sub> erfolgte anschließend mittels IR-Spektroskopie bei einer Wellenlänge von 4,26 µm. Die eingewogenen luftgetrockneten Bodenmengen (< 2 mm) lagen zwischen 100 mg und 2 g. Die Kalibrierung der Messung erfolgte mit Stahl definierten C-Gehalten (0,27 - 3,9 %).

Zur Bestimmung des organischen C-Gehaltes wurde der anorganische Anteil mittels HCl (15 %) zerstört. Nach einer Reaktionszeit von 20 min wurden die Bodenproben 2 h bei 105°C getrocknet und anschließend der Messung zugeführt. Aus Differenzberechnungen konnte der anorganische C-Gehalt ermittelt werden.

- *Stickstoffgehalt*

Der Gesamt-Stickstoffgehalt wurde nach Zugabe eines Phenol-Schwefelsäure-Gemisches durch einen Kjeldahl-Aufschluss erfasst. Zur Reduktion von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> wurden 5 - 25 g luftgetrockneter Boden (< 2 mm) in einem 250 mL-Aufschlusskolben mit 40 mL Phenol-Schwefelsäure-Gemisch (30 g Phenol / L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) versetzt. Nach Zugabe von ca. 4 g Natriumthiosulfat und 0,5 g Selenreaktionsgemisch wurde nach kurzer Standzeit die Lösung im Abzug vorsichtig erhitzt bis durch vollständige Zerstörung organischer Substanz eine Aufhellung der Lösung eintrat. Nach Zugabe von 30 mL dest. Wasser erfolgte die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffes durch Kjeldahl-Aufschluss (Büchi Destillation Unit 323). Durch Zugabe von 120 - 170 mL NaOH (30 %) und einer 10 - 15 minütigen Erwärmung wurde NH<sub>3</sub> als schwache Base aus dem Feststoff ausgetrieben. Das Destillat

wurde in 100 - 150 mL Borsäure (2 %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  mit Tashiro-Indikator) aufgefangen. Das dabei entstandene Ammoniumborat konnte durch Titration mit  $\text{HCl}$  (0,1 mol/L) unter Bildung von Ammoniumchlorid und Borsäure quantifiziert werden (Metrohm Titriprozessor 670) (DIN 19684 Teil 4 1977). Bei Beachtung einer unteren Bestimmungsgrenze von 5 mg Stickstoff absolut lagen die relativen Standardabweichungen der Messwerte bei 0,6 - 2 %.

### 5.1.2.2 Sequentielle Extraktion

Zur teilelektiven Abschätzung der im Boden vorliegenden Bindungsformen der Schwermetalle wurde eine sequentielle Extraktionsmethode in Anlehnung an Förstner und Calmano (1982) gewählt. In 4-12 Parallelansätzen wurde jeweils 2 g luftgetrockneter Boden (< 2 mm) mit Extraktionsmittel versetzt (PTFE-Flaschen) und bei 2 Hz einachsiger horizontal geschüttelt. Anschließend wurden die Proben bei 2000 U/min zentrifugiert, die Lösung abgezogen, 25 mL dest. Wasser zugeführt, wieder zentrifugiert und der Überstand der zuvor abgezogenen Lösung hinzugegeben. Der Bodenrückstand war damit für den nächsten Extraktionsschritt verfügbar. Die Lösungen wurden auf ein definiertes Volumen aufgefüllt, 0,45  $\mu\text{m}$  membranfiltriert und der Schwermetallgehalt mittels ICP-AES bestimmt. Die Durchführung der einzelnen Extraktionsschritte zeigt Tabelle 5.3.

Tabelle 5.3: Sequentielle Extraktionsschritte

Fraktion	Extraktionsverfahren	Schüttelzeit
leicht löslich (Porenraum)	40 mL destilliertes Wasser	24 h
austauschbar	50 mL Ammoniumacetat (1 mol/L, pH = 7*)	2 h
carbonatisch gebunden	200 mL Natriumacetat (1 mol/L, pH = 5*)	12 h
an leicht- und mäßig reduzierbare Phasen gebunden	200 mL Ammoniumoxalat (0,2 mol/L) angesäuert mit Oxalsäure (0,2 mol/L) auf pH = 3	24 h
organisch und sulfidisch gebunden	20 mL 30 %-ige $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (pH = 2-3*), 2 h bei 85°C im Sandbad erhitzen, weitere 20 mL hinzugeben und alles verdunsten lassen. Nach Abkühlung Zugabe von 100 mL Ammoniumacetat (1 mol/L, pH = 2*)	12 h
residual gebunden (silikatisch)	Königswasseraufschluss (12 mL $\text{HCl}$ , 4 mL $\text{HNO}_3$ )	

\* pH-Einstellung erfolgt durch  $\text{NaOH}$  und  $\text{HNO}_3$  unter Berücksichtigung der Volumenzunahme

### 5.1.2.3 Kationenaustauschkapazität

Die Summe der maximal austauschbaren Ionen des Bodens einschließlich der dissoziationsfähigen Protonen bildet die potentielle Kationenaustauschkapazität  $\text{KAK}_{\text{pot}}$ . Sie wird auf einen pH-Wert von 8,1 bezogen und ermöglicht somit die Vergleichbarkeit verschieden saurer Böden. Bei einem pH-Wert von 8,1 wird eine vollständige Belegung aller Austauscherplätze des Bodens mit Metallkationen angenommen, d. h. die variable Ladung wird allein von austauschbaren Metallionen verursacht. Im Gegensatz dazu gibt die effektive Kationenaustauschkapazität  $\text{KAK}_{\text{eff}}$  das Austauschvermögen beim aktuellen pH-Wert des Bodens an. Da Metallkationen an Sorptionsplätzen pH-abhängiger variabler Ladung mit sinkendem pH-Wert zunehmend durch Protonen verdrängt werden, sinkt die  $\text{KAK}_{\text{eff}}$  ab. Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität erfolgte nach der Methode von Mehlich (1948; DIN 19684 Teil 8). Dazu finden die folgenden Lösungen Verwendung:

Austauschlösung: 45 mL Triethanolamin ( $C_6H_{15}NO_3$ ,  $\rho_1 = 1,12 \text{ g/mL}$ ) / L dest. Wasser werden mit 2 mol/L HCl auf pH = 8,1 eingestellt. Im Verhältnis 1:1 erfolgt eine Mischung dieser Lösung mit 1 mol/L  $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ -Lösung,

Verdrängungs- oder Spüllösung: 0,1 mol/L  $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ ,

Rücktauschlösung: 0,2 mol/L  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität wurden pro Boden 2 bis 5 Parallelversuche in Glas-Perkolationsröhrchen durchgeführt. Die Feststoffpackungen bestanden aus einer Stütz- und einer Deckschicht aus jeweils 5 g säuregewaschenem, reinstem Seesand sowie einer Bodenschicht aus 5 g luftgetrocknetem Boden (< 2 mm), der auf Grund besserer Durchlässigkeit mit 7,5 g Seesand gemischt wurde. Analog dazu wurden Blindversuche mit 17,5 g Seesand durchgeführt. Zum Austausch der vorrangig unspezifisch adsorbierten Kationen gegen  $Ba^{2+}$  wurden 100 mL Austauschlösung mit einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen / 5-7 s auf das Filterrohr aufgegeben. Nach Einwirkzeit über Nacht erfolgte die Aufgabe von 30 ml Spüllösung und anschließend 100 mL dest. Wasser. In diesem ersten Eluat wurde mittels Flammen-AAS und ICP-AES die Summe der Konzentrationen von  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  bestimmt (S-Wert). Zur Ermittlung der potentiellen Kationenaustauschkapazität  $KAK_{pot}$  (T-Wert) erfolgte ein Rücktausch des sorbierten  $Ba^{2+}$  gegen  $Mg^{2+}$  durch Aufgabe von 200 mL Rücktauschlösung. Im zweiten Eluat wurde mittels ICP-AES die Konzentration von  $Ba^{2+}$  bestimmt. Die Differenz zwischen der  $KAK_{pot}$  und der Summe der Alkali- und Erdalkaliionen (T - S) wird den „sauren Kationen“  $H_3O^+$  und  $Al^{3+}$  zugeschrieben (H-Wert).

#### 5.1.2.4 pH-Wert und Pufferkapazität

Der pH-Wert von Boden wird nach DIN 19684 Teil 1 (1977) in 0,01 mol/L  $CaCl_2$ -Lösung (pH  $\approx$  6) nach einer Zeit von 1 h bestimmt. Dabei werden 10 g luftgetrockneter Boden mit 25 mL  $CaCl_2$ -Lösung versetzt. Zusätzlich zu diesem Vorgehen wurde der pH-Wert auch unter Einfluss von Leitungswasser nach einer Schüttelzeit von 1 h bestimmt.

Analog zu wässriger Lösung wurden Säure- und Basekapazitäten von Boden  $K_{S4}$  (bis pH = 4) und  $K_{B11}$  (bis pH = 11) aus Titrationskurven berechnet. Die Titrationskurven wurden in Ansätzen von 2 g Feststoff in 25 mL  $CaCl_2$ -Lösung (0,01 mol/L) unter Zugabe von HCl oder NaOH und einer Schüttelzeit von jeweils 24 h aufgenommen. Bei dieser Methode ergeben sich geringfügig niedrigere Kapazitäten im Vergleich zu Säure- oder Basenneutralisierungskapazitäten  $ANC_{24}$  bzw.  $BNC_{24}$  aus einem  $pH_{stat}$ -Versuch (Haase 1995).

#### 5.1.2.5 Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung für den Partikelbereich 63  $\mu\text{m}$  - 2000  $\mu\text{m}$  erfolgte für sandige Böden (FB 14, Ems) über eine Trockensiebung. Dazu wurden verschiedene luftgetrocknete Bodenmengen über Prüfsiebe (2000, 630, 200, 63  $\mu\text{m}$ ) auf einer Siebmaschine getrennt (Fritsch Analysette 03.502; 30 min, Amplitude 5). Für tonige Böden (Kobelsberg) erfolgte die Trennung auf Grund starker Agglomeratbildung mit Hilfe einer Nasssiebung unter Verwendung möglichst wenig Spülwassers (1 L), welches aufgefangen werden musste. Die einzelnen Fraktionen wurden im Trockenschrank bei 105°C getrocknet und gewogen (DIN 19683 Blatt 1 1973).

Auf eine Carbonatzerstörung mittels HCl vor Durchführung einer Nasssiebung sowie der Sedimentationsanalyse konnte auf Grund der geringen Carbonatgehalte verzichtet werden. Bei Böden mit hohem Gehalt an organischer Substanz (> 2 Gew.-%) wurde diese durch vorsichtige Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) bis zur Beendigung der Schaumbildungsreaktion auch unter leichter Erwärmung zerstört. Überschüssiges  $H_2O_2$  wurde anschließend durch Erhitzen entfernt. Auch erfolgte eine Dispergierung feinkörniger Agglomerate mittels 0,05 mol/L Natriumpyrophosphatlösung

( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) (25 mL / 10 g Boden) nach mehrstündiger Einwirkzeit unter kurzem Aufkochen oder Ultraschall.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung für den Partikelbereich  $< 63 \mu\text{m}$  erfolgte über eine Sedimentationsanalyse. Dazu wurden 10 g des vorbehandelten Bodens der Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  mit 1 L dest. Wasser in einen Sedimentationszylinder gegeben. Auf Grund der unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten der Partikeln in Wasser lässt sich nach dem Stokes'schen Gesetz ( $\text{Re} < 0,25$ ) für eine gegebene Fallhöhe die Fallzeit berechnen:

$$t = \frac{h \cdot 18 \cdot \eta}{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot g}, \quad (5.36)$$

mit:	t	Fallzeit in cm,	
	h	Fallhöhe in cm,	
	$d_p$	Äquivalentdurchmesser der Partikel in cm,	
	$\rho_s$	Dichte des Korns,	2,65 g/cm <sup>3</sup> (Quarz),
	$\rho_l$	Dichte des Wassers,	0,9971 g/cm <sup>3</sup> bei 25 °C,
	g	Fallbeschleunigung,	981 cm/s <sup>2</sup> ,
	$\eta$	dynamische Viskosität,	0,008903 g/cm·s bei 25 °C.

Nach den Fallzeiten, die sich entsprechend Gleichung 5.1 für die verschiedenen Partikeldurchmesser (63, 20, 6,3 und 2  $\mu\text{m}$ ) ergeben, werden mit Hilfe einer 10 mL-Pipette in 10 bzw. 15 cm Tiefe Proben genommen. Da die Partikeln mit dem in der Berechnung verwendeten Durchmesser zu diesem Zeitpunkt bereits absedimentiert sind, enthalten diese Proben nur noch Partikeln mit kleinerem Durchmesser. Nach Trocknung bei 105°C wurden die Anteile gewogen und berechnet (DIN 19683 Blatt 2 1973; DIN 66115 1983; Hartge und Horn 1989).

Die Wiederfindung der eingesetzten Massen lag bei 98 %.

### 5.1.2.6 Durchlässigkeitsbeiwert

Der Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  aus dem Gesetz von Darcy für wassergesättigten Boden wurde aus der Korngrößenverteilung berechnet. Aus den Ergebnissen verschiedener Berechnungsmethoden nach Hazen, Beyer, Zieschang und Bialas in Abhängigkeit des Gültigkeitsbereiches (Langguth und Voigt 1980) wurden Mittelwerte ermittelt bzw. im Falle des Kobelsberger Bodens nach Smolczyk (1980) abgeschätzt. Charakteristische Größe ist hierbei der Ungleichförmigkeitsgrad  $U = d_{60}/d_{10}$ , mit den Korngrößen  $d_p$  bei 60 bzw 10 % Siebdurchgang ( $< 2 \text{ mm}$ ). Die Berechnungen beziehen sich auf natürliche Lagerungen, so dass sich in Schüttungen etwas höhere Werte ergeben können. Messungen an einem Versuchsaufbau ähnlich einer Triaxialzelle mit konstantem hydraulischem Gefälle (DIN 18130 Teil 1 1989) ergaben auf Grund der Kompressibilität der Schüttung zu geringe Werte.

### 5.1.2.7 Spezifische Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Boden wurde das Einpunkt-Differenzenverfahren nach Haul und Dümppgen angewandt (DIN 66132 1975). Grundlage des Verfahrens ist die BET-Isotherme, wobei eine Mehrschichtadsorption berücksichtigt wird (DIN 66131 1993). Es wird die Eigenschaft der Feststoffe Gasmoleküle an ihrer Oberfläche zu adsorbieren für eine Differenzdruckbestimmung ausgenutzt, wobei eine Messung der äußeren und inneren Oberfläche möglich ist. Über die adsorbierte Gasmenge und damit berechnete spezifische Monoschichtkapazität kann über den bekannten Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls ( $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  bei 77,6 K) die Oberfläche errechnet werden.

Um den Boden von Luftfeuchtigkeit und Fremdmolekülen zu befreien, wurden 5 - 11 g luftgetrockneter Boden ( $< 2 \text{ mm}$ ) in geeichte Glasgefäße eines Areameters (Ströhlein Instruments

AREA-meter II) eingewogen und in einem Ausheizthermostaten 12 h bei 105°C mit Stickstoff gespült. Nach Anschluss an den Areameter wurden die Gefäße unter Temperatenausgleich im Wasserbad mit Stickstoff gespült. Die Messung erfolgte bei der Siedetemperatur von Stickstoff ( $T = -196^\circ\text{C}$ ). Die Adsorption des Stickstoffs an der Probe bewirkt zwischen Mess- und Vergleichsgefäß einen Druckunterschied. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte zusammen mit der Einwaagemasse über einen gerätespezifischen Umrechnungsfaktor. Eine Kalibrierung des Gerätes wurde mit Aktivkohle bekannter Oberfläche durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen lagen je nach Einwaagemenge bei Druckdifferenzen von 6-47 mbar zwischen 1 und 9,5 %.

### 5.1.3 Auflösungs- und Desorptionsgleichgewichte

Um die Gleichgewichtseinstellung der im Boden gebundenen Schwermetalle mit  $\text{CO}_2$ -gesättigtem Wasser untersuchen zu können, wurden Standversuche durchgeführt. Hierzu waren sieben Edelstahlbehälter (400 mL) in Parallelschaltung mit einer  $\text{CO}_2$ -Gasflasche verbunden. Der Gasdurchsatz jedes Zylinders gegen Atmosphäre konnte über Nadelventile geregelt werden. Der Eintrag des Gases in die Zylinder erfolgte durch Tauchrohre mit Siebaufsatz, wobei eine teilweise Aufwirbelung und Vermischung des Feststoffes erfolgen konnte. Das Verhältnis von eingesetztem Elutionsmittelvolumen  $V$  zu Bodenmasse  $m$  wurde dabei zwischen 1,5, 2, 3, 6, 10, 25, 50 und 100 mL/g variiert. Es wurden jeweils mindestens 3 Parallelansätze durchgeführt. Als Elutionsmittel kam im Falle der Böden FB 14 und Emser Hütte destilliertes Wasser und im Falle des Kobelsberger Bodens Leitungswasser zum Einsatz. Die Zylinder wurden mit  $\text{CO}_2$  unter 5 bar Überdruck begast (1,7 - 2 mL/s) und im Wasserbad auf 25 °C thermostatisiert. Nach Versuchsende nach sieben Tagen wurden die Schwermetallgehalte im Eluat mittels ICP-AES bestimmt. Die Restbeladung des Bodens wurde über eine Massenbilanz aus Anfangsbeladung des Bodens (Königswasseraufschluss) und Gleichgewichtskonzentration in der Lösung unter Beachtung von Blindwerten berechnet.

Der zeitliche Verlauf der Gleichgewichtseinstellung wurde mit Hilfe analoger Ansätze nach Versuchszeiten zwischen 1 und 20 Tagen untersucht. Dabei wurden die  $V/m$ -Verhältnisse im Falle des Bodens FB 14 bei 3 mL/g und im Falle der Böden Emser Hütte und Kobelsberg bei 10 mL/g konstant gehalten.

## 5.2 Sorbentien

### 5.2.1 Ionenaustauscher

- **Kationenaustauscher**

Zur Reinigung des schwermetallhaltigen Bodeneluates wurde vorrangig der schwermetallselektive, makroporöse, schwach saure, chelatbildende Kationenaustauscher Lewatit TP 207 (Tabelle 5.4) verwendet. Die Bindungsstärke verschiedener Ionen nimmt hierbei nach folgender Selektivitätsreihe ab:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+$ .

Der Einsatz des Austauschers erfolgte in der  $\text{Ca}^{2+}$ -Form, um eine starke Veränderung der Hintergrundzusammensetzung des Leitungswassers z. B. durch Sorption von in hohen Konzentrationen vorhandenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu verhindern. Zur Konditionierung wurde der Austauscher zunächst mit 2-2,4 BV 4 %-iger NaOH in die Di-Na-Form überführt. Nach Zwischenspülung mit 1-2 BV deionisiertem Wasser wurde er mit 2-2,4 BV  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (0,5 mol/L) beladen (Bayer 1991).

Tabelle 5.4: Produktdaten der verwendeten Ionenaustauscher

Name	Lewatit TP 207	Duolite A7
Hersteller	Bayer AG	Rohm und Haas
Harztyp	schwach saurer, chelatbildender Kationenaustauscher	schwach basischer Anionenaustauscher
Matrix	vernetztes makroporöses Polystyrol	quervernetztes Phenol- Formaldehyd Polykondensat
Funktionelle Gruppe	Iminodiessigsäure	sekundäre Amine
Lieferform	Na <sup>+</sup>	freie Base
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	1,18	1,085 - 1,115
Schüttdichte in g/L	800	555 - 620
Effektive Korngröße in mm	0,5 - 0,6	≥ 0,4
Wassergehalt in %	50 - 55	54 - 64
pH-Arbeitsbereich	1,5 - 9	0 - 8
Maximale Betriebstemperatur °C	80	40
Totale Kapazität in meq/mL	2,4	≥ 2,1
Max. Beladungsgeschwindigkeit	40 m/h	8 BV/h
Regeneration	HCl; HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; NaOH
Konzentration in mol/L	2	2; 1
Volumenänderung in %	+30 (H <sup>+</sup> → Na <sup>+</sup> )	+20 (OH <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> )

#### • Anionenaustauscher

An schwach basischen Anionenaustauschern entsteht an den primären bis tertiären Aminogruppen eine Ladung nicht durch Abgabe eines Anions durch die funktionelle Gruppe, sondern erst nach Bindung eines Protons an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs (Glg. 5.1). In Konkurrenz dazu können jedoch auch Metallionen der Nebengruppen auf Grund unbesetzter d-Orbitale mit der funktionellen Gruppe über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs eine Komplexverbindung eingehen (Glg. 5.2). Dazu muss die Aminogruppe jedoch in der freien Basenform (unprotoniert) vorliegen, was bei pH-Werten oberhalb des pK-Wertes gewährleistet ist. Auf Grund der Elektroneutralitätsbedingung wird bei der Sorption von Metallionen immer eine äquivalente Menge Anionen mitaufgenommen (Höll 1997).



Zur Sorption von Cu und Ni wurde hier der schwach basische Anionenaustauscher Duolite A7 (Tabelle 5.4) verwendet, bei dem die folgende Selektivitätsreihe für Schwermetalle vorliegt: Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>. Der pK-Wert des Austauschers liegt bei 4,3 (Ebensberger 1994).

Der Einsatz erfolgte in der freien Basenform, welche nach Konditionierung mit HCl (1 mol/L) und Zwischenspülung mit deionisiertem Wasser durch Spülung mit einer NaOH-Lösung (1 mol/L) erreicht wurde (Rohm und Haas 1996).

Beim Einsatz kleiner Austauschermengen (< 100 g) wurden die Massen nach Zentrifugieren (30 min) bei 5000 U/min bestimmt. Große Mengen wurden nur volumetrisch bestimmt. Die Regeneration der Ionenaustauscher erfolgte mit 2-5 BV der in Tabelle 5.4 angegebenen Lösungen. Die Regenerate wurden mittels ICP-AES und G-AAS auf Schwermetalle untersucht.

## 5.2.2 Aktivtonerde

Die Entfernung von As aus Wässern durch Sorption an Aktivtonerde ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) gilt neben einer Fällung mit Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) und einer Kalkfällung als besonders effektiv.

Bei der Adsorption an Aktivtonerde erfolgt auf der in Wasser hydroxilierten Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dem amphoteren Charakter entsprechend unter sauren Bedingungen eine Anlagerung von Protonen unter Bildung positiv geladener Oberflächen. Somit ist eine weitere Anlagerung von Anionen möglich. Unter basischen Bedingungen hingegen können Protonen gegen Kationen ausgetauscht werden. Horst und Höll (1997) beschreiben diese Sorptionsgleichgewichte mit Hilfe des Oberflächenkomplexbildungsmodells.

Der optimale Bereich der Sorption von Anionen wurde bei pH-Werten zwischen 5 bis 6 festgestellt. In diesem Bereich kann As(V) in einer Dissoziationsform ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) der Arsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) vorliegend sorbiert werden. Das im weniger oxidierenden Milieu erst bei pH-Werten  $> 8$  in dissoziierter Form der arsenigen Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) vorliegende As(III) wird dagegen weniger gut sorbiert. Konkurrierende Anionen bei der Sorption sind vor allem Phosphat und Fluorid. Die Sorption von As an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird stark durch eine langsam verlaufende Korndiffusion limitiert. Zum Erreichen hoher Reinigungsleistungen kann daher bei geringen Zulaufkonzentrationen nur mit relativ geringen maximalen Beladungen gerechnet werden.

Eine Berechnung der maximalen Sorptionskapazität erfolgt über die Zahl der OH-Gruppen pro Oberfläche von  $1,3 / \text{nm}^2$  und der gemessenen spezifischen Oberfläche (Kummert 1979). Für die Aktivtonerde Compalox AN/V 813 wurden maximale Beladungen von  $150 \mu\text{g/g}$  ( $\text{pH} = 7,7$ , Zulauf  $< 35 \mu\text{g/L}$ ) vor Verschlechterung der Reinigungsleistung erreicht, was einem Einsatz von  $230 \text{ g Al}_2\text{O}_3$  pro  $\text{m}^3$  aufbereitetem Wasser entsprach. In weiteren Untersuchungen wurden Beladungen von  $5\text{-}15 \text{ g/kg}$  ( $\text{pH} = 5,5\text{-}6$ , Zulauf:  $50\text{-}200 \mu\text{g/L}$ ) gemessen (Stöver und Roennefahrt 1992).

Eine Regeneration kann mit NaOH (2 %) erfolgen, was bisher jedoch zu einer Minderung der ursprünglichen Adsorptionskapazität um bis zu einem Drittel führte (Stöver und Roennefahrt 1992).

In dieser Arbeit wurde die Aktivtonerde Compalox AN/V 801 (Martinswerk) ( $0,5 < d_p < 1 \text{ mm}$ ) verwendet. Zur Entfernung von herstellungsbedingten Verunreinigungen an  $\text{Na}_2\text{O}$  wurde das Oxid mit HCl (1 mol/L) unter Rühren gewaschen (24 h, bis ca.  $\text{pH} = 6$ ), mit deion. Wasser gespült und bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet. Nach der Standzeit wurde die Beladung über eine Regeneration mit 2 %-iger NaOH-Lösung bestimmt. Dazu wurden 1 bzw. 2 g beladenes Oxid in zwei Schritten jeweils mit 100 mL NaOH-Lösung beaufschlagt und im ersten Schritt 4 Tage, im zweiten 7 Tage bei ca. 2 Hz einachsrig horizontal geschüttelt.

## 5.3 Analytik

### 5.3.1 Schwermetallbestimmung

Zur Bestimmung der Konzentrationen an Schwermetallen, Alkali- und Erdalkalimetallen in Lösung nach DIN 38405 D-E fanden folgende Geräte Verwendung:

- ICP-AES

1. VARIAN Liberty 150: Arbeitsbereich 190-800 nm, V-groove-Zerstäuber, HF-Generator mit 40,68 MHz, 0,75 m Czerny-Monochromator,
2. Perkin-Elmer Plasma II: Arbeitsbereich 160-800 nm, Cross-Flow-Zerstäuber, HF-Generator mit 27,12 MHz, 2000 W, 1 m Ebert-Monochromator,
3. Jobin-Yvon JY 38S: Arbeitsbereich 250-800 nm, Cross-Flow-Zerstäuber, HF-Generator mit 40,68 MHz, 1000 W, 1 m Czerny-Monochromator.

- *Graphitrohr-AAS*

1. VARIAN SpectrAA-800 Zeeman: 8-fach Hohlkathodenlampenwechsler, Arbeitsbereich 180-900 nm, Graphitrohrküvette mit Plattform, 0,33 m Czerny-Monochromator,
2. Perkin Elmer SIMAA 6000: Hohlkathodenlampe (Pb), elektrodenlose Entladungslampe (Tl, As), Graphitrohrküvette mit Plattform, Zeeman-Effekt-Untergrundkompensator, Inertgas Argon, Isoformierungshilfe zur Erzielung höherer Atomisierungstemperaturen: Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 g/L) und Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,1 g/L) in HNO<sub>3</sub>-Lösung (~ 0,6 mol/L).

- *Flammen-AAS*

1. VARIAN SpectrAA-30 und SpectrAA-40: Arbeitsbereich 589 nm (Na), 766,5 nm (K), Brenngas Acetylen/Luft.

Probleme auf Grund chemischer Interferenzen können sich z.B. bei Bildung nicht-dissozierender Chlorokomplexe mit Pb, Cd und Tl sowie As-Carbiden im Graphitrohr ergeben (Lewandowski et al. 1997). Für Minderbefunde anfällig sind besonders die leichtflüchtigen Elemente Cd und Tl. Zur Vermeidung einiger chemischer und physikalischer Interferenzen erfolgte die Kalibrierung im Falle erhöhter Salzkonzentrationen oder Viskosität mit Standardlösungen, welche die Hauptmatrixelemente enthielten.

Besonders bei geringen Konzentrationen an Cd und Tl kann es in sauren Aufschlusslösungen zu Störungen durch Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Säureanionen kommen. Auf eine Anreicherung durch Verdampfung (Schmitz-Hartmann 1988) oder Komplexierung (Hartmann et al. 1997) wurde jedoch verzichtet. Besonders im Bodeneluat konnte eine Bestimmung der geringen Tl-Konzentrationen nicht durchgeführt werden.

Unterhalb der in Tabelle 5.5 angegebenen Bestimmungsgrenzen lagen die relativen Standardabweichungen unter 5-10 %:

Tabelle 5.5: Bestimmungsgrenzen von ICP-AES und Graphitrohr-AAS

Gerät	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Tl	As
µg/L							
ICP-AES 1	100	200	100	100	500	2000	2000
ICP-AES 2	20	20	30	5	40	200	100
G-AAS 1	10	10		1	10	10	
G-AAS 2	5	5		0,6	7	7	5

### 5.3.2 gelöster organischer Kohlenstoff

Die Messung des Kohlenstoffes in wässriger Phase beruht auf einer katalytisch-oxidativen Verbrennung (680°C) mit IR-spektroskopischer Erfassung des entstandenen CO<sub>2</sub> (Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-5000). Zur Bestimmung des reinen gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) wurden die Proben 0,45 µm membranfiltriert und durch Ansäuern (1 Vol.-%) mit HCl vorhandener anorganischer Kohlenstoff im Sauerstoffstrom ausgetrieben. Eine Kalibrierung erfolgte mit Oxalsäurelösungen im Bereich 1 - 100 mg C / L. Im gesamten Konzentrationsbereich ergaben sich in der Regel Abweichungen um 5 %. In Einzelfällen traten maximale Abweichungen von 10 - 15 % auf.



## 6 Ergebnisse

### 6.1 Charakterisierung der Böden

Die Ergebnisse der Charakterisierung der verwendeten Böden mit verschiedenen geochemischen, physikalischen und hydrogeologischen Parametern sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Im Falle des Bodens FB 14 handelt es sich um einen leicht sauren, enggestuften sandigen Boden (SE) mit sehr geringer Kationenaustauschkapazität. Der Boden Emser Hütte kann als neutraler, weitgestufter schluffiger Sand (SU) und der Kobelsberger Boden als neutraler, schluffiger Lehm mit daraus resultierendem geringem Durchlässigkeitsbeiwert klassifiziert werden (DIN 18196) (Kap. 10.2, Tab.2). Die angegebenen Schüttdichten in Tabelle 6.1 beziehen sich auf Schüttungen in der Laboranlage. Die Porositäten wurden unter Annahme einer Korndichte von  $2,65 \text{ g/cm}^3$  (Quarz) berechnet. In der Technikumsanlage wurde mit Kobelsberger Boden eine Schüttdichte von  $1,4 \text{ g/cm}^3$  und somit eine Porosität von 0,47 erzielt.

Tabelle 6.1: Geochemische, physikalische und hydrogeologische Parameter

	Fahlbusch 14 (FB 14)	Emser Hütte (Ems)	Kobelsberg
Kationenaustauschkapazität $KAK_{pot}$ in meq/g	0,038	0,088	0,165
Boden-pH-Wert			
in $\text{CaCl}_2$ , 1 h	5,66	7,09	7,25
in Leitungswasser, 1 h	7,25	7,42	7,58
Säurekapazität $K_{S4}$ in mmol $\text{H}^+$ / kg	23	492	n.b.
Basenkapazität $K_{B11}$ in mmol $\text{OH}^-$ / kg	66,5	185	n.b.
Korngrößenfraktionen in %			
Sand	95,0	86,6	12,3
Schluff	3,95	10,7	64,9
Ton	1,05	2,7	22,8
spezifische Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g}$	3,49	9,69	9,27
gesättigter Durchlässigkeitsbeiwert $k_f$ in m/s	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$10^{-8} - 10^{-9}$
Schüttdichte $\rho_{Sch}$ in $\text{g/cm}^3$ (Laboranlage)	1,64	1,26	1,15
Porosität der Schüttung $\epsilon$ (Laboranlage)	0,38	0,52	0,56

Die Gehalte der wichtigsten Bodenbestandteile sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Hierbei erweisen sich die  $C_{ges}$ -Gehalte mit 0,2 - 4,4 Gew.-% sowie insbesondere die Carbonat-Gehalte mit 0,42 - 1,1 Gew.-% als relativ gering. Die  $C_{ges}$ -Gehalte liegen dabei jedoch im Bereich von für die entsprechende Bodenklassifikation typischen Werten (Scheffer und Schachtschabel 1998).

Ersichtlich wird auch, dass Kobelsberger Boden im Vergleich zu den beiden anderen Böden einen um den Faktor 5 bis 6 höheren Ca-Gehalt aufweist.

Die Schwermetallgehalte sind ebenfalls in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Boden FB 14 weist eine mäßige Kontamination an Cu und Ni auf. Obwohl Zn in diesem Boden keine signifikante Kontamination darstellt, wird es in den folgenden Ergebnissen mitbetrachtet. Sehr starke Verunreinigungen konnten im Boden Emser Hütte vor allem durch Zn, Pb, Cu aber auch Cd und Ni nachgewiesen werden. Im Kobelsberger Boden dominieren die Kontaminanten Zn, Pb, As und Tl. Im Gesamtgehalt weniger signifikant ist Cd, was im Weiteren dennoch mitbetrachtet wird. Im Falle des Kobelsberger Bodens unterscheiden sich die beiden Chargen der Laboranlage (Kobelsberg 1) und der

Technikumsanlage (Kobelsberg 2) durch geringfügige Unterschiede in den Schwermetallgehalten. Für alle weiteren Gehalte und Parameter werden die selben Werte angenommen. Da in Königswasseraufschlüssen für Tl auf Grund der Bildung des schwerlöslichen Chlorids  $TlCl$  mit Minderbefunden zu rechnen ist, sind in Tabelle 6.2 die summierten Beladungen aus der sequentiellen Extraktion als Gesamtgehalt angenommen. Im Königswasseraufschluss von Boden Kobelsberg 1 konnten nur 4,4  $\mu\text{g/g}$  und von Kobelsberg 2 nur 3  $\mu\text{g/g}$  Tl detektiert werden.

Tabelle 6.2: Elementgehalte der Böden

	Fahlbusch 14	Emser Hütte	Kobelsberg 1 (Laboranlage)	Kobelsberg 2 (Technikumsanlage)
	$\mu\text{g/g}$			
Zn	<b>88</b>	<b>15000</b>	<b>5560</b>	<b>6388</b>
Pb	34	<b>12500</b>	<b>1046</b>	<b>1130</b>
Cd	0,07	<b>16,5</b>	<b>13,6</b>	<b>13,4</b>
Cu	<b>593</b>	<b>1100</b>	17,5	n.b.
Ni	<b>120</b>	<b>140</b>	34,1	n.b.
As	n.b.	n.b.	<b>553</b>	<b>637</b>
Tl	n.b.	n.b.	<b>8,3</b>	<b>8,3</b>
Fe	8471	75500	23921	n.b.
Al	77655	81032	70733	n.b.
Mn	1297	7150	681	n.b.
Si	340993	201601	266970	n.b.
Ti	3232	4357	4162	n.b.
Ca	5445	6500	35608	n.b.
Mg	6274	6759	9702	n.b.
Na	4535	3250	3896	n.b.
K	28628	25595	23813	n.b.
$C_{\text{ges}}$	2560	44300	23200	n.b.
$C_{\text{anorg}}$	n.n.	4180	10520	n.b.
S	1137	1566	n.b.	n.b.
N	210	1230	1210	n.b.

Da die Schwermetalle im Boden hier von besonderem Interesse sind, erfolgte eine Abschätzungen der Schwermetallbindungsformen mit Hilfe sequentieller Extraktionen. In Abbildung 6.1 sind die Anteile der Metalle an der Gesamtbeladung in den sechs Stufen einer sequentiellen Extraktion des Bodens FB 14 dargestellt. Die prozentuale Darstellung bezieht sich auf die Summe der Schwermetalle aus der sequentiellen Extraktion.

Anhand von Abbildung 6.1 wird deutlich, dass um oder über ein Drittel der Cu- und Ni-Gehalte carbonatisch (37 und 46 %) sowie an leicht und mäßig reduzierbare Phasen (30 und 28 %) gebunden sind. Der Bindung an reduzierbare Phasen lässt sich mit Vorsicht eine spezifische Sorption der Schwermetalle an Fe-, Al-, Mn-Oxide und Hydroxide zuordnen. Auf Grund des sandigen Charakters ist in weit geringerem Maß (< 15 %) eine Festlegung von Cu und Ni an Tonminerale und organische Substanzen (spezifische Sorption) sowie in austauschbarer Form (unspezifische Sorption) festzustellen. Zn zeigt die stärkste Bindung, wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, in der Residualfraktion (38 %) sowie an carbonatischen (28 %) und leicht und mäßig reduzierbaren Phasen (21 %). Der Anteil der Schwermetalle an wasserlöslichen Kationen liegt für alle Böden unter 2 %.

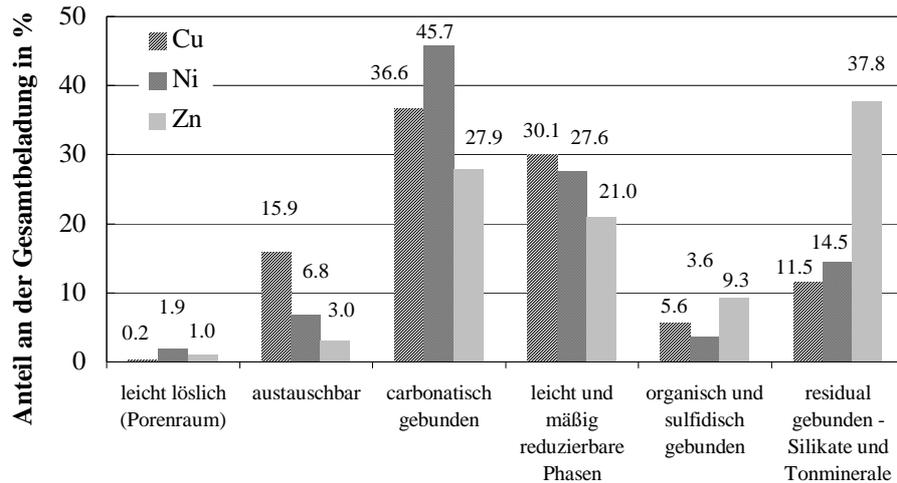


Abbildung 6.1: Sequentielle Extraktion von Boden FB 14

Im Boden Emser Hütte (Abbildung 6.2) kommt Zn hingegen vorrangig carbonatisch gebunden vor (55 %). Die Anteile der übrigen Bindungsformen liegen nur zwischen 8 und 20 %, trotz des ursprünglich sulfidischen Mineralvorkommens. Cd wird jeweils um ein Viertel spezifisch an Carbonate (29 %), reduzierbare Phasen (28 %) und Tonminerale (23 %) sorbiert. Nur ein relativ geringer Anteil (13 %) steht austauschbar zur Verfügung. Cu und Ni sind auch hier wiederum jeweils um ein Drittel an carbonatische (34 und 41 %) und leicht und mäßig reduzierbare Phasen (34 und 30 %) gebunden. In weit geringerem Maß erfolgt eine Festlegung an Tonminerale und sulfidische bzw. organische Verbindungen. Pb ist im Allgemeinen bevorzugt in schwerlöslichen Bindungsformen festgelegt. Hier liegt jedoch ein großer Anteil (49 %) des Pb carbonatisch, evtl. als  $PbCO_3$ , vor, so dass sich die sulfidisch bzw. organisch und silikatisch gebundenen Anteile nur auf 24 und 16 % belaufen.

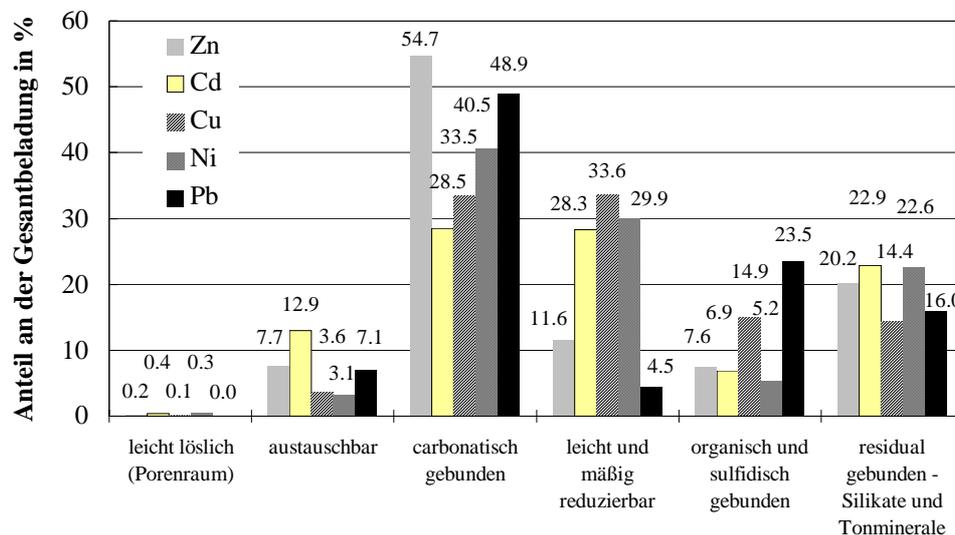


Abbildung 6.2: Sequentielle Extraktion von Boden Emser Hütte

Im Boden Kobelsberg 1 (Abbildung 6.3) wird Zn zu über einem Drittel an reduzierbare (40 %) und carbonatische Phasen (36 %) gebunden, bzw. kann als Verwitterungsprodukt  $ZnCO_3$  vorliegen (Kap. 5.1.1). Der Anteil an silikatischen und sulfidisch / organischen Bindungsformen ergibt sich zu ca. 10 %. Die allgemein hohe Mobilität von Cd im Boden wird hier besonders deutlich durch die bevorzugte Bindung in carbonatischer (43 %) und austauschbarer Form (28 %). Weitere 21 % des Cd werden jedoch auch organisch gebunden. Einen bevorzugten Einbau in schwerlösliche Bindungsformen

zeigen, wie zu erwarten, As und Pb. Auch Tl unterliegt ähnlichen Bindungsformen, was möglicherweise auf die Vergesellschaftung mit Pb und As zurückgeführt werden kann (Kap. 5.1.1). In der Residualfraktion werden As, Tl und Pb zu 55, 26 und 55 % festgelegt. An reduzierbare Phasen sind sie zu 38, 51 und 12 % gebunden. Trotz des ursprünglich sulfidischen Mineralbestandes ist nur ein relativ geringer Anteil der drei Metalle sulfidisch bzw. organisch gebunden (3, 23, 16 %). Nur Pb liegt zusätzlich noch zu 17 % carbonatisch, evtl. als  $\text{PbCO}_3$ , vor.

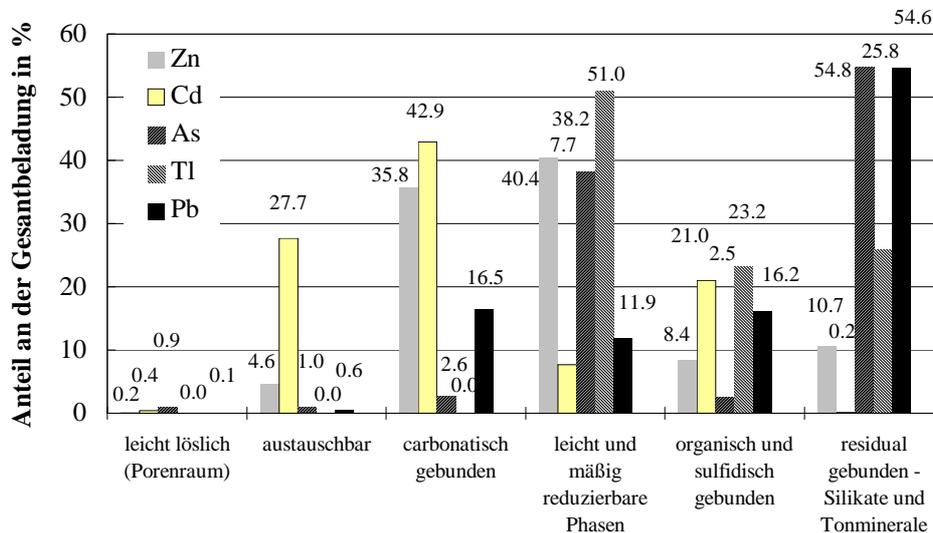


Abbildung 6.3: Sequentielle Extraktion von Boden Kobelsberg 1

## 6.2 Elutionsversuche im Labormaßstab

Die Elution von Schwermetallen aus Boden mit Hilfe von Kohlensäure wurde zuerst im Labormaßstab anhand der unterschiedlichen Böden untersucht. Im Folgenden sind Messwerte meist als Funktion der durch die Bodensäule durchgesetzten Bettvolumina (BV) an Elutionsmittel aufgetragen, um Durchsatzschwankungen bei Vergleichen nicht berücksichtigen zu müssen. Entsprechend der Schüttdichte der einzelnen Bodenkompimente ergab sich im Falle des Bodens FB 14 ein Bettvolumen zu 0,91 L, für den Boden Emser Hütte zu 1,19 L und für den Boden Kobelsberg 1 zu 1,3 L.

### 6.2.1 Summenparameter

Für die Elutionsversuche wird zunächst der Verlauf der wichtigen Einflussgrößen pH-Wert und Redoxpotential sowie des weiteren Summenparameters der elektrischen Leitfähigkeit diskutiert. Abbildung 6.4 zeigt beispielhaft den Verlauf des *pH-Wertes* im Eluat während eines Elutionsversuchs mit Boden FB 14 (Versuch 14). Während der gesamten Versuchsdauer schwankt der pH-Wert zwischen 4,6 und 5,1. Starke pH-Änderungen sind zum einen auf Durchsatzschwankungen und kurzzeitige Flutungen der Bodensäule auf Grund von Problemen bei der Durchsatzregelung zurückzuführen. Aus der chargenweisen Befüllung des Vorlagendruckbehälters und somit kurzzeitigem Stillstand der Anlage resultieren ebenfalls Sprünge im pH-Wertverlauf. Regelmäßige Schwankungen um 0,05 pH-Einheiten sind auf tageszeitliche Temperaturänderungen um bis zu 10°C zurückzuführen. In den verschiedenen Elutionsversuchen mit Boden FB 14 (Versuche 5-7, 12-15) variiert der pH-Wert zwischen 4,6 und 5,7, im Mittel jedoch zwischen 5 und 5,3 (Kap. 10.4, Abb. 1). Gegenüber dem bei 7,25 liegenden Gleichgewichts-Boden-pH-Wert mit Leitungswasser (Tabelle 6.1) zeigt sich eine Absenkung durch Kohlensäure um ca. zwei pH-Einheiten.

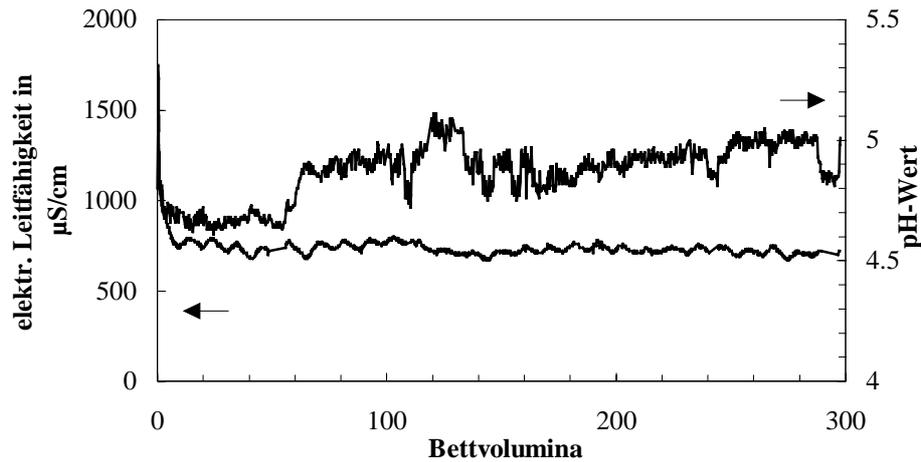


Abbildung 6.4: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes, Versuch 14

Im Eluat des Bodens Emser Hütte bei Verwendung von Leitungswasser (Versuche 3-4) variiert der pH-Wert ebenfalls von 4,6 bis 5,3. Auch hier ergibt sich eine starke pH-Absenkung ausgehend vom Gleichgewichts-Boden-pH-Wert mit Leitungswasser von 7,42. Im Eluat des Kobelsberger Bodens (Versuche 8-11) hingegen liegen die pH-Werte zwischen 5,0 und 6,3. Meist befinden sich die Mittelwerte unter 5,5, wobei sich jedoch Versuch 10 mit pH-Werten um 6,2 als Ausnahme zeigt. Im Vergleich zum Gleichgewichts-Boden-pH-Wert von 7,58 ergibt sich somit auch hier eine pH-Absenkung um zwei Einheiten.

Ebenfalls beispielhaft ist in Abbildung 6.4 die *elektrische Leitfähigkeit* eines Eluates aus Boden FB 14 (Versuch 14) dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit steigt zu Elutionsbeginn sofort auf Werte bis maximal 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und sinkt innerhalb von 10 BV auf Werte um 750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , die bis zu Versuchsende, abgesehen von Einflüssen der Tagestemperatur, konstant bleiben. Diese Werte entsprechen in etwa der elektrischen Leitfähigkeit des eingesetzten Leitungswassers (660  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Im Leitungswasser-Eluat aus Boden Emser Hütte (Kap. 10.4, Abb. 1) zeigt die elektrische Leitfähigkeit einen ähnlichen Verlauf, wobei das Maximum zu Versuchsbeginn über 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  liegt. Im Eluat des Kobelsberger Bodens wird zu Elutionsbeginn ebenfalls ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit bis zu 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  festgestellt. Bis nach 10 BV ergibt sich ein rascher Abfall auf Werte um 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Anschließend verläuft der Abfall jedoch verlangsamt und erst nach 100 BV wird ein annähernd konstanter Verlauf um 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht. Zusätzlich machen sich die schon im pH-Verlauf beobachteten Schwankungen in der elektrischen Leitfähigkeit der Eluate dieses Bodens verstärkt bemerkbar.

Zur Abschätzung des Oxidationsmilieus wurde das *Redoxpotential* des Eluates der verschiedenen Böden beobachtet. Abbildung 6.5 zeigt beispielhaft den Verlauf während einer Elution von Boden FB 14 (Versuch 14). In diesem Falle liegt das Potential im Bereich zwischen 300 und 400 mV. Insgesamt herrscht im Boden erwartungsgemäß ein oxidierendes Milieu, jedoch unterhalb einer Sauerstoffsättigung auf Grund der vorherrschenden  $\text{CO}_2$ -Athmosphäre. Die Schwankungen im Verlauf sind auf ähnliche Einflüsse zurückzuführen, die schon für den pH-Wert beobachtet wurden. Während der weiteren Elutionsversuche mit Boden FB 14 liegt das Redoxpotential meist relativ konstant zwischen 200 und 400 mV. Im Eluat aus Boden Emser Hütte wird ein geringeres Potential gemessen, welches stark zwischen 150 und 300 mV schwankt. Ein noch geringeres Redoxpotential wird im Eluat aus Kobelsberger Boden beobachtet, welches sehr konstant bei Werten zwischen 50 und 200 mV liegt. Die Einstellung des Redoxpotentials resultiert dabei vorrangig aus den unterschiedlichen Gehalten an organischem Kohlenstoff, Mn- und Fe-Oxiden bzw. Hydroxiden. Unter Beachtung der Tatsache, dass im Boden nicht immer von einer Gleichgewichtseinstellung ausgegangen werden kann, deuten die gemessenen Redoxpotentiale möglicherweise auf eine unterschiedlich starke Reduktion und

Auflösung von Mn- und Fe-Oxiden und eine damit verbundene Schwermetallfreisetzung hin (Tab. 2.4).

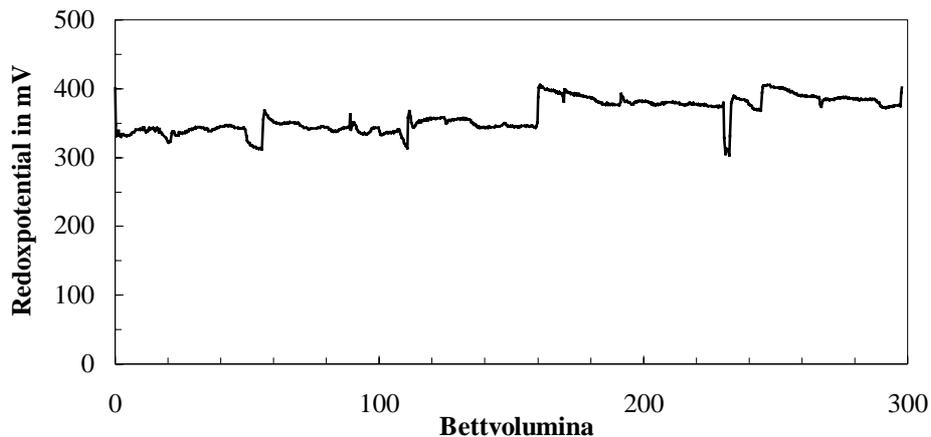


Abbildung 6.5: Verlauf des Redoxpotentials, Versuch 14

Neben echten Summenparametern wurden im Eluat der verschiedenen Böden als wichtigste Komponenten die Konzentrationen an *Alkali- und Erdalkalimetallen* bestimmt (beispielhaft Abbildung 6.6; Kap. 10.4, Abb. 2). Die Verläufe dieser Konzentrationen korrelieren besonders gut mit den Beobachtungen im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit. Im Eluat aus Boden FB 14 sowie Emser Hütte werden zu Versuchsbeginn gegenüber den Konzentrationen des eingesetzten Leitungswassers um 2 bis 6-fach höhere Werte gefunden. Die Maxima für Ca liegen zwischen 200 und 600 mg/L (Leitungswasser: 108 mg/L Ca). Jedoch bereits nach 10 BV sind die leicht löslichen Kationen aus dem Boden ausgewaschen und im Säulenablauf werden annähernd die Zulaufkonzentrationen erreicht. Auch der langsame Abfall der elektrischen Leitfähigkeit im Eluat aus Kobelsberger Boden spiegelt sich besonders im Konzentrationsverlauf von Ca wieder. Die anfängliche Konzentration liegt um 600 mg/L und fällt bis nach 10 BV rasch auf ca. 400 mg/L ab. Eine Annäherung an die Zulaufkonzentration wird jedoch frühestens nach 100 BV erreicht. Offensichtlich erfolgt auf Grund des im Vergleich mit den beiden anderen Böden hohen Carbonatgehaltes (Tabelle 6.2) eine verstärkte Auflösung von Calcit.

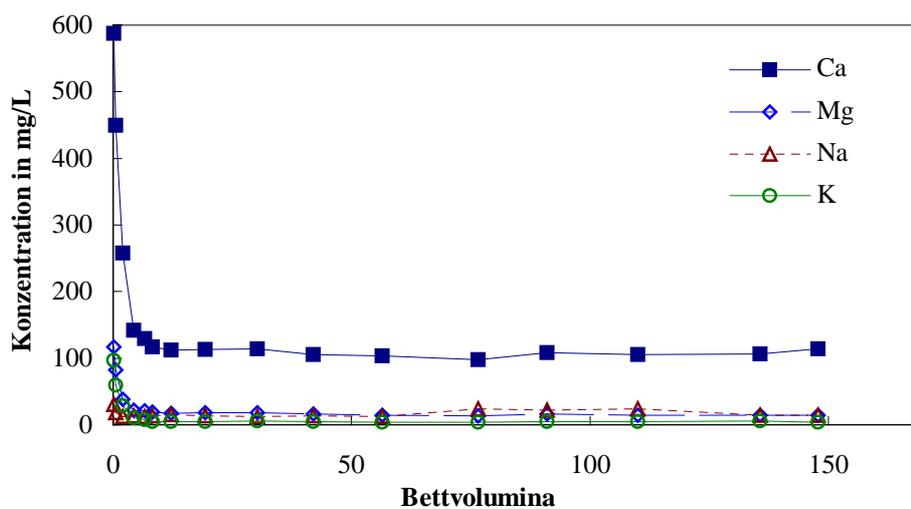


Abbildung 6.6: Verlauf der Alkali- und Erdalkalikonzentrationen, Versuch 4

## 6.2.2 Schwermetallelution aus Boden Fahlbusch 14

- *Konzentrationen in den Eluaten*

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Schwermetallelution am Beispiel des Bodens FB 14 unter einer CO<sub>2</sub>-Sättigung des Elutionsmittels bei 6 bar Partialdruck zusammengefasst. In den Diagrammen der Abbildung 6.7 sind die Elutionskurven der sechs Versuche (5-6, 12-15) nach Schwermetallen geordnet dargestellt.

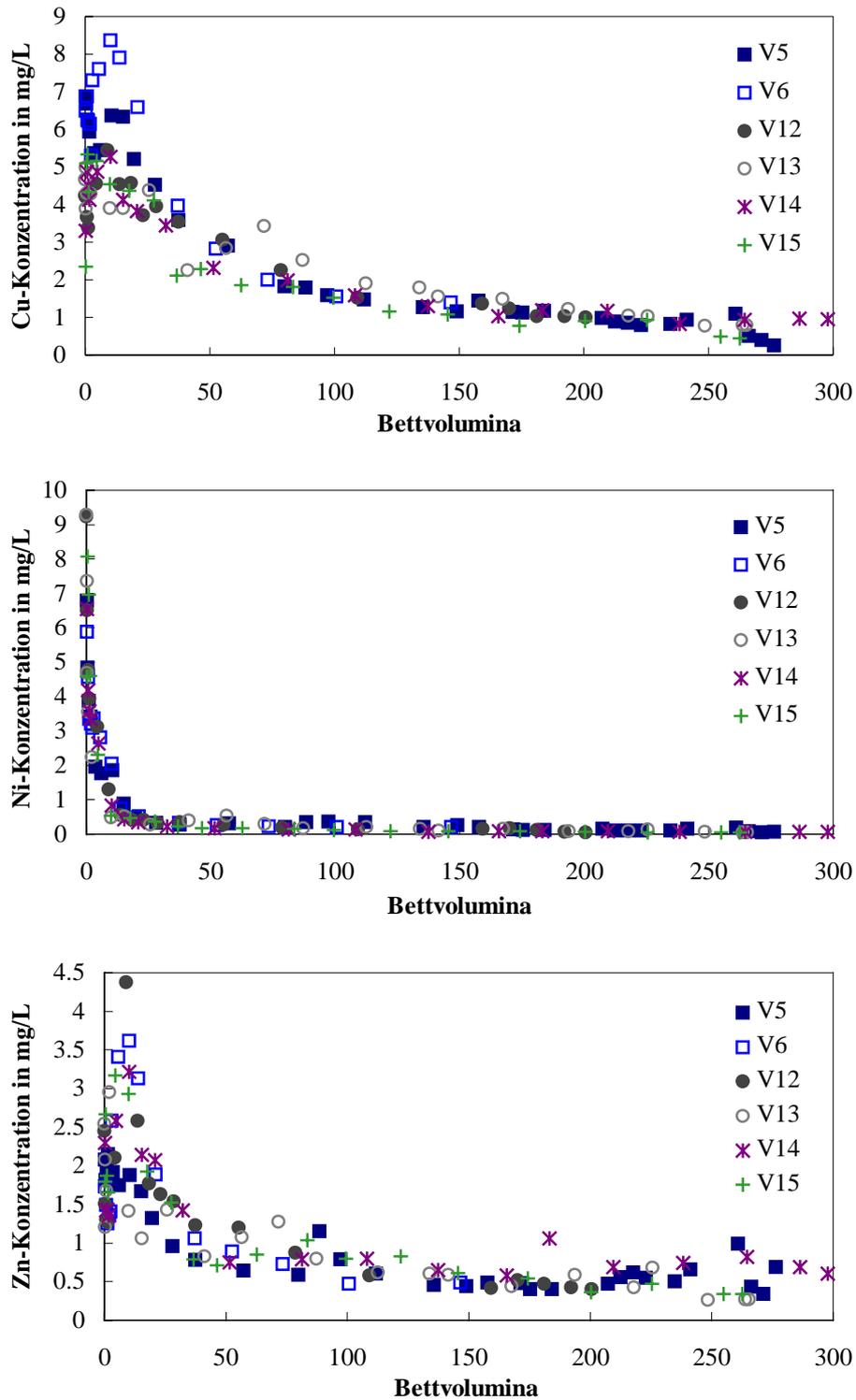


Abbildung 6.7: Elutionskurven aus Boden FB 14, 6 bar CO<sub>2</sub>

Trotz der schwankenden Versuchbedingungen, wie pH-Wert, Durchsatz des Elutionsmittels und unterschiedliche Bodenschüttungen, ergaben sich für die einzelnen Schwermetalle relativ einheitliche Elutionskurven. Die Cu-Konzentrationen steigen zu Versuchsbeginn zunächst rasch an und erreichen ein Maximum nach ca. 10 BV zwischen 5,5 und 8,5 mg/L. Anschließend fallen die Konzentrationen allmählich ab. Nach 150 BV werden Werte um 1 mg/L erreicht, welche im weiteren Verlauf jedoch kaum noch absinken. Im Bereich des Maximums ergeben sich die stärksten Unterschiede in den einzelnen Versuchen mit Abweichungen von ca. 30 % um den Mittelwert.

Ni hingegen wird sofort zu Versuchsbeginn in maximaler Konzentration gefunden. Ausgehend von 9,5 mg/L erfolgt ein rascher Abfall. Bereits nach 20 BV liegen die Werte unter 0,5 mg/L. Nur im Bereich um 10 BV ergeben sich Abweichungen vom Mittelwert bis zu 70 %. Das als Kontamination in diesem Boden weniger relevante Zn zeigt in den Elutionskurven ein ähnliches Verhalten wie Cu. Nach ca. 10 BV wird ein Konzentrationspeak mit maximal 4,5 mg/L (Abweichung 50 %) erreicht. Anschließend fallen die Konzentrationen stetig ab und liegen nach 100 BV zwischen 0,5 und 1 mg/L. Offensichtlich zeigt sich besonders zu Beginn der Auswaschung der Schwermetalle ein Chromatographieeffekt, wobei die Affinität in der Reihenfolge Cu, Zn, Ni abnimmt. Anschließend erfolgt eine langsame Erschöpfung des mobilen Vorrates.

- *Gesamtelutionsleistung*

Zur Bestimmung des aus dem Boden eluierten Schwermetallanteils und somit der Elutionsleistung des Verfahrens können verschiedene Bilanzierungsmöglichkeiten herangezogen werden. Die erste Möglichkeit bildet die Beladungsdifferenz resultierend aus Königswasseraufschlüssen vor und nach einer Behandlung. Eine zweite Möglichkeit basiert auf der Integration der Schwermetallkonzentrationen im Eluat über der Zeit (Eluatintegration). Die im Eluat ausgetragene absolute Schwermetallmenge wird über eine einfache Summation berechnet, wobei der sich ändernde Elutionsmitteldurchsatz berücksichtigt wird:

$$m_{\text{eluiert}}^{\text{SM}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \cdot (c_i + c_{i-1}) \cdot \dot{V}_i \cdot \Delta t, \quad (6.1)$$

$m_{\text{eluiert}}^{\text{SM}}$	gesamte eluierte Schwermetallmenge in mg,
$c_i, c_{i-1}$	SM-Konzentration der i., (i-1). Probenahme in mg/L,
$\dot{V}_i$	Volumenstrom an Elutionsmittel bei der i. Probenahme in L/h,
$\Delta t$	Zeitdifferenz zwischen i. und (i-1). Probenahme in h.

Von der so aufsummierten Schwermetallmenge wird die auf Blindwerten beruhende eluierte Schwermetallmenge subtrahiert. Blindwerte liegen bei 0,16 mg/L Cu, 0,02 mg/L Ni und 0,29 mg/L Zn. Anschließend wird die Schwermetallmenge auf die eingesetzte Bodenmenge bezogen.

Tabelle 6.3 gibt die Elutionsleistungen, berechnet aus Aufschlussdifferenz und Eluatintegration, in den einzelnen Versuchen wieder.

Tabelle 6.3: Prozentuale Elutionsleistung in Boden FB 14 (6 bar CO<sub>2</sub>)

Versuch	5	6	12	13	14	15
BV	276	147	200	265	298	262
<b>Cu-Elution in %</b>						
Aufschlussdifferenz	49,5	33,9	43,3	38,3	39,4	40,9
Eluatintegration	48,3	43,2	40	50	47	39
<b>Ni-Elution in %</b>						
Aufschlussdifferenz	41,3	32	34,3	26,6	28,6	29,7
Eluatintegration	41,7	34,5	32	32	28	27,8
<b>Zn-Elution in %</b>						
Aufschlussdifferenz	18,8	n.b.	20,7	11,9	12,2	16,9

In den Versuchen im Labormaßstab kann somit Cu aus Boden FB 14 bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 6 bar und zwischen 150 und 300 durch die Bodensäule durchgesetzten Bettvolumina zu 34 bis 50 %

aus dem Boden ausgewaschen werden. Die Elutionsleistung für Ni liegt zwischen 27 und 41 %, für Zn zwischen 12 und 21 %.

Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Bilanzen von bis zu 30 % sind einerseits auf Inhomogenitäten des Bodens zurückzuführen, welche sich in den Königswasseraufschlüssen bemerkbar machen. Andererseits ist eine exakte Integration der Eluatkonzentrationen durch Schwankungen des Volumenstromes erschwert. Eine korrekte Eluatintegration von Zn konnte in diesem Falle nicht durchgeführt werden, was auf die zum Teil geringen Konzentrationen in Größenordnung der Blindwerte zurückzuführen ist.

- *Elutionsleistung in Bezug auf Korngrößenfraktionen*

In der Regel nimmt die Beladung von Bodenbestandteilen an Schwermetallen zu, je feiner die Körnung ist. Dies ist sowohl auf die mit abnehmender Partikelgröße größere spezifische Oberfläche, als auch auf die besondere Struktur der in der Tonfraktion vorliegenden Tonminerale zurückzuführen. Im sandigen Boden FB 14 trägt die Kornfraktion < 20 µm eine Cu-Beladung um 3000 µg/g, was dem fünffachen der mittleren Beladung (593 µg/g) entspricht. Wie Abbildung 6.8 zeigt, werden die Schwermetalle aus den einzelnen Kornfraktionen durch die Elution mit Kohlensäure in ähnlichen Anteilen ausgewaschen (Versuch 12). Eine Ausnahme ergibt sich durch Zunahme der Beladung in der Feinsandfraktion (63-200 µm). Möglicherweise erfolgte während der Behandlung mit Kohlensäure eine Agglomeration von Feinanteil, die mit Hilfe der Trockensiebung nicht zerstört werden konnte.

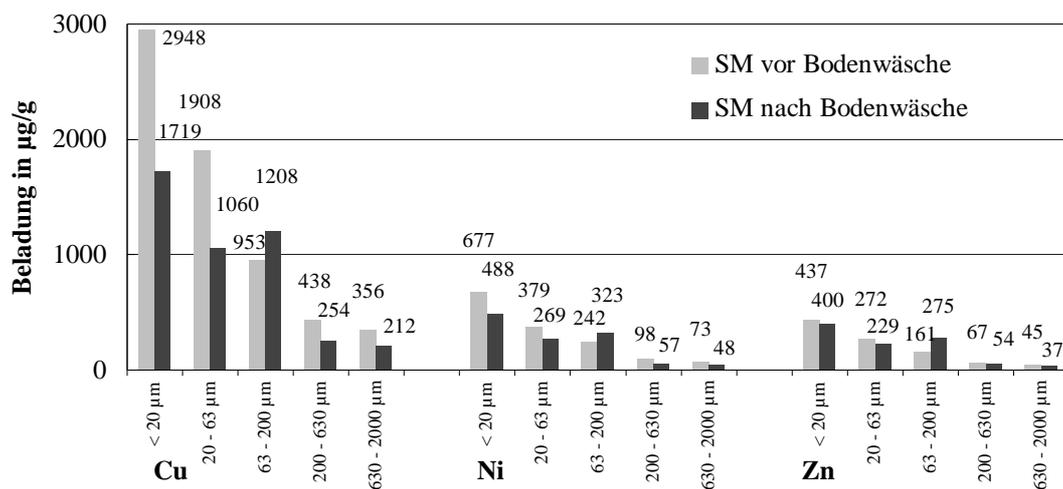


Abbildung 6.8: Elutionsleistung in den Korngrößenfraktionen, Boden FB 14, Versuch 12

- *Beurteilung der Elutionsleistung anhand der sequentiellen Extraktion*

Anhand einer sequentiellen Extraktion des kohlenensäure-behandelten Bodens lässt sich die Elution der Schwermetalle noch genauer beurteilen. Beispielhaft wurde dies mit Boden aus Versuch 12 durchgeführt, wobei sich Restbeladungen von 230 µg/g Cu, 68 µg/g Ni und 64 µg/g Zn ergaben (Kap. 10.3, Tab. 3). In Abbildung 6.9 sind in der 1., 3. und 5. Zeile die einzelnen Anteile der sechs Fraktionen der sequentiellen Extraktion an der anfänglichen Gesamtbeladung in % (orig.) dargestellt. Darunter sind die entsprechenden Fraktionsanteile der Restbeladung des behandelten Bodens aufgetragen (beh.), wobei als Basis die anfängliche Gesamtbeladung beibehalten wurde. Dadurch wird besonders gut erkennbar, welche Bindungsformen durch die Behandlung am stärksten beeinflusst werden.

Die Cu-Beladung wird vorrangig in den carbonatisch und in den an leicht und mäßig reduzierbaren Phasen gebundenen sowie den austauschbaren Fraktionen jeweils um 70 % reduziert. Auch Ni wird besonders aus der austauschbaren sowie der carbonatisch gebundenen Fraktion ausgewaschen (jeweils um 90 %). Der Anteil des an reduzierbare Phasen gebundenen Ni wird um 44 % vermindert. Dies resultiert möglicherweise aus der Reduktion und Auflösung von Mn- und Fe-Oxiden entsprechend

dem Redoxpotential (Tab. 2.4). Für Zn zeigt sich ein ähnliches Bild. Sehr deutlich wird, dass sich in den schwermobilen Anteilen der organisch sowie der silikatisch gebundenen Metalle kaum eine Änderung ergibt. Dies ist auf Grund der Säurestärke der Kohlensäure zu erwarten.

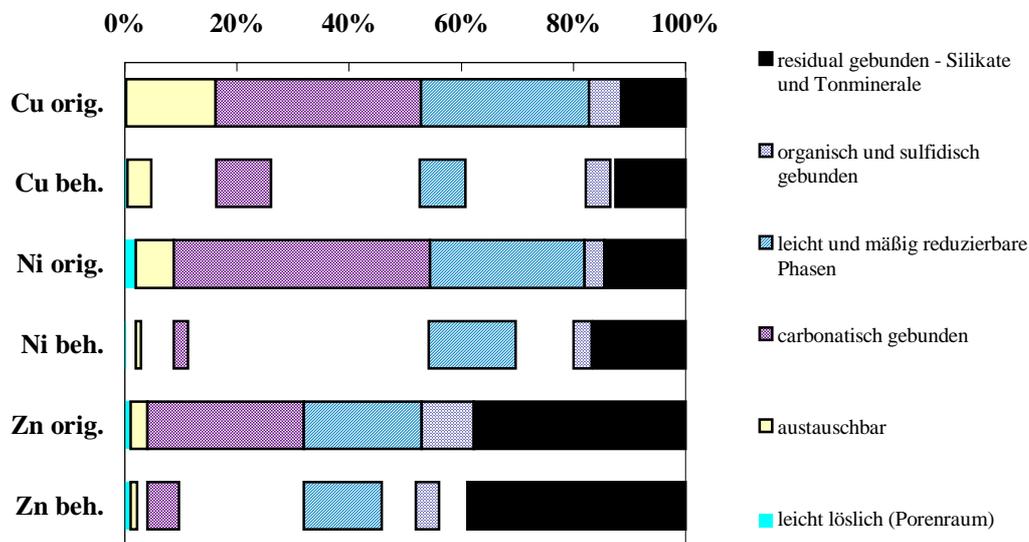


Abbildung 6.9: Elutionsleistung in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion, Boden FB 14, Versuch 12

Offensichtlich können Cu sowie auch Ni und Zn aus diesem sandigen Boden relativ rasch in Form austauschbarer, carbonatisch sowie auch an Oxide und Hydroxide gebundener Metalle ausgewaschen werden. Bereits nach einem Durchsatz von 200 BV Elutionsmittel werden Konzentrationen erreicht, mit denen auch nach weiterer Erhöhung des Durchsatzes kaum noch eine Zunahme der Elutionsleistung erzielt werden kann.

- *Elution bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 2 bar*

Neben einer Elution mit bei 6 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck gesättigtem Leitungswasser wurden Vergleichsuntersuchungen unter Sättigung bei geringerem Druck (2 bar) durchgeführt (Versuch 7). Die Summenparameter verlaufen während der Versuchsdauer im Allgemeinen ähnlich wie in den zuvor beschriebenen Untersuchungen (Kap. 10.4). Der pH-Wert liegt relativ konstant um 5,3, die elektrische Leitfähigkeit im späteren Verlauf um 750 µS/cm und das Redoxpotential zwischen 210 und 320 mV. Bei Betrachtung der Schwermetalleluat zeigen sich jedoch in den ersten 70 BV zum Teil geringere Konzentrationen (Kap. 10.4, Abb. 3). Für Cu liegen diese zu Elutionsbeginn etwa um 2 mg/L. Ni erreicht maximale Anfangskonzentrationen um 2,5 mg/L. Nach einem Durchsatz von ca. 70 BV ist das Konzentrationsniveau jedoch wieder mit demjenigen aus Versuchen bei höherem Druck zu vergleichen. Insgesamt werden unter diesen Bedingungen nach 120 BV 20 % Cu (Aufschlussdifferenz: 18,8 %, Eluatintegration: 21,7 %) und 26 % Ni (Aufschlussdifferenz: 25,4 %, Eluatintegration: 26,9 %) ausgewaschen. Dies entspricht in den ersten 100 BV einer gegenüber höherem Druck von 6 bar verminderten Elution für Cu von 6 bis 20 % des Gesamtinventars. Im Falle von Ni hingegen ergibt sich keine signifikante Minderung (0 - 6 %). Auf Grund des geringeren CO<sub>2</sub>-Angebotes ist somit die bisherig beobachtete anfänglich starke Schwermetalleluat nur zum Teil (im Falle von Cu) vermindert. Möglicherweise ist ein geringeres CO<sub>2</sub>-Angebot ausreichend, um je nach Boden ähnliche Elutionsbedingungen zu erzeugen, was in diesem Falle durch den pH-Verlauf bestätigt wird.

### 6.2.3 Schwermetallelution aus Boden Emser Hütte

- *Konzentrationen in den Eluaten*

Der Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Schwermetalle bei der Elution des schluffig sandigen Bodens Emser Hütte ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

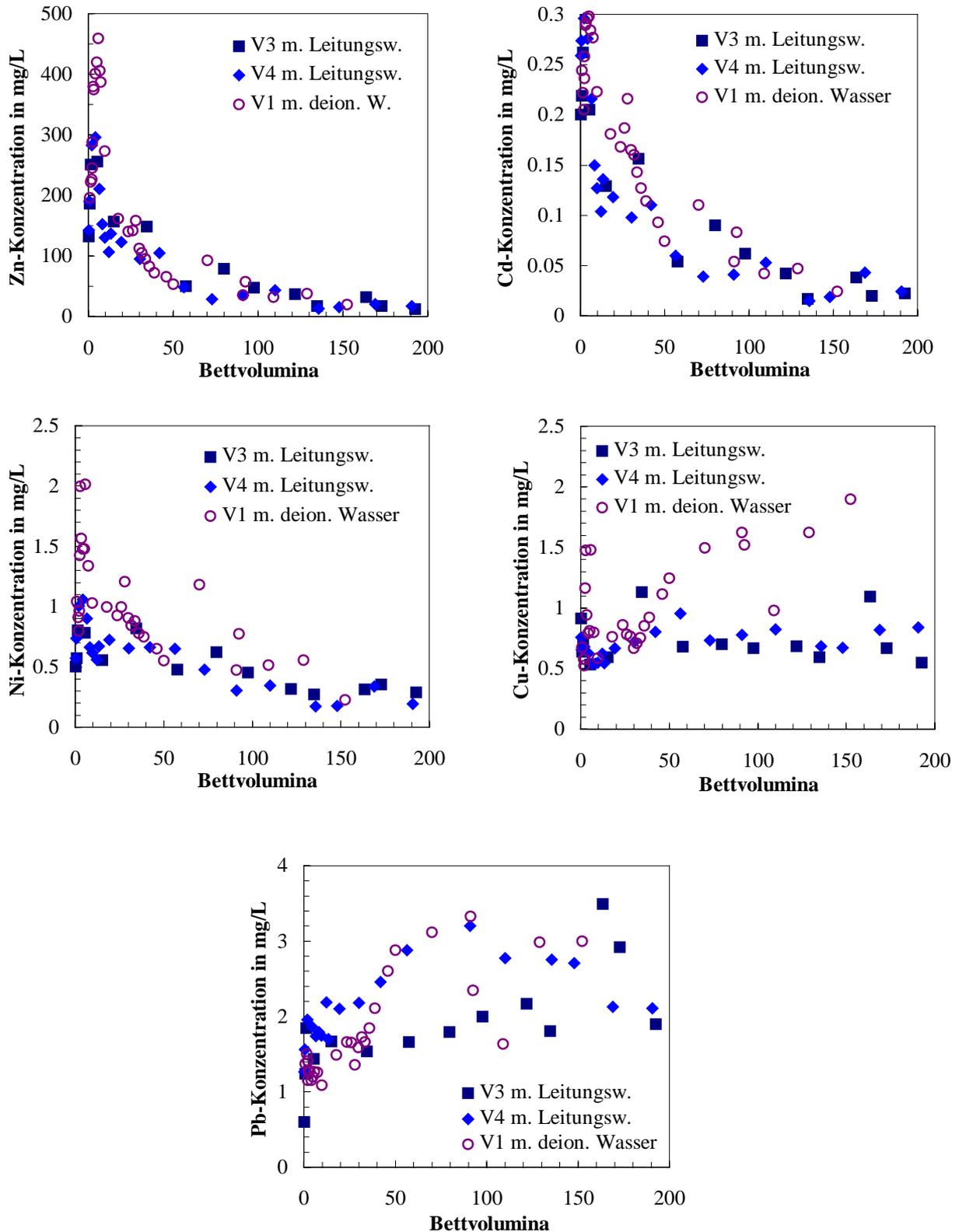


Abbildung 6.10: Elutionskurven aus Boden Emser Hütte, 6 bar CO<sub>2</sub>

In den Versuchen 3 und 4 wurde der Boden mit bei 6 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck gesättigtem Leitungswasser eluiert. In Versuch 1 hingegen fand als Elutionsmittel deionisiertes Wasser Verwendung, das ebenfalls bei 6 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck gesättigt war.

Die Elutionskurven von Zn mit Leitungswasser zeigen bis nach ca. 10 BV einen starken Anstieg auf Konzentrationsmaxima um 300 mg/L (Abweichungen um 30 %). Auf Grund des anschließenden Konzentrationsabfalls liegen die Werte nach 100 BV bereits unter 50 mg/L. Das Auftreten eines Konzentrationspeaks nach ca. 10 BV wurde bereits im Falle des Bodens FB 14 beobachtet. Eine Elution mit deionisiertem Wasser führt im Falle von Zn zu einem ähnlichen Konzentrationsverlauf, wobei sich jedoch ein um den Faktor 1,5 höheres Maximum ergibt. Diese anfängliche starke Elution ist auf den in deionisiertem Wasser bei gleichem CO<sub>2</sub>-Partialdruck niedrigeren pH-Wert im Zulauf zurückzuführen, der sich jedoch nur auf den Säuleneinlauf auswirkt.

Die Elutionskurven von Cd sowohl mit Leitungswasser als auch mit deionisiertem Wasser zeigen sofort zu Versuchsbeginn Konzentrationsmaxima von ca. 0,3 mg/L. Im weiteren Verlauf eines allmählichen Konzentrationsabfalls liegen die Cd-Gehalte im deionisierten Wasser gegenüber Leitungswasser zeitweise um 30 % höher. Nach 100 BV werden jedoch in allen Eluatwerten Werte unter 0,05 mg/L erreicht. Offensichtlich erfolgt bei Elution dieses Bodens sowohl für Zn als auch für Cd eine allmähliche und gleichzeitige Erschöpfung des löslichen Vorrates.

Auch bei der Elution von Ni mit Leitungswasser sind anfängliche Konzentrationsmaxima um 1 mg/L zu beobachten. Der Abfall der Konzentrationen im weiteren Verlauf ist jedoch relativ gering. Nach 100 BV werden immer noch nur um die Hälfte reduzierte Werte gemessen. Die Elution mit deionisiertem Wasser hingegen erzielt meist doppelt so hohe Konzentrationen.

Ein etwas anderes Bild ergeben die Cu-Elutionskurven. Im Allgemeinen liegen die Konzentrationen während der gesamten Versuchsdauer schwankend zwischen 0,5 und 1 mg/L. Nach ca. 10 BV ist ein Minimum um 0,5 mg/L zu erkennen. Im Eluat mit deionisiertem Wasser zeigt sich dieses Minimum in der selben Größenordnung, wohingegen die Konzentrationen im restlichen Versuchsverlauf meist doppelt so hoch liegen.

Auch die Pb-Elution zeigt ein anderes Bild. Ausgehend von Konzentrationen um 1,5 mg/L wird die Elution von Pb im weiteren Verlauf, sowohl mit Leitungswasser als auch mit deionisiertem Wasser, verstärkt. Nach 100 BV werden bereits Werte über 3 mg/L erreicht. Die Schwankungen der einzelnen Versuche liegen für Pb allerdings im gesamten Verlauf um 50 %.

- *Gesamtelutionsleistung*

Um die Elutionsleistung des Verfahrens beurteilen zu können, wurden wiederum Beladungsdifferenzen aus Königwasseraufschlüssen gebildet und eine Integrationen der Eluatgehalte durchgeführt (Tabelle 6.4). Die bei der Integration berücksichtigten Blindwerte liegen bei 0,29 - 0,58 mg/L Zn, 0,03 mg/L Pb, 0,1 - 0,25 mg/L Cu, 0,02 - 0,04 mg/L Ni und 0,001 mg/L Cd.

In diesem Versuchsaufbau kann aus Boden Emser Hütte bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 6 bar und nach Durchsatz von ca. 200 BV Leitungswasser Zn zwischen 30 und 36 % aus dem Boden ausgewaschen werden. Die Elutionsleistung für Cd liegt zwischen 31 und 45 %, für Cu zwischen 4 und 8 %, für Ni zwischen 11 und 23 %. Pb kann nicht exakt nachweisbar mit maximal 3 % ausgewaschen werden. Bei der Beurteilung wurde meist auf die Werte der Aufschlussdifferenzen zurückgegriffen, da die Werte der Eluatintegration zu hoch erscheinen, was auf nicht exakt vorliegende Durchsätze zurückgeführt werden kann.

Bei einer Elution mit deionisiertem Wasser können auf Grund des niedrigeren pH-Wertes im Zulauf (theoretischer pH-Wert = 3,5) vor allem für Zn, Ni und Cu höhere Konzentrationen und bereits nach 150 BV ähnliche Elutionsleistungen wie mit 200 BV Leitungswasser erzielt werden. Für einen technischen Einsatz, insbesondere unter Kreislaufführung, ist dieses Elutionsmittel jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht von Bedeutung.

Tabelle 6.4: Prozentuale Elutionsleistung in Boden Emser Hütte (6 bar CO<sub>2</sub>)

Versuch	3	4	1
BV	212 (Leitungsw.)	194 (Leitungsw.)	152 (deion. W.)
<b>Zn-Elution in %</b>			
Aufschlussdifferenz	29,8	35,5	28,6
Eluatintegration	61,6	51,5	59,3
<b>Cd-Elution in %</b>			
Aufschlussdifferenz	31,4	44,8	17,2
Eluatintegration	57,7	52,8	60,4
<b>Cu-Elution in %</b>			
Aufschlussdifferenz	n.n.	4,3	n.n.
Eluatintegration	7,8	7,7	8,0
<b>Ni-Elution in %</b>			
Aufschlussdifferenz	10,9	23	16,2
Eluatintegration	41,1	42	49,4
<b>Pb-Elution in %</b>			
Aufschlussdifferenz	n.n.	10,2	n.n.
Eluatintegration	2,3	2,9	1,8

- *Beurteilung der Elutionsleistung anhand der sequentiellen Extraktion*

Anhand einer sequentiellen Extraktion des kohlen säure-behandelten Bodens wird die Elution der Schwermetalle im Folgenden detaillierter betrachtet. Beispielhaft ist dies an Boden aus Versuch 4 untersucht, wobei sich Restbelastungen von 6630 µg/g Zn, 6 µg/g Cd, 1031 µg/g Cu, 40 µg/g Ni und 13922 µg/g Pb ergaben (Kap. 10.3, Tab. 4). In wenigen Fällen wurden Minderbefunde in der sequentiellen Extraktion gegenüber Königswasseraufschlüssen um 30 % festgestellt, wie es sich hier vor allem im Falle von Ni zeigt. Diese sind möglicherweise auf Verluste von Feinanteil während der Prozedur der sequentiellen Extraktion sowie auf analytische Probleme zurückzuführen. Auch der nach der Behandlung fehlende Anteil von residual gebundenem Cd resultiert wahrscheinlich aus einem experimentellen oder analytischen Fehler.

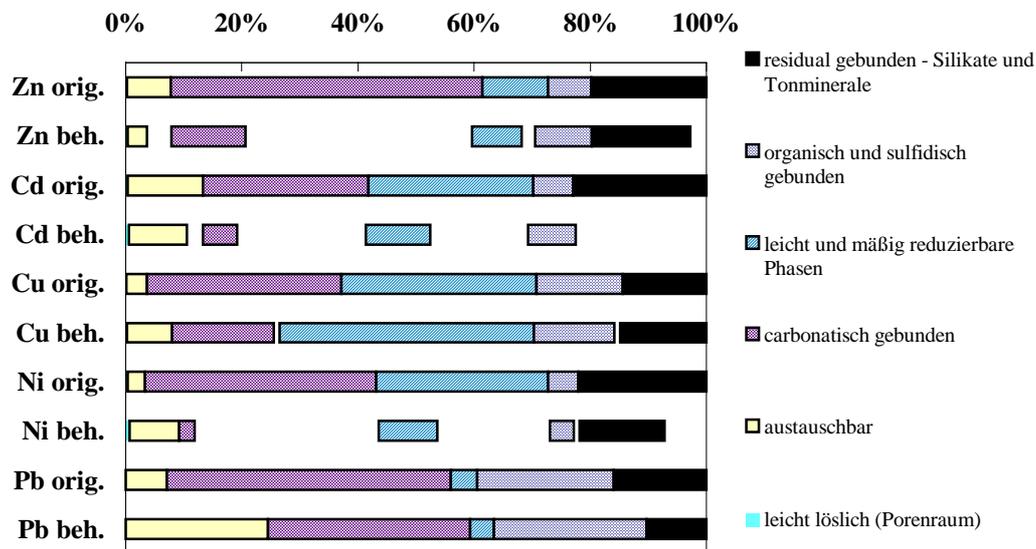


Abbildung 6.11: Elutionsleistung in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion, Boden Emser Hütte, Versuch 4

In Abbildung 6.11 sind wiederum die einzelnen Anteile der sechs Fraktionen der sequentiellen Extraktion dargestellt. Hierbei sind zum einen die Anteile im Originalboden und zum anderen im behandelten Boden (Versuch 4) aufgetragen, die jeweils auf die ursprüngliche Gesamtbelastung der jeweiligen Metalle bezogen sind.

Es zeigt sich insbesondere, dass Zn sowie auch Cd und Ni in großem Maß aus dem Reservoir der carbonatisch gebundenen Metalle ausgewaschen werden (jeweils über 75 %). Zusätzlich werden die an leicht und mäßig reduzierbare Phasen gebundenen Anteile an Cd und Ni um ca. die Hälfte reduziert. Der Anteil des austauschbaren Zn und Cd wird um 10 bis 30 % vermindert.

Im Falle von Cu und Pb zeigt sich ein vollkommen anderes Bild. Eine Abnahme der Gesamtbeladung ist kaum ersichtlich, wohingegen sich jedoch eine Verschiebung der Anteile ergibt. Eine Abnahme des carbonatisch gebundenen Cu und Pb resultiert in einer Zunahme der austauschbaren Anteile. Offensichtlich erfolgt keine sofortige Elution, sondern eine Wiederanlagerung in Form austauschbar gebundener Metalle. Im Fall von Cu erhöht sich auch der an reduzierbare Phasen gebundene Anteil. Für Ni ergibt sich ebenfalls fast eine Verdreifachung des austauschbaren Anteils. Die Anzahl der neu belegten Oberflächenstellen durch Pb, Cu und Ni liegt dabei nur geringfügig über der Menge, die durch die Elution von Zn und Cd freigegeben wurde. Anzunehmen ist daher eine Verdrängung von unspezifisch sorbiertem Zn und Cd von Oberflächenstellen und eine Wiederadsorption durch die schlechter mobilen Metalle Pb, Cu und Ni.

Betrachtet man die Elutionskurven von Cu, Pb sowie auch Ni (Abbildung 6.10), so scheinen die Metalle nur langsam aus dem Boden ausgewaschen zu werden. Dies steht in Übereinstimmung mit der in der sequentiellen Extraktion beobachteten Wiederanlagerung an austauschfähige Stellen. Das mobile Reservoir von Zn und Cd hingegen wird relativ rasch in Form carbonatisch gebundener und austauschbarer Metalle reduziert.

Für Cu und Pb konnte somit in diesem Boden kein zufriedenstellender Sanierungserfolg erzielt werden.

- *Überprüfung der Elutionsleistung*

Anhand des Bodens Emser Hütte wurde zusätzlich ein Blindversuch in der Laboranlage durchgeführt. Eluiert wurde der Boden mit deionisiertem Wasser, bei welchem auf die Sättigung des Wassers mit CO<sub>2</sub> verzichtet wurde (Versuch 2). Stattdessen erfolgte die Beregnung des Bodens unter den selben Druckbedingungen wie bisher (5 bar Überdruck), welche mit Hilfe von Pressluft aufrechterhalten wurden. Erwartungsgemäß steigt der pH-Wert des Eluates bereits nach 3 h auf Werte zwischen 7,7 und 8, was in etwa dem pH-Wert der Gleichgewichtsbodenlösung entspricht. Unter diesen Bedingungen werden keine signifikanten Mengen an Schwermetallen aus dem Boden eluiert, so dass die Konzentrationen unterhalb der orientierenden Einleitergrenzwerte liegen.

## 6.2.4 Schwermetalleluetion aus Boden Kobelsberg

- *Konzentrationen in den Eluaten*

Die Ergebnisse der Elution des schluffig lehmigen Bodens Kobelsberg 1 mit bei 6 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck gesättigtem Leitungswasser sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

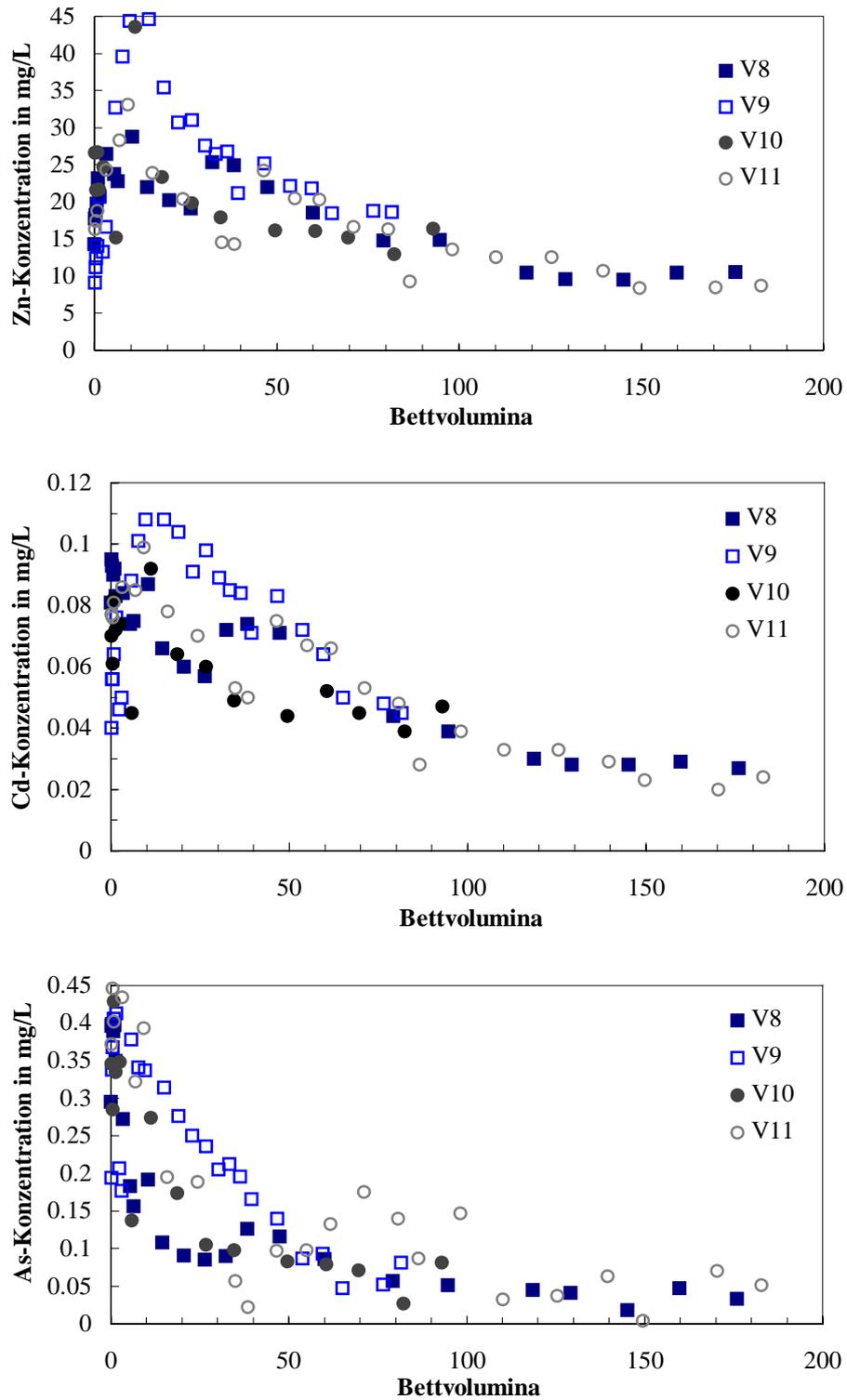


Abbildung 6.12: Elutionskurven aus Boden Kobelsberg 1, 6 bar CO<sub>2</sub>

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Böden ergibt sich im Falle dieses Bodens ein weniger einheitlicher Verlauf der Schwermetallelutionskurven aus vier Versuchen ( Versuche 8-11).

Die Elutionskurven von Zn zeigen wie schon für andere Böden eine rasche Zunahme der Konzentrationen bis zu einem Durchsatz von 10 BV. Die Maxima liegen zwischen 25 und 45 mg/L. Auch im weiteren Verlauf ergeben sich Unterschiede zwischen den Versuchen mit Abweichungen vom Mittelwert bis 40 %. Nach 100 BV wird nach einem langsamen Konzentrationsrückgang ein annähernd konstantes Konzentrationsniveau um 10 mg/L erreicht.

Eine ähnlicher Verlauf ergibt sich für die Elutionskurven von Cd. Die Maxima nach 10 BV liegen zwischen 0,09 und 0,11 mg/L. Nach 100 BV sind die Konzentrationen auf ein Niveau um 0,03 mg/L abgefallen.

In den Elutionskurven von As hingegen ist sofort zu Versuchsbeginn eine maximale Elution bis 0,45 mg/L zu erkennen. Der anschließende Abfall auf Werte um 0,05 mg/L erfolgt in den verschiedenen Versuchen jedoch sehr unterschiedlich, so dass sich Abweichungen vom Mittelwert um 70 % ergeben. Die starken Schwankungen zwischen den Elutionskurven der einzelnen Versuche sind vorrangig wohl auf unterschiedliche Schüttungen bei jedem Versuch zurückzuführen. Auf Grund des schluffigen Charakters des Bodens machen sich geringe Veränderungen der Schüttung sehr stark in der Zugänglichkeit des Elutionsmittels zu verschiedenen Zonen des Bodens bemerkbar. Der Einfluss des variierenden pH-Wertes scheint im Gegensatz dazu gering.

Die Eluatkonzentrationen von in diesem Boden ebenfalls enthaltenem Pb liegen meist unterhalb oder um den für die Wiedereinleitung relevanten Prüfwert (P-W) von 10 µg/L. Auch Tl konnte im Eluat nicht reproduzierbar nachgewiesen werden.

- *Gesamtelutionsleistung*

Zur Abschätzung der Elutionsleistung des Verfahrens wurden wiederum Beladungsdifferenzen aus Königswasseraufschlüssen gebildet und eine Integration der Eluatgehalte durchgeführt (Tabelle 6.5). Die bei der Integration berücksichtigten Blindwerte liegen bei 0,15 mg/L Zn, 0,001 mg/L Cd und 0,03 mg/L As.

Tabelle 6.5: Prozentuale Elutionsleistung in Boden Kobelsberg 1 (6 bar CO<sub>2</sub>)

Versuch	8	9	10	11
BV	176	82	93	183
<b>Zn-Elution in %</b>				
Aufschlussdifferenz	38,2	24,7	26	40,5
Eluatintegration	41,3	30,5	25,6	39,1
<b>Cd-Elution in %</b>				
Aufschlussdifferenz	28,7	30,7	26,5	36,7
Eluatintegration	50,4	35,9	28,9	48
<b>As-Elution in %</b>				
Aufschlussdifferenz	n.n.	3,2	0,4	n.n.
Eluatintegration	1,3	1,7	1,2	2,2
<b>Tl-Elution in %</b>				
Aufschlussdifferenz	15,8	5,6	20,9	19
Eluatintegration	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
<b>Pb-Elution in %</b>				
Aufschlussdifferenz	1,0	0,5	10,6	0,5
Eluatintegration	0,2	n.n.	n.n.	n.n.

Bei Elution im Labormaßstab kann aus dem Boden Kobelsberg 1 nach Durchsatz von 80 bis 180 BV Kohlensäure Zn zwischen 25 und 41 % aus dem Boden ausgewaschen werden. Die Elutionsleistung für Cd liegt zwischen 27 und 50 %, für Tl zwischen 6 und 21 %. Pb und As hingegen können nur geringfügig unter 1 bzw. 3 % ausgewaschen werden. Abweichungen zwischen den unterschiedlichen

Bilanzen von bis zu 30 % sind wiederum einerseits auf Inhomogenitäten des Bodens zurückzuführen, welche sich in den Königswasseraufschlüssen bemerkbar machen. Andererseits ist die exakte Integration der Eluatkonzentrationen durch Schwankungen des Volumenstromes erschwert.

Ein Problem der Bilanzierung von Tl liegt hierbei in der Analytik. In Königswasseraufschlüssen ist auf Grund der Schwerlöslichkeit des Chlorids  $TlCl$  mit Minderbefunden zu rechnen. Zur Bestimmung der Elutionsleistung aus den Aufschlüssen wurde daher angenommen, dass dennoch die absolute Beladungsdifferenz aus den Aufschlüssen dem wahren Wert der eluierten Beladung nahe kommt. Als Bezugsbasis zur prozentualen Berechnung wurde jedoch der Gesamtgehalt aus der sequentiellen Extraktion angenommen. Eine relativ sichere Aussage über die mindestens eluierte Menge lässt sich unter Betrachtung der am Ionenaustauscher sorbierten Menge treffen, welche deshalb bereits an dieser Stelle erwähnt wird. In den Versuchen 8 bis 11 konnten Beladungsmengen von umgerechnet 0,6, 3,1, 1,6 und 1,9  $\mu\text{g Tl} / \text{g Boden}$  als vom Ionenaustauscher aufgenommen gefunden werden. Dies entspricht Elutionsleistungen von 7,6, 37,1, 19,4 und 23 %, bezogen auf die Gesamtbeladung aus der sequentiellen Extraktion. Diese Mengen liegen dennoch in der selben Größenordnung wie sie in der Differenz der Königswasseraufschlüsse gefunden wurden.

- *Beurteilung der Elutionsleistung anhand der sequentiellen Extraktion*

Die Elution der Schwermetalle lässt sich wiederum anhand einer sequentiellen Extraktion des kohlen säure-behandelten Bodens detaillierter betrachten. Beispielfhaft wurde dies mit Boden aus Versuch 10 durchgeführt, wobei sich Restbeladungen von 9,1  $\mu\text{g/g Cd}$ , 4065  $\mu\text{g/g Zn}$ , 1045  $\mu\text{g/g Pb}$ , 548  $\mu\text{g/g As}$  und 7,8  $\mu\text{g/g Tl}$  ergaben (Kap. 10.3, Tab. 5).

In Abbildung 6.13 sind wiederum die einzelnen Anteile der sechs Fraktionen der sequentiellen Extraktion dargestellt. Es werden die Anteile im Originalboden mit den auf die ursprüngliche Gesamtbeladung bezogenen Anteilen im behandelten Boden (Versuch 10) verglichen.

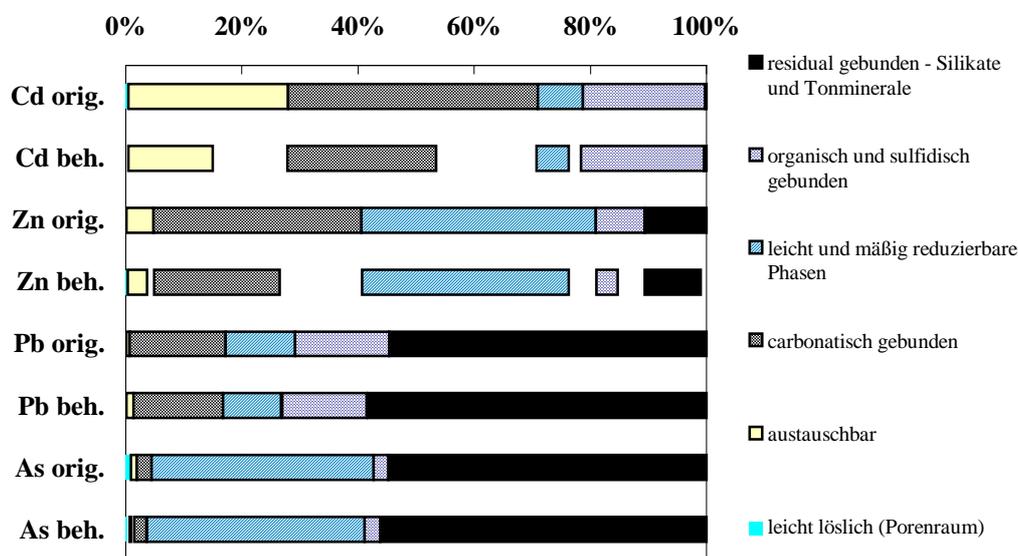


Abbildung 6.13: Elutionsleistung in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion, Boden Kobelsberg 1, Versuch 10

Wie schon zuvor beobachtet, zeigt sich, dass Cd und Zn vor allem aus dem Reservoir der carbonatisch gebundenen und der austauschbaren Metalle ausgewaschen wird. Deren Anteile werden dabei jeweils um 26 bis 45 % reduziert. Um wesentlich geringere Absolutmengen, aber teilweise ähnliche prozentuale Anteile, werden Cd und Zn aus leicht und mäßig reduzierbaren Phasen ausgewaschen (12-28 %). Zn wird zusätzlich im sulfidisch / organisch gebundenen Anteil vermindert. Die geringfügige Elution von As mit maximal 3 % resultiert ausnahmslos aus dem Vorrat des unspezifisch sorbierten

und wasserlöslichen As. In der Gesamtbeladung bzw. der Verteilung des Pb im Boden zeigt sich kaum eine Änderung.

Auch für Tl konnte keine signifikante Veränderung in der sequentiellen Extraktion festgestellt werden. Dies ist möglicherweise ebenfalls auf die in den Lösungen der einzelnen Stufen zu geringen Konzentrationen zurückzuführen.

Offensichtlich können aus diesem schluffigen Lehm unter den gegebenen Bedingungen nur Cd und Zn in signifikantem Maß und relativ rasch aus dem Reservoir der carbonatisch gebundenen sowie austauschbaren Metalle eluiert werden.

### 6.3 Langzeitelutionsversuch im Technikumsmaßstab

In den bisher diskutierten Versuchen wurde die Elution mit Kohlensäure unter Sättigung des Elutionsmittels mit einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 6 bar untersucht. Im Falle eines großflächig kontaminierten Geländes können diese Bedingungen technisch jedoch kaum eingehalten werden. Das Ziel bei der Planung eines Langzeitversuches lag daher in der Verwirklichung praxisnaher Bedingungen. Die Behandlung des Bodens erfolgte dabei im ungesättigten Zustand unter Einbringung des bei 2,6 bar  $\text{CO}_2$ -Partialdruck gesättigten Elutionsmittels über ein Lanze. Auf Grund des geringen Durchlässigkeitsbeiwerts des eingesetzten Bodens Kobelsberg 2 (Tabelle 6.1) ergab sich eine stark anisotrope Durchströmung des Bodenkompiments.

#### 6.3.1 Summenparameter

Abbildung 6.14 zeigt den Verlauf des *pH-Wertes* über der gesamten Versuchsdauer. Zu Elutionsbeginn werden im Eluat kurzzeitig pH-Werte um 10 erzielt, was möglicherweise aus einer anfänglichen Elution basischer Salze resultiert. Im weiteren Versuchsverlauf variiert der pH jedoch zwischen 5,9 und 6,4, was ungefähr dem oberen Bereich der schon in den Laborversuchen gemessenen Werte mit Kobelsberger Boden entspricht. Die Schwankungen des pH-Wertes sind auf Durchsatzschwankungen und Temperaturänderungen (15-27°C) zurückzuführen. Ausgehend von einem Gleichgewichts-Boden-pH-Wert von 7,58 (Tabelle 6.1) wird eine Absenkung von 1 bis 1,5 pH-Einheiten erreicht.

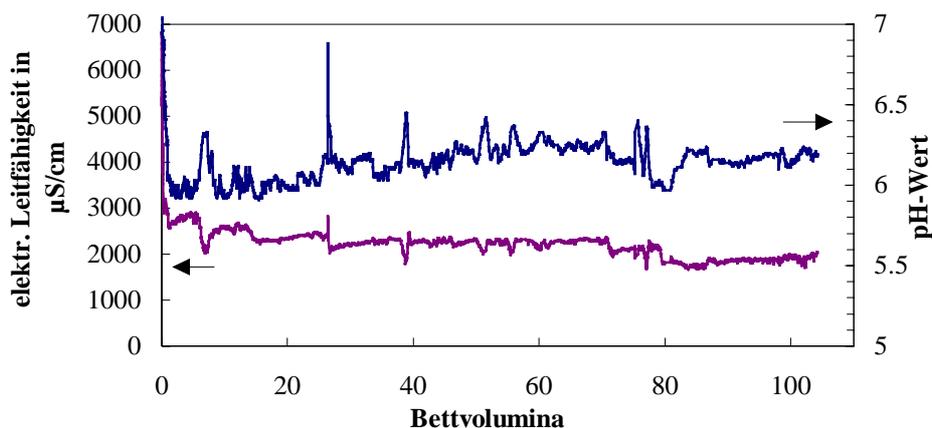


Abbildung 6.14: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes im Langzeitversuch

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt ein anfängliches Maximum mit 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , wobei jedoch bereits nach 0,3 BV Werte unter 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht werden. Auf Grund der Kreislaufführung des Elutionsmittels bleibt im weiteren Versuchsverlauf eine elektrische Leitfähigkeit zwischen 2000 und 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erhalten. Diese wird nur durch den mehrmaligen Austausch (6 mal während der

Versuchsdauer) des Inhaltes des Sammelbehälters (ca. 20 L) gegen frisches Leitungswasser vermindert. Dies spiegelt sich auch im *Konzentrationsverlauf* von *Ca* wieder (Kap. 10.5, Abb. 4). Dessen anfängliche Konzentration liegt bei ca. 1300 mg/L und fällt bis nach 1 BV rasch auf ca. 600 mg/L ab. Da Ca durch den Ionenaustauscher nicht aus dem System entfernt wird, bleibt eine Basiskonzentration von 400 bis 500 mg/L im System erhalten. Auf Grund des konstanten Verlaufes kann bereits nach 1 BV eine weitere Auflösung von Calcit ausgeschlossen werden.

Das *Redoxpotential* dieses Eluates aus Kobelsberger Boden ist mit Werten zwischen 50 und 150 mV relativ gering (Kap. 10.5, Abb. 4), so dass eine Reduktion und Auflösung von Mn- und Fe-Oxiden möglich ist. Nach 102 BV wurden Werte im reduzierenden Bereich gemessen, was jedoch auch auf eine Fehlmessung der Elektrode zurückgeführt werden könnte.

Auf Grund einer durch die Kreislaufführung möglichen Anreicherung ist der Gehalt an *organischem Kohlenstoff* (DOC) im Eluat von Interesse, da dadurch die Funktionsfähigkeit des Ionenaustauschers beeinträchtigt werden kann. Zu Elutionsbeginn werden die leichtlöslichen organischen Verbindungen sofort mit bis zu 105 mg/L aus dem Boden ausgewaschen. Bereits nach 1 BV werden Werte unter 30 mg/L erreicht, die im weiteren Versuchsverlauf erhalten bleiben (20-30 mg/L). Besonders auf Grund der anfänglich hohen Elution des DOC wurde der Inhalt des Sammelbehälters im gesamten Versuchsverlauf mehrfach gegen frisches Leitungswasser ausgetauscht.

### 6.3.2 Schwermetallelution

- *Konzentrationen in den Eluaten*

Die Konzentrationsverläufe der Schwermetalle im Eluat des Langzeitversuches sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Die Elutionskurve von Zn aus Kobelsberger Boden zeigt, ähnlich wie im Labormaßstab, eine rasche Zunahme der Konzentration bis zu einem Durchsatz von 5 BV. Das Maximum liegt bei 17 mg/L zwischen 5 und 10 BV. Nach 50 BV wird nach einem allmählichen Konzentrationsrückgang ein annähernd konstantes Niveau um 6 mg/L erreicht.

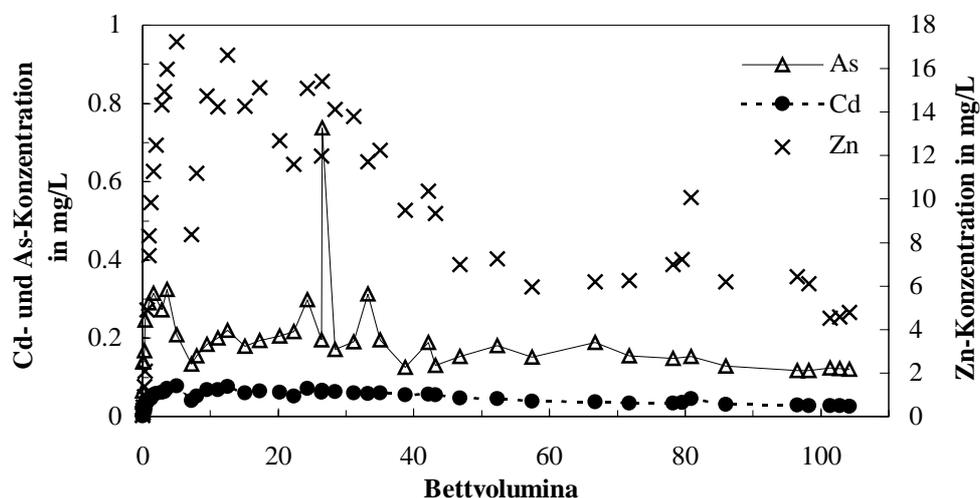


Abbildung 6.15: Elutionskurven aus Boden Kobelsberg 2 im Langzeitversuch, 2,6 bar CO<sub>2</sub>

Auch Cd wird ebenfalls nach 5 BV maximal mit 0,08 mg/L eluiert. Anschließend nimmt die Cd-Konzentration langsam ab und erreicht nach 100 BV einen Wert um 0,03 mg/L. As zeigt ebenfalls einen relativ konstanten Konzentrationsverlauf. Nach 4 BV wird ein Maximum von 0,3 mg/L erreicht. Nach 100 BV werden jedoch immer noch 0,12 mg/L As gemessen. Der hohe Peak von As (0,7 mg/L) nach 27 BV ist auf den vorangegangenen dreiwöchigen Stillstand der Anlage zurückzuführen. Offensichtlich kann im Falle von As durch Erhöhung der Verweilzeit die Elutionsleistung verbessert werden. Die Eluatkonzentrationen von Pb liegen meist unterhalb des für die Wiedereinleitung

relevanten Prüfwertes (P-W) von 10 µg/L. Tl konnte im Eluat nicht reproduzierbar nachgewiesen werden.

- *Elutionsleistung*

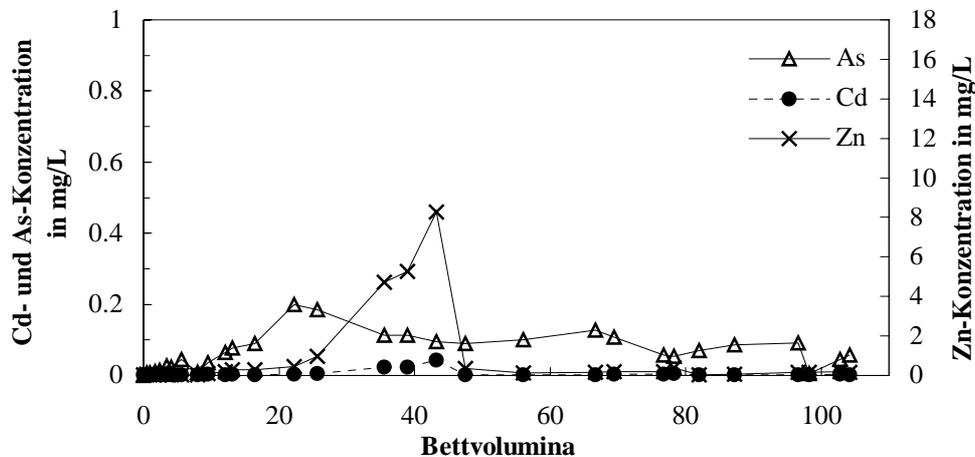


Abbildung 6.16: Konzentrationen im Sammelbehälter des Langzeitversuches

Zur Beurteilung der Elutionsleistung des Langzeitversuches mit Hilfe einer Integration der Eluatgehalte ist auf Grund der Kreislaufführung eine wieder in die Bodensäule eingetragene Schwermetallmenge zu berücksichtigen. In Abbildung 6.16 sind die Schwermetallkonzentrationen im Sammelbehälter dargestellt. Die erhöhten Konzentrationen von Zn und As sind auf einen Durchbruch des Ionenaustauschers sowie auf eine nur mäßige Sorptionsleistung der Aktivtonerde zurückzuführen (Kap. 6.4).

Die in die Bodensäule wiederingetragenen Schwermetalle können dabei einer inerten Durchströmung oder einer erneuten Sorption an freie Oberflächenstellen unterliegen. Bei Annahme des für die Elutionsbilanz schlechtesten Falles einer inerten Durchströmung ergibt sich nach Differenzbildung eine Elutionsleistung von 10 % Zn, 23 % Cd und 1 % As nach Durchsatz von 104 BV (Tabelle 6.6).

Die mindestens eluierte Menge an Tl lässt sich wiederum nur durch die am Ionenaustauscher sorbierte Menge abschätzen. Dabei wurden Beladungsmengen von umgerechnet 0,34 µg Tl / g Boden als vom Ionenaustauscher aufgenommen gefunden. Dies entspricht somit einer Elutionsleistung von 4,2 %, bezogen auf die Gesamtbeladung aus der sequentiellen Extraktion.

Tabelle 6.6: Prozentuale Elutionsleistung im Langzeitversuch mit Boden Kobelsberg 2

	Zn	Cd	As
Elutionsleistung		%	
Eluatintegration nach Bodenpassage	10,7	26,1	2,1
Eluatintegration nach Reinigung	1,2	3,3	1,1
Differenz	9,5	22,8	1,0

- *Restbelastung*

Auf Grund des vergrößerten Maßstabes der Bodensäule und der punktförmigen Zugabe des Elutionsmittels war es nach Beendigung des Langzeitversuches von Interesse, die Restbelastungen des Bodens in Abhängigkeit vom Ort zu untersuchen. Bodenproben wurden in jeweils acht horizontalen Raumrichtungen (Abbildung 6.17) und sieben Tiefenschichten (0,5-55 cm) im Abstand von 7 und 14 cm von der Mittelachse z der Lanze genommen und mit Königswasser aufgeschlossen.

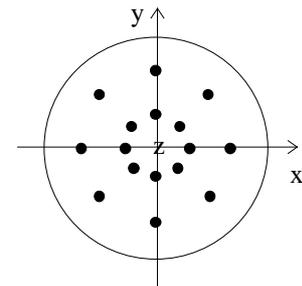


Abbildung 6.17: Probenahme-punkte in einer horizontalen Ebene der Bodensäule

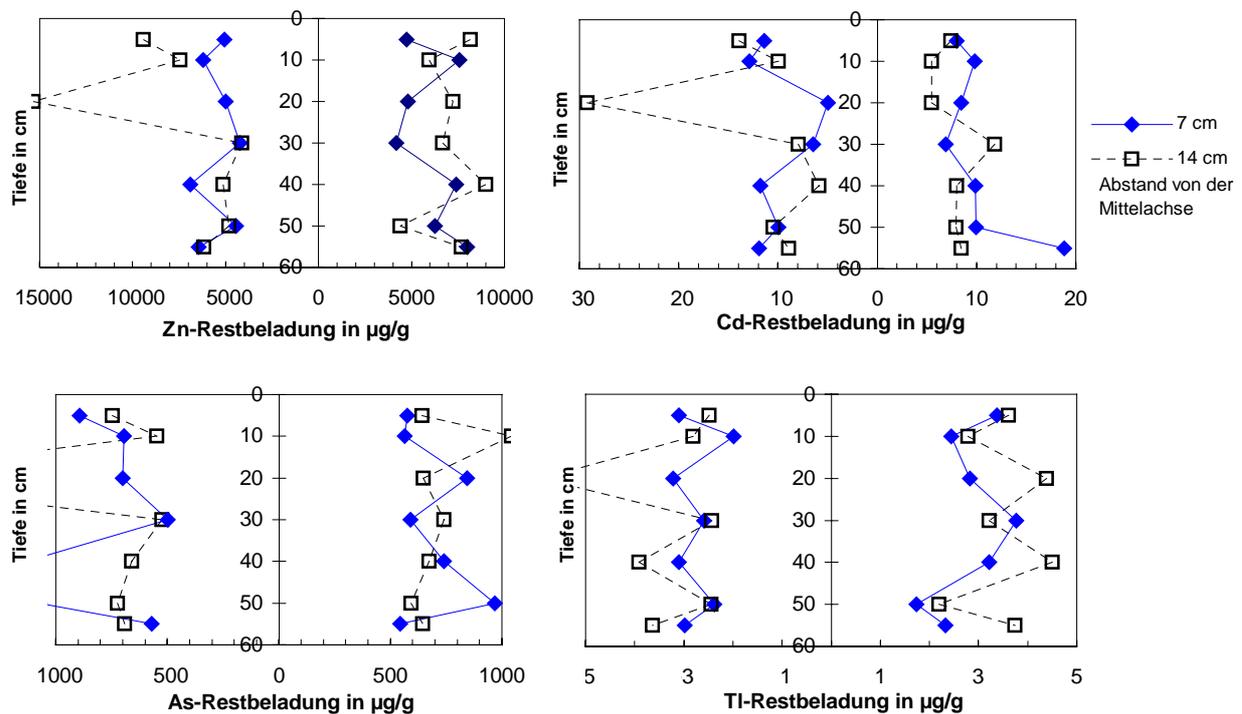


Abbildung 6.18: Restbelastungen des Bodens Kobelsberg 2 nach dem Langzeitversuch, in zwei Raumrichtungen

Abbildung 6.18 zeigt beispielhaft die Restbelastungen des Bodens mit Zn, Cd, As und Tl in Abhängigkeit von der Säulentiefe in zwei Raumrichtungen, jeweils im Abstand 7 und 14 cm von der Mittelachse. Eine verstärkte Reduzierung des Schwermetallgehaltes in Abhängigkeit vom Ort, z. B. im Abstand von 7 cm von der Mittelachse oder in bestimmten Tiefenschichten, kann nicht festgestellt werden. Generell weisen die Belastungen über der Tiefe starke Schwankungen auf. Dies resultiert zum einen aus der stark anisotropen Durchströmung der Säule, welche auf Grund des geringen Durchlässigkeitsbeiwertes (Tabelle 6.1) des Kobelsberger Bodens unter Bildung von Präferenzströmungspfaden anzunehmen ist. Auch die Inhomogenität des Originalbodens spielt eine Rolle. An einigen Stellen zeigen sich gegenüber den restlichen Belastungen deutlich höhere Werte. Dort lagen in der Bodensäule offensichtlich Stagnations- oder Totzonen der Strömung vor, was zu einer Anreicherung der Schwermetalle im Porenwasser oder zu einer erneuten Adsorption führte. Die Belastungen von Tl sind insgesamt auf Grund zunehmender Minderbefunde relativ gering, jedoch im Bereich der mittels Königswasseraufschluss im Originalboden gefundenen 3 µg/g. Die Belastungen an den Probenahme-punkten der weiteren Raumrichtungen zeigen ähnliche Verläufe.

## 6.4 Schwermetallentfernung aus dem Eluat

Der zweite Schritt des untersuchten Verfahrens besteht in der Entfernung der Schwermetalle aus dem Elutionsmittel, um eine Kreislaufführung zu ermöglichen. Die folgenden Messwerte sind in Anlehnung an die Bodenelutionskurven als Funktion der durch die Bodensäule durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen, um die Vergleichbarkeit verschiedener Elutionskurven zu gewährleisten. Als Reinigungsziel für das Elutionsmittel werden hier diejenigen Grenzwerte gesetzt, die für Grundwasser gelten, das im Zuge einer Sanierungsmaßnahme entnommen und anschließend wieder in Oberflächengewässer eingeleitet wird (Tab. 2.5).

### 6.4.1 Elutionsleistung der verwendeten Ionenaustauscher

- Laboranlage

- Kationenaustauscher

Die Effektivität des schwermetallselektiven Kationenaustauschers Lewatit TP 207 ist in Abbildung 6.19 am Beispiel eines Eluates aus *Boden FB 14* (Versuch 5) dargestellt.

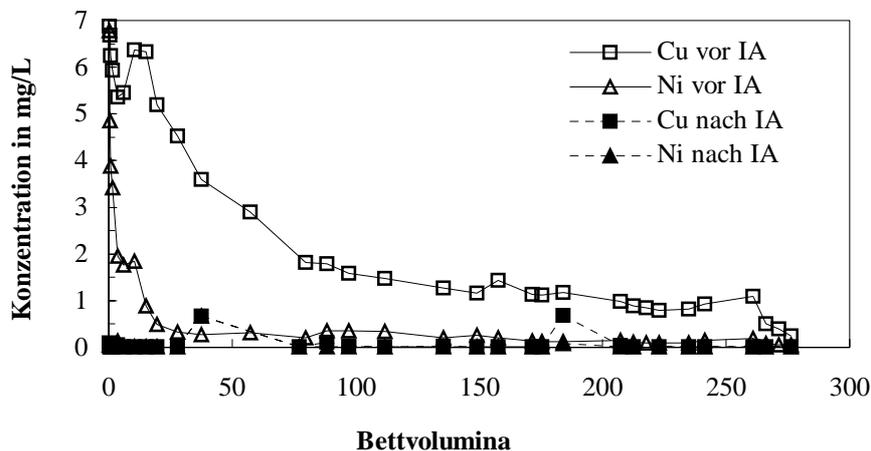


Abbildung 6.19: Konzentrationen im Eluat vor und nach Schwermetallentfernung durch Lewatit TP 207, Versuch 5

In Experimenten mit diesem Boden in der Laboranlage bewegen sich die Cu- und Ni-Konzentrationen im gereinigten Eluat meist um die als Ziel gesetzten Einleitergrenzwerte von 0,1 mg/L Cu bzw. 0,02 mg/L Ni. Kurzzeitige Überschreitungen ergeben sich vor allem zu Beginn der Reinigung, was auf die hohe anfängliche Belastung zurückzuführen ist. Weitere Überschreitungen um das 5- bis 10-fache können bei Durchsatzschwankungen sowie Störung der Sorption durch Blasenbildung in der Austauschersäule auftreten. Insgesamt liegt im Eluat aus Boden FB 14 die Austauschleistung in Bezug auf die zugeströmte Schwermetallmenge für Cu im Bereich von 95 % und für Ni bei 90 % (Tabelle 6.7). Die Berechnung der Austauschleistung erfolgt über die Integration der Schwermetallmengen im Eluat vor und nach der Reinigung. Die Konzentrationen des in diesem Boden weniger relevanten Zn liegen im Eluat weit unter dem gesetzten Zielwert von 0,5 mg/L, wobei um 89 % aus dem Eluat entfernt werden. Nach Beendigung einer Elution von Boden FB 14 konnte mit den eingesetzten Mengen an Austauscher (20 g, 60 g) kein nennenswerter Durchbruch des Filters erreicht werden.

Tabelle 6.7: Austauschleistung von Lewatit TP 207 in %

Versuch	FB 14					Ems			Kobelsberg 1			
	5	6	7	12	13	1	3	4	8	9	10	11
Austauschleistung	%											
Cu	97,7	95,4	75,9	92,2	95,4	97,6	98,1	98,1				
Pb						98,3	97,1	98,4				
Ni	96,8	90,1	84,5	90,1	90,8	91,1	87,1	88,5				
Zn	88,6	89,5		89,5	87,6	39	42,5	41,7	98,8	99,5	99,8	99,4
Cd						70	54,8	48	96,2	98,8	98,2	96,3

Im Eluat aus *Boden Emser Hütte* konnte die Cu-Konzentration weit unter den angenommenen Zielwert von 0,1 mg/L abgesenkt werden. Die Pb- und Ni-Konzentrationen bewegen sich um die jeweiligen Werte von 0,05 mg/L. Cd hingegen überschreitet nach 15 bis 30 BV den Wert von 0,005 mg/L um ca. das 10-fache. Das Problem dieser Eluatreinigung sind jedoch die hohen Zn-Konzentrationen zwischen 100 und 500 mg/L. Der in Rheinland-Pfalz (Bad Ems) verwendete orientierende Einleitergrenzwert von 0,1 mg/L Zn kann mit den eingesetzten Mengen an Austauscher (60 g) kaum unterschritten werden. Bereits nach 15 BV werden Werte um 0,5 mg/L überschritten und nach 30 bis 50 BV bricht Zn vollständig durch den Filter durch. Aus diesem Grund liegen die Austauschleistungen für Zn und Cd nur bei 39 bis 70 %.

Im Eluat aus *Boden Kobelsberg 1* kann mit der eingesetzten Austauschermenge (60 g) sowohl Zn als auch Cd in ausreichendem Maß unter die Zielwerte von 0,5 mg/L Zn und 0,003 mg/L Cd vermindert werden. Hierbei werden zwischen 96 und 99,8 % der Metalle aus dem Eluat entfernt. Für Tl kann auf Grund der im Eluat nicht bestimmaren Mengen keine Austauschleistung berechnet werden. Die sorbierten Mengen liegen jedoch wie bereits in Kap. 6.2.4 beschrieben in der Größenordnung der eluierten Mengen.

Tabelle 6.8: maximale Kapazitäten von Lewatit TP 207 in meq/g

Kapazität	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
meq/g	2,70	2,320	2,426	2,255	2,258	1,90

Aus früheren Grundlagenuntersuchungen zu chelatbildenden Austauschern (Widmer 1991; Wernet 1989) sind maximale *Beladungskapazitäten* des Harzes Lewatit TP 207 für unterschiedliche Kationen bekannt (Tabelle 6.8). Aus Herstellerangaben ergibt sich eine totale Kapazität von 3 meq/g. Vergleichend dazu sind in Tabelle 6.9 die in der Laboranlage erzielten Beladungen des Harzes dargestellt. Die höchsten Beladungen werden für Zn mit 1,98 meq/g im Eluat des Bodens Kobelsberg 1 und für Cu mit 0,68 meq/g im Eluat des Bodens FB 14 erzielt. Alle weiteren Beladungen, insbesondere von Cd (< 0,02 meq/g), sind um ein bis zwei Größenordnungen geringer. Insgesamt liegt die Gesamtbeladung des Filters durch Schwermetalle meist bei 10 bis 60 % der totalen Kapazität. In den meisten Fällen erfolgte dabei kein Filterdurchbruch. Da die Kapazität eine Funktion der Zulaufkonzentration ist, kann die totale Kapazität nur bei entsprechend hohen Konzentrationen erreicht werden. Meist lagen die Konzentrationen bei relativ geringen Werten, so dass von einer geringeren maximalen Kapazität ausgegangen werden muss.

Stark vermindert wird die Aufnahme von Schwermetallen außerdem bei Anwesenheit von Komplexbildnern, wie z. B. Huminstoffen, welche Schwermetalle durch Komplexbildung an einer Sorption am Austauscher hindern. Auf Grund des vergleichsweise hohen C-Gehalts des Bodens Emser Hütte (Tabelle 6.2) könnten organische Komplexbildner im Eluat einen verstärkten Einfluss ausüben, so dass es zu einem frühen Durchbruch von Zn und Cd kommt, obwohl die maximalen Schwermetallbeladungen bei 0,9 meq/g liegen.

Tabelle 6.9: erzielte Beladungen von Lewatit TP 207 in meq/g

Versuch	FB 14					Ems			Kobelsberg 1			
	5	6	7	12	13	1	3	4	8	9	10	11
BV	276	147	120	178	268	153	212	194	175	82	93	183
Beladung	meq/g											
Cu	0,234	0,156	0,099	0,68	0,638	0,033	0,071	0,075				
Pb						0,02	0,068	0,076				
Ni	0,037	0,025	0,025	0,088	0,073	0,02	0,048	0,035				
Zn				0,246	0,202	0,523	0,632	0,729	1,977	1,30	1,022	1,605

- *Anionenaustauscher*

Neben dem chelatbildenden Kationenaustauscher wurde zur Reinigung der schwermetallhaltigen Eluate der schwach basische Anionenaustauscher Duolite A7 eingesetzt. Abbildung 6.20 verdeutlicht die Aufnahmeleistung des Anionenaustauschers anhand eines Eluates aus Boden FB 14 (Versuch 14). Im Falle von Cu wird mit der eingesetzten Menge (30 g) eine ausreichende Reinigung des Eluates erzielt. Erst nach 150 BV wird der Einleitergrenzwert von 0,1 mg/L Cu geringfügig überschritten. Ni und Zn hingegen brechen nach Sorption der anfänglichen Konzentrationsspitzen bereits nach 10 bzw. 40 BV durch den Filter durch.

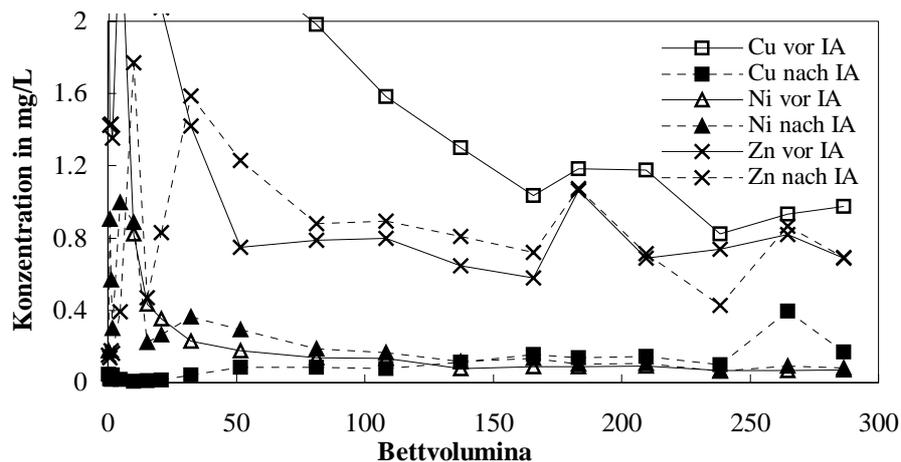


Abbildung 6.20: Konzentrationen im Eluat vor und nach Schwermetallentfernung durch Duolite A7, Versuch 14

Der Verlauf der Elutionskurven verdeutlicht die bereits festgestellte bevorzugte und wirkungsvolle Elimination von Cu (Höll 1997). Ni wird nach einer anfänglichen Sorption trotz der relativ geringen Zulaufkonzentrationen von Cu quantitativ verdrängt. Grundsätzlich wurden bei der Sorption an unbeladenen Aminogruppen sehr langsame Sorptionsgeschwindigkeiten gefunden. In Tabelle 6.10 sind die Sorptionsleistungen für die Schwermetalle über die gesamte Versuchsdauer im Einzelnen aufgetragen.

Tabelle 6.10: Sorptionsleistung von Duolite A7 in %

Versuch	14	15
Sorptionsleistung	%	
Cu	92,6	92,5
Zn	7,5	8,4
Ni	13,7	20,5

Die maximale *Sorptionskapazität* für die Schwermetallaufnahme wäre theoretisch erreicht, wenn jedes Stickstoffatom eine Bindung mit einem Ion eingegangen ist, wobei im Falle der Sorption von  $\text{Cl}^-$  mit 1,66 mmol/g bei  $\text{pH} = 2$  ausgegangen wird. In früheren Untersuchungen (Hölscher 1995; Ebensberger 1994) wurden jedoch geringere maximale Kapazitäten in Abhängigkeit vom pH-Wert ermittelt (Tabelle 6.11). Aus Tabelle 6.11 ist ersichtlich, dass hier maximal 0,27 mmol/g Schwermetallkationen sorbiert wurden. Eine längere Standzeit des Austauschers in Bezug auf die Sorption von Cu wäre möglich, was jedoch an der unzureichenden Aufnahme von Ni und Zn auf Grund der Verdrängung durch Cu scheitert.

Tabelle 6.11: erzielte Beladungen und maximale Kapazitäten von Duolite A7 in mmol/g

Beladung	Versuch 14	Versuch 15 mmol/g	maximale Kapazität
Cu	0,260	0,242	1,07 (pH = 5)
Zn	0,007	0,007	0,41 (pH = 5)
Ni	0,005	0,004	0,31 (pH = 5)

### • Technikumsanlage

Abbildung 6.21 zeigt, dass im Eluat des Langzeitversuches mit Boden Kobelsberg 2 sowohl Zn als auch Cd bis auf eine Ausnahme in ausreichendem Maß unter die Zielwerte von 0,5 mg/L Zn und 0,003 mg/L Cd vermindert werden konnten. Im Gegensatz zum bisherigen Einsatz der Harzpackungen wurde der Kationenaustauscher Lewatit TP 207 während der Dauer des Langzeitversuches nach Durchsatz von 43 und 80 BV durch neues Material ersetzt (Tab. 4.2). Während der Standzeit der ersten Austauschercharge beginnt sich ein Durchbruch der Schwermetalle durch Überschreitung der Einleitergrenzwerte nach 23 BV bemerkbar zu machen. Dieser Durchbruch konnte jedoch erst durch Einsatz einer frischen Austauschercharge nach 43 BV beseitigt werden.

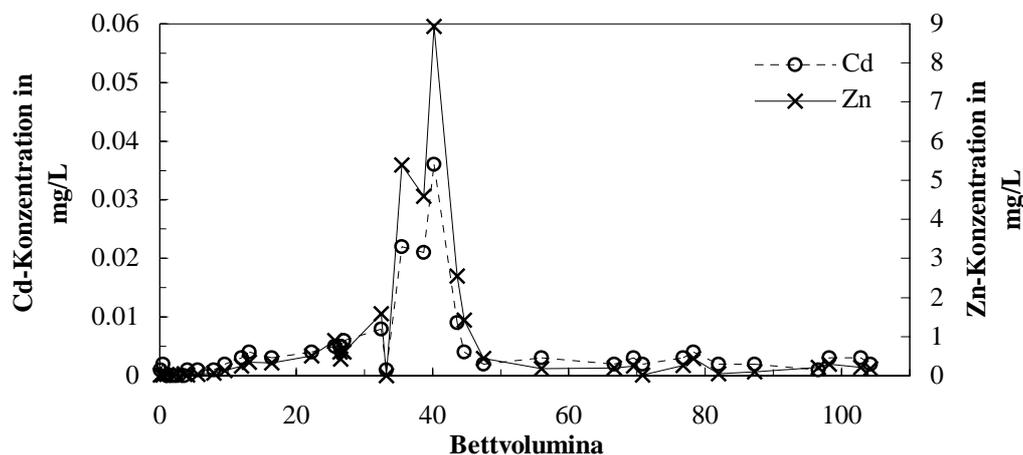


Abbildung 6.21: Konzentrationen im Eluat des Langzeitversuches nach Reinigung durch Lewatit TP 207

Die höchsten *Beladungen* des Harzes werden für Zn mit 1,52 meq/g erzielt (Tabelle 6.12). Alle Beladungen mit weiteren Schwermetallen sind um meist drei Größenordnungen geringer. Insgesamt liegt somit die Gesamtbeladung der Filterchargen durch Schwermetalle bei 30 bis 50 % der totalen Kapazität. Dass es dennoch zu einem Durchbruch durch die erste Filtercharge kommt, kann auf die relativ niedrigen Zulaufkonzentrationen und damit geringere Kapazitäten sowie eine konkurrierende Sorption vor allem unter Anwesenheit hoher C-Gehalte zurückgeführt werden.

Tabelle 6.12: erzielte Beladungen von Lewatit TP 207 im Langzeitversuch mit Kobelsberger Boden

Charge Beladung	1	2	3
Zn	1,516	0,929	0,763

## 6.4.2 Elutionsleistung der Aktivtonerde

### • Laboranlage

Die Anlagerung von Protonen unter Bildung positiv geladener Oberflächen an Aktivtonerde im sauren Milieu beruht auf dem amphoteren Charakter der in Wasser hydroxilierten Oberfläche. Dadurch ist eine weitere Anlagerung von Anionen möglich. Unter basischen Bedingungen hingegen können Protonen gegen Kationen ausgetauscht werden. Der erst genannte Effekt wird bei der Entfernung von As in Form von Anionen der Arsensäure ( $H_3AsO_4$ ) oder der arsenigen Säure ( $H_3AsO_3$ ) ausgenutzt. As(V) wird im pH-Bereich zwischen 5 und 6 vorrangig in Form vom  $H_2AsO_4^-$ -Anionen sorbiert (Kap. 5.2.2).

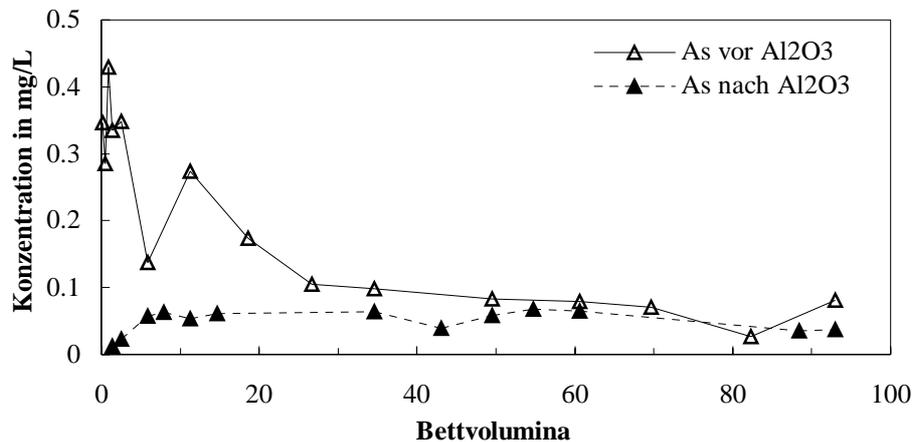


Abbildung 6.22: Konzentrationen im Eluat vor und nach Reinigung durch Compalox AN/V 801, Versuch 10

Abbildung 6.22 zeigt die Sorptionsleistung der Aktivtonerde Compalox AN/V 801 anhand eines Eluates aus Boden Kobelsberg 1 (Versuch 10). Ausgehend von Zulaufkonzentrationen zwischen 0,45 und 0,1 mg/L As werden bei pH-Werten von 5,5 bis 6,3 und Durchsätzen zwischen 0,25 und 0,45 L/h Ablaufkonzentrationen um 0,05 mg/L erreicht.

Der als Ziel gesetzte Einleitergrenzwert von 0,01 mg/L As kann unter diesen Versuchsbedingungen und mit den eingesetzten Aktivtonerdemengen (10 - 20 g) nicht erreicht werden. Die Sorptionsleistung ergibt sich in Bezug auf die im Zulauf zur Verfügung stehenden Menge an As zu 25 bis 50 %.

Die Berechnung der maximalen Sorptionskapazität von Compalox AN/V 801 über die Zahl der OH-Gruppen pro Oberfläche von  $1,3 / nm^2$  (Kummert 1979) und der gemessenen spezifischen Oberfläche von  $199,4 m^2/g$  ergibt einen Wert von 0,43 meq/g. Bei Annahme der Sorption von As in Form von  $H_2AsO_4^-$  entspricht dies einer theoretisch maximalen Sorptionskapazität von 32,3 mg As / g  $Al_2O_3$ .

Tabelle 6.13: erzielte Beladungen in  $\mu\text{g/g}$  von Aktivtonerde Compalox AN/V 801

Beladung	Versuch 9	Versuch 10	Versuch 11
As	271	215	288

Unter den hier vorliegenden Bedingungen mit einem relativ geringen Redoxpotential zwischen 50 und 200 mV werden Beladungen zwischen 215 und 290  $\mu\text{g As / g Al}_2\text{O}_3$  erreicht (Tabelle 6.13).

Auch wenn eine vollständige Ausnutzung der maximalen Sorptionskapazität als unwahrscheinlich gilt, liegen die erzielten Beladungen deutlich darunter. Zu berücksichtigen ist dabei eine Vorbeladung der Aktivtonerde mit Cl<sup>-</sup> auf Grund der Vorbehandlung. Unter ähnlichen Bedingungen wurden von Horst und Höll (1997) Vorbeladungen bis 0,1 meq/g gefunden, was 20 % der maximalen Sorptionskapazität entsprach.

Das Fehlen eines deutlichen Konzentrationsdurchbruches und die relativ konstante Ablaufkonzentration von 0,05 mg/L lassen darauf schließen, dass auch bei mäßiger Erhöhung der Einsatzmenge an Aktivtonerde vermutlich keine Absenkung der As-Konzentration unter den gewünschten Wert erreicht werden kann. Zurückzuführen ist diese mäßige Elutionsleistung wahrscheinlich auf das geringe Redoxpotential. Bei einem Redoxpotential unter 130 mV und einem pH-Wert von 6 liegt As im Gleichgewicht in wässrigen Systemen vorrangig in Form undissoziierter arseniger Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) vor, die schlecht an Aktivtonerde sorbierbar ist. Den Ergebnissen würde entsprechen, dass ein signifikanter Anteil des As als As(III) vorliegt und somit hier nicht aus dem Eluat entfernt werden konnte. In verschiedenen Untersuchungen wird deshalb eine Voroxidation von Arsenit zu Arsenat durch Ozonung,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation, UV-Bestrahlung oder katalytische Oxidation mit Pulver-Aktivkohle vorgeschlagen (Gottschalk et al. 1992). Entsprechende Maßnahmen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht vorgenommen.

#### • Technikumsanlage

Abbildung 6.23 zeigt die Sorptionsleistung der Aktivtonerde Compalox AN/V 801 im Eluat des Langzeitversuches mit Boden Kobelsberg 2.

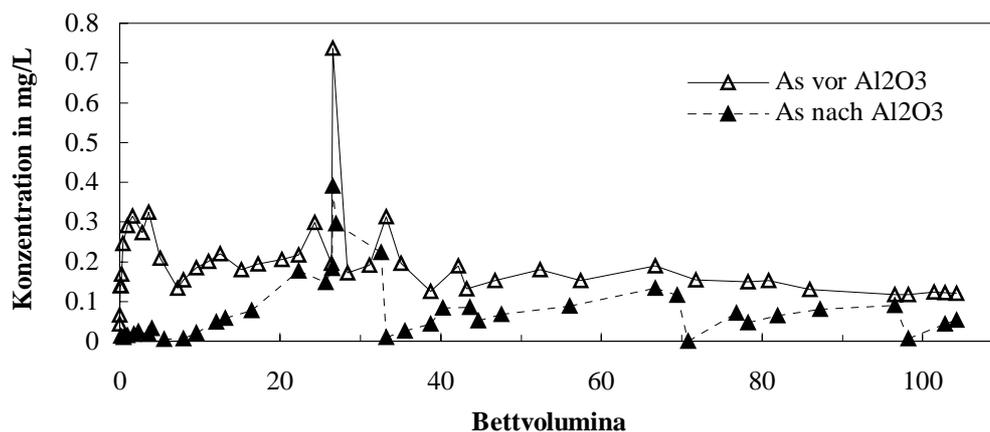


Abbildung 6.23: Konzentrationen im Eluat vor und nach Reinigung durch Compalox AN/V 801, Langzeitversuch

Im Gegensatz zur bisherigen As-Reinigung wurde die Filterpackung während der Dauer des Langzeitversuches nach 5,8, 33,2, 70,7 und 98,2 BV erneuert. Ausgehend von Zulaufkonzentrationen zwischen 0,3 und 0,1 mg/L kann bei pH-Werten von 5,9 bis 6,4 und Durchsätzen von 2 bis 3 L/h der als Ziel gesetzte Einleitergrenzwert von 0,01 mg/L As auch hier nicht erreicht werden. Auch nach Einbau eines frischen Filters wird der Zielwert bereits nach 2-5 BV überschritten. Die Sorptionsleistung ergibt sich in Bezug auf die zuströmende Menge an As im Mittel zu 50 %.

Unter den hier vorliegenden Bedingungen mit einem relativ geringen Redoxpotential zwischen 50 und 150 mV werden Beladungen zwischen 100 und 560  $\mu\text{g As} / \text{g Al}_2\text{O}_3$  erreicht (Tabelle 6.14). Wie schon in den Versuchen im Labormaßstab beobachtet, scheint ein Teil des As auf Grund des geringen Redoxpotentials als As(III) vorzuliegen und kann somit nur schlecht sorbiert werden.

Tabelle 6.14: erzielte Beladungen von Aktivtonerde Compalox AN/V 801 im Langzeitversuch

Charge Beladung	1	2	3	4	5
			$\mu\text{g/g}$		
As	100	559	499	396	175

Nach dreiwöchigem Stillstand der Anlage nach 27 BV zeigt sich ein Sprung im As-Ablauf zu niedrigeren Konzentrationen ohne Erneuerung der Aktivtonerdepackung. Dies spricht wie bereits erwähnt für eine sehr langsam verlaufende Korndiffusion, so dass erst nach langer Stillstandszeit wieder Sorptionsplätze an der äußeren Partikeloberfläche zur Verfügung stehen.

## 6.5 Parameter der Schwermetallelution

### 6.5.1 Auflösungs- und Desorptionsgleichgewichte

Bei der hier angewendeten Methode zur Untersuchung von Gleichgewichten für Schwermetalle zwischen Boden und Elutionsmittel (Kap. 5.1.3) können verschiedene Wechselwirkungsphänomene zwischen Festphase und Lösung prinzipiell nicht unterschieden werden. Letztendlich kann die Desorption von Schwermetallen, die Auflösung von Festphasen, Komplexierungs- und Redoxvorgänge nur als Gesamtheit erfasst werden.

Daher wird hier versucht, die Gesamtheit dieser Phänomene über eine Quasi-Sorption mit Hilfe einfacher Gleichgewichtsansätze zu beschreiben. Von einander vollständig unabhängige Einstoff-Isothermen für jedes Schwermetall können hier jedoch auf Grund der realen Mehrstoff-Kontaminationen der eingesetzten Böden nicht ermittelt werden.

Zur Beschreibung der Quasi-Desorptionsgleichgewichte von Schwermetallen auf real kontaminierten Böden wurde ein Ansatz nach *Langmuir* gewählt (Glg. 3.1). Zur grafischen Bestimmung der Gleichgewichtsparameter wird Gleichung 3.1 in eine Geradengleichung überführt:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{c}, \quad (6.2)$$

$q, q_{\max}$  Beladung des Bodens, maximal, im Gleichgewicht in mol/g,  
 $c$  Konzentration der Lösung im Gleichgewicht in mol/L,  
 $K_L$  Langmuir-Konstante in L/mol.

In Abbildung 6.24 sind beispielhaft für den *Boden FB 14* die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche in einer reziproken Auftragung nach Langmuir dargestellt. Zur exakteren Aufstellung der Langmuir-Isothermen sind in die Diagramme zusätzlich die aus dem Königswasseraufschluss stammenden Gesamtbeladungen bei unendlich hohen Lösungskonzentrationen hinzugefügt ( $\hat{=} 1/c = 0$ ).

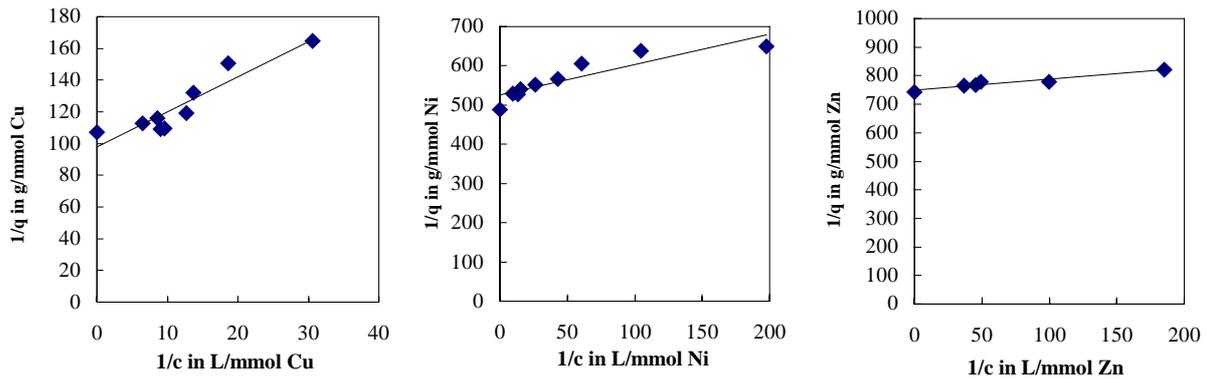


Abbildung 6.24: Langmuir-Isothermen von Cu, Ni, Zn auf Boden FB 14 (Standzeit 7 Tage, 6 bar CO<sub>2</sub>, destilliertes Wasser)

In Tabelle 6.15 sind die mit Hilfe von Gleichung 6.2 ermittelten Gleichgewichtsparameter nach Langmuir für die jeweiligen Böden und Schwermetalle zusammengefasst. Aus den Quadraten der Korrelationskoeffizienten  $r^2$  ist ersichtlich, dass sich die Desorption bzw. Auflösung der Schwermetalle von Boden FB 14 hinreichend gut mit Hilfe der Langmuirgleichung beschreiben lässt. Im System des Bodens FB 14 herrscht für die relevanten Schwermetalle eine zunehmende Affinität und damit voraussichtlich abnehmende Mobilität in der Reihe Cu, Ni, Zn.

Tabelle 6.15: Parameter der Auflösungs- und Desorptions-Isothermen nach Langmuir (Standzeit 7 Tage, 6 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck)

	FB 14			Ems			Kobelsberg 1		
	$q_{\max}$ mol/g	$K_L$ L/mol	$r^2$	$q_{\max}$ mol/g	$K_L$ L/mol	$r^2$	$q_{\max}$ mol/g	$K_L$ L/mol	$r^2$
Zn	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,94 \cdot 10^6$	0,93	$2,47 \cdot 10^{-4}$	983	0,79	$8,85 \cdot 10^{-5}$	20454	0,91
Pb				$6,03 \cdot 10^{-5}$			$5,05 \cdot 10^{-6}$	$5,35 \cdot 10^{10}$	0,46
Cd				$1,81 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^6$	0,77	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$7,13 \cdot 10^6$	0,86
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	44127	0,87	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^7$	0,17			
Ni	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$6,81 \cdot 10^5$	0,82	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^5$	0,87			
As							$7,42 \cdot 10^{-6}$	$3,96 \cdot 10^7$	0,70
Tl							$4,06 \cdot 10^{-8}$	$2,74 \cdot 10^{11}$	0,56

Auch die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen mit *Boden Emser Hütte* lassen sich meist gut mit Hilfe einer Langmuir-Isotherme beschreiben (Kap. 10.6, Abb. 5). Auf diesem Boden zeigt sich eine zunehmende Affinität der Schwermetalle in der Reihe Zn, Ni, Cd, Cu, Pb. Eine exakte Aufstellung einer Isotherme konnte für Cu nur in beschränktem Maß und für Pb nicht durchgeführt werden. Dies kann auch mit Ergebnissen aus den sequentiellen Extraktionen von Cu und Pb vor und nach einer Elution mit CO<sub>2</sub>-gesättigtem Elutionsmittel in Übereinstimmung gebracht werden (Abbildung 6.11). Cu und Pb unterliegen offensichtlich vorrangig einer Umlagerung der carbonatisch gebundenen Anteile in austauschbare und an leicht und mäßig reduzierbare Phasen gebundene Anteile. Auch die Isothermen der Schwermetallabreicherung im *Boden Kobelsberg 1* lassen sich meist gut mit Hilfe der Langmuir-Gleichung beschreiben (Kap. 10.6, Abb. 6). Die Affinität der Schwermetalle zur Feststoffoberfläche nimmt in diesem Boden in der Reihe Zn, Cd, As, Pb, Tl zu. Die Richtigkeit der Isothermenparameter von Pb und Tl ist nur in geringerem Maß gewährleistet, da die gemessenen Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze bzw. der Blindwerte liegen.

Wird im Extremfall davon ausgegangen, dass nach 7 Tagen nicht in allen Batchansätzen ein Gleichgewicht erreicht ist (Kap. 6.5.2), so ist anzunehmen, dass dies vor allem bei kleinen V/m-

Verhältnissen auf Grund unvollständiger Durchmischung der Fall ist. In den Ansätzen mit kleinen V/m-Verhältnissen ergaben sich hohe Endkonzentrationen und Restbelastungen. Ist in diesen Ansätzen im Gleichgewicht mit noch höheren Konzentrationen und dadurch etwas geringeren Restbelastungen zu rechnen, so verläuft die Isotherme im Bereich hoher Konzentrationen etwas flacher. Wird dabei jedoch berücksichtigt, dass in der nach Gleichung 6.2 gewählten Auftragung die Gleichgewichtsdaten im hohen Konzentrationsbereich weniger stark gewichtet werden, so wird sich ein möglicher Fehler nicht signifikant auswirken.

### 6.5.2 Kinetik der Schwermetallelution

Die Zeitabhängigkeit der Desorption der Schwermetalle von den verwendeten real kontaminierten Böden ist beispielhaft anhand der Restbelastungen des Bodens FB 14 nach einer Einwirkung CO<sub>2</sub>-haltigen Wassers über 1-20 Tage in Abbildung 6.25 dargestellt. Bereits in den ersten 3 Tagen nimmt die Beladung stark ab. Nach 7 Tagen (168 h) ist in den meisten Fällen auf den untersuchten Böden ein Gleichgewicht erreicht (Kap. 10.6, Abb. 7 und 8). Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung der Gleichgewichtsparameter eine Standzeit von 7 Tagen gewählt. Eine Ausnahme zeigt sich jedoch im Falle der Desorption von Zn und Cd von Boden Emser Hütte. Nach 7 Tagen sind erst 75 % der nach 20 Tagen (480 h) eluierten Beladung erreicht, die jedoch auch danach noch weiter absinken kann. Cu und Pb hingegen werden innerhalb der ersten 7 Tage verstärkt eluiert, anschließend jedoch wieder resorbiert, so dass die Restbelastung wieder um ca. 50 % der zuvor eluierten Menge ansteigt. Dies ist in ähnlicher Form auch in den sequentiellen Extraktionen von Cu und Pb vor und nach einer Elution mit CO<sub>2</sub>-haltigem Elutionsmittel zu beobachten (Abbildung 6.11). Offensichtlich erfahren Cu und Pb im Boden Emser Hütte eine Umlagerung der carbonatisch gebundenen Anteile in austauschbare und an leicht und mäßig reduzierbare Phasen gebundenen Anteile. Eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Pb- sowie auch der Tl-Beladungen liegt jedoch in geringen Lösungskonzentrationen im Bereich der Blindwerte.

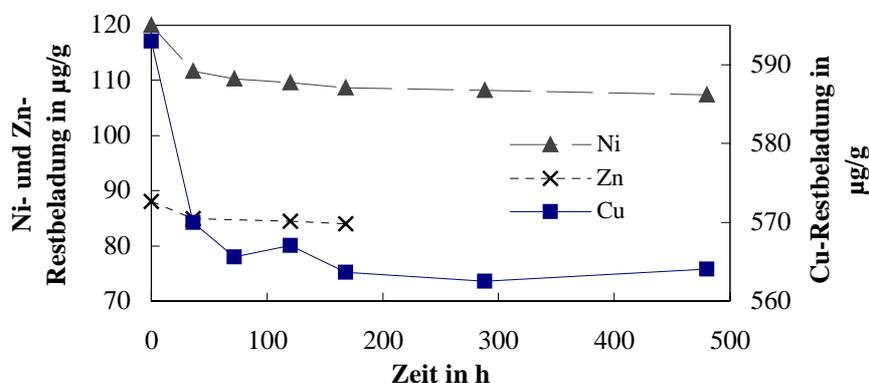


Abbildung 6.25: Abhängigkeit der Restbelastung von der Elutionszeit (Boden FB 14, 6 bar CO<sub>2</sub>, V/m = 3 mL/g, dest. Wasser)

Die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung wird mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes aus Gleichung 3.3 beschrieben. Bei Annahme einer Reaktion erster Ordnung ( $n = 1$ ) und einer Einfach-Isothermen erhält die Differentialgleichung für den Fall der Desorption die folgenden Form:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = k(q_{\min} - q(t)), \quad (6.3)$$

$q, q_{\min}, q_{\max}$ , Beladung des Bodens, minimal und maximal, in mol/g,  
 $k$  Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in h<sup>-1</sup>.

Bei den eingesetzten Beladungen handelt es sich im Folgenden immer um über das gesamte Bodenkompartment gemittelte Beladungen, wobei auf den Überstrich verzichtet wird.

Aus Gleichung 6.3 ergibt sich die Lösung

$$\ln\left(\frac{q_{\min} - q_{\max}}{q_{\min} - q(t)}\right) = k \cdot t. \quad (6.4)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  entspricht dann der Geradensteigung bei Auftragung der linken Seite von Gleichung 6.4 über der Zeit. Als  $q_{\max}$  wird hier die aus Königswasseraufschlüssen bestimmte Gesamtbladung und als  $q_{\min}$  die erreichte Restbeladung nach 7 Tagen eingesetzt (Abbildung 6.25). Da die Quasi-Gleichgewichtsparameter nach 7 Tagen Standzeit bestimmt wurden, wird Gleichung 6.4 bis zu dieser Zeit ausgewertet (Tabelle 6.16). Vergleichsweise hohe Geschwindigkeitskonstanten der Desorption um  $0,02 \text{ h}^{-1}$  weisen zum Teil Cu, Ni und Zn auf. Die Konstanten von Cd, As und Tl sind um den Faktor 0,1 bis 0,3 kleiner.

Tabelle 6.16: Geschwindigkeitskonstanten der Schwermetallelution mit Korrelationskoeffizienten (6 bar  $\text{CO}_2$ )

	FB 14		Ems		Kobelsberg 1	
	k 1/h	$r^2$	k 1/h	$r^2$	k 1/h	$r^2$
Zn	0,0162	0,84	0,007	0,90	0,0078	0,91
Pb			0,01	0,94	0,0102	0,81
Cd			0,0078	0,97	0,0055	0,99
Cu	0,0167	0,82	0,022	0,78		
Ni	0,0087	0,86	0,019	0,89		
As					0,0061	
Tl					0,001	0,99

Die so berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind auf Grund einer geringen Anzahl auswertbarer Messpunkte jedoch teilweise mit Unsicherheiten behaftet.

## 7 Modellierung des Stofftransports

Mit theoretischen Ansätzen zur Beschreibung der Vorgänge des Schwermetalltransports in einem porösen System oder Grundwasserleiter wird letztlich das Ziel verfolgt, die Elutionsleistung des Verfahrens vorzuberechnen. Im Idealfall werden dazu nicht nur empirische, sondern phänomenologische Ansätze herangezogen, die die einzelnen Vorgänge im porösen System beschreiben. Die in den Gleichungen enthaltenen Parameter sollen dabei möglichst aus unabhängigen Experimenten bestimmbar sein.

### 7.1 Vorgaben und Annahmen für die Berechnungen

Für die Simulation der Schwermetallelution mit Hilfe des Programmpaketes CoTRem (Landenberger 1998) wurde die Bodensäule jeweils mit einem eindimensionalen Elementnetz bestehend aus ca. 10 bzw. 50 linearen Elementen konstanter Länge diskretisiert. Um besonders lange Rechenzeiten zu vermeiden, wurde eine fallweise Überschreitung des Pecletkriteriums in Kauf genommen, wobei sich jedoch keine numerische Dispersion zeigte. Weitere verwendete Parameter für die Berechnung sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Als effektive Porosität wurde in erster Näherung die gesamte, berechnete Porosität gewählt und somit von einer gesättigten Bodenzone ausgegangen. Die molekularen Diffusionskoeffizienten für 20°C wurden von Boudreau (1997) übernommen. Die Berechnung des longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_l$  erfolgte subtraktiv aus dem summarischen Diffusions/Dispersionskoeffizienten  $D$  (Glg. 3.12), welcher mit Hilfe des Mittelwertes der molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{mD}$  verschiedener Schwermetalle in verdünnter Lösung bei 20°C von  $6,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  abgeschätzt wurde (Glg. 3.14 bzw. 3.15). Alle möglicherweise tiefenabhängigen Parameter wurden als konstant über der Tiefe angenommen.

Tabelle 7.1: Verwendete Parameter für die Modellierung

	FB 14	Ems	Kobelsberg 1 (Laboranlage)	Kobelsberg 2 (Technikumsanlage)
Säulenlänge in m	0,105	0,128	0,14	0,584
Anzahl der Elementarvolumina	10	12 bzw. 52	13	50
Abstandsgeschwindigkeit $v_a$ in m/h	0,138	0,101	0,071	0,035
Porosität $\epsilon$	0,38	0,52	0,56	0,47
Partikeldurchmesser $d_{50}$ in $\mu\text{m}$	578	554	26	26
Pecletzahl Pe	13,4	12,8	0,46	0,19
long. Dispersionskoeffizient $D_l$ in $\text{m}^2/\text{s}$	$6,86 \cdot 10^{-9}$	$6,39 \cdot 10^{-9}$	$1,52 \cdot 10^{-10}$	$1,51 \cdot 10^{-10}$

Für die in CoTRem variable Ortsdiskretisierung zur Berechnung des konvektiven Massenaustausches wurde eine zentrale Differenz verwendet. Weiterhin wurde die Transmissionsrandbedingung für den Säulenauslauf gewählt (Kap. 3.6).

## 7.2 Modellierung der Eluatkonzentrationen unter Berücksichtigung von Lösungsgleichgewichten

### 7.2.1 Simulation am Beispiel des Bodens Emser Hütte

Ein grundlegender Mechanismus, der die Menge eines Stoffes in der wässrigen Phase bestimmt, ist die Auflösung bzw. Fällung von Festphasen. Im ersten Schritt der Modellierung der Eluatkonzentrationen wurde deshalb neben dem *hydrodynamischen Transport* in einem wassergesättigten Porensystem das Hauptaugenmerk auf *Fällungs- und Lösungsgleichgewichte* von Schwermetallsalzen sowie Gleichgewichte löslicher Komplexe gelegt (Kap. 3). Unter Beachtung der Bindungsformen aus der sequentiellen Extraktion wurde angenommen, dass für die Verfügbarkeit von Schwermetallen im Milieu der Kohlensäureelution vor allem Carbonate eine Rolle spielen. Aus diesem Grund wurden als Festphasen nur Schwermetallcarbonate betrachtet. Die Menge der Schwermetallcarbonate ist aus der sequentiellen Extraktion abzuleiten.

Gleichgewichte löslicher Komplexe wurden für alle in der Zulaufelösung vorhandenen Ionen, entsprechend dem verwendeten Leitungswasser (Kap. 10.1, Tab. 1) unter Sättigung mit 6 bar CO<sub>2</sub>, berücksichtigt. Der pH-Wert des Zulaufs wurde jedoch auf Grund verbesserter Konvergenz entsprechend dem in Elutionsversuchen beobachteten Mittelwert gewählt.

Für die Lösung der Transportgleichung in Zusammenhang mit chemischen Gleichgewichten wurde CoTRem unter Kopplung mit PHREEQC eingesetzt. Die verwendeten Gleichgewichtskonstanten entstammen der PHREEQC-Datenbasis.

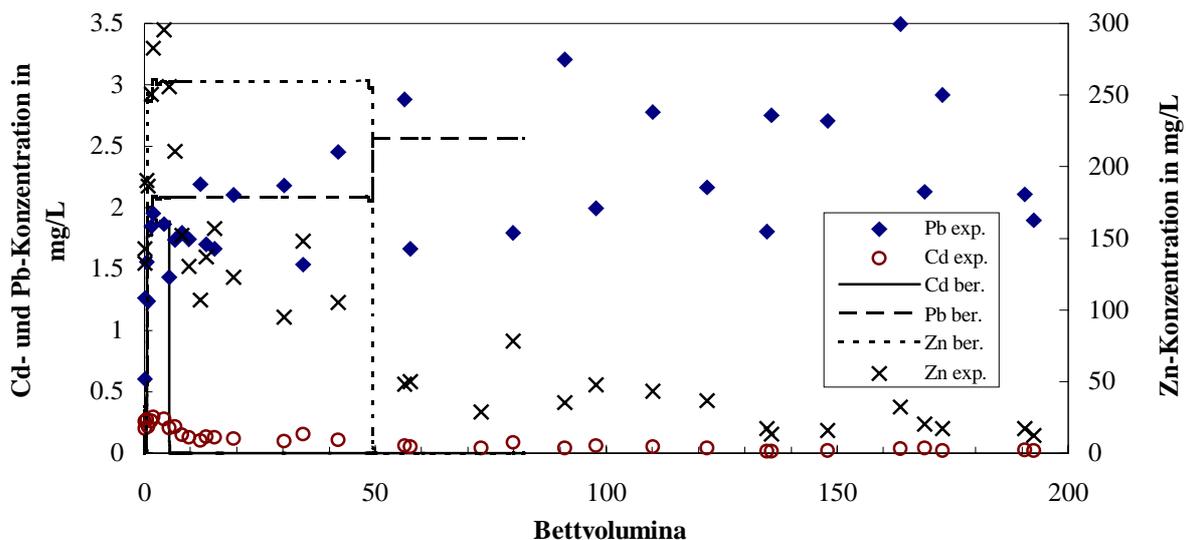


Abbildung 7.1: Modellierung der Eluatkonzentrationen unter Auflösung der Schwermetallcarbonate, Boden Emser Hütte

In Abbildung 7.1 sind die Ergebnisse der Simulation der Eluatkonzentrationen zusammen mit experimentellen Werten am Beispiel des Bodens Emser Hütte in der Laborsäule dargestellt. Als Festphasen, die einer Auflösung unterliegen, wurden Smithsonit (ZnCO<sub>3</sub>), Otavit (CdCO<sub>3</sub>) und Cerrusit (PbCO<sub>3</sub>) angenommen. Die Aufnahme weiterer Festphasen in die Berechnung scheiterte vor allem an der mangelnden Konvergenz des Lösungsalgorithmus. Auch bei Einhaltung der Konvergenzkriterien für den Transport unter Verwendung von 52 Elementarvolumina konnte jedoch bei der Gleichgewichtsberechnung im Programmteil PHREEQC oftmals keine Konvergenz erzielt werden. Eine weitere Limitierung der Festphasen resultiert aus der zur Verfügung stehenden PHREEQC-Datenbasis. Der pH-Wert der Zulaufelösung wurde mit 5,1 angenommen.

Bei der Simulation in Abbildung 7.1 erfolgt zu Elutionsbeginn eine fast konstante Auswaschung der Schwermetalle mit Konzentrationen, die für Zn und Cd um das zwei- bis sieben-fache über den experimentell ermittelten Eluatkonzentrationen liegen. Für Cd nimmt die Konzentration nach 6 BV und für Zn nach 50 BV sprunghaft ab. Zur gleichen Zeit ergibt sich ein Abfall des pH-Wertes um 0,01 bzw. 0,1 Einheiten. Da für die Lösungsprozesse keine kinetische Abhängigkeit angenommen wurde, erfolgt zu Elutionsbeginn eine Auflösung des Vorrates an carbonatischer Festphase bis dieser erschöpft ist. Die Elution von Pb hingegen kann für den betrachteten Zeitraum in befriedigendem Maß berechnet werden. Offensichtlich unterliegt die Auflösung des vergleichsweise schwerlöslichen  $\text{PbCO}_3$  einer geringeren kinetischen Abhängigkeit.

### 7.2.2 Fazit

Eine Modellierung der Eluatkonzentrationen mit einem Modellansatz unter Beachtung der Transportgleichung und thermodynamischer Gleichgewichte bei der Auflösung carbonatischer Festphasen liefert nur unzureichende Ergebnisse. Dieser Ansatz kann somit nur als Extremfall unter sofortiger Auflösung des zur Verfügung stehenden Schwermetallvorrates betrachtet werden.

Dennoch lässt sich die Größenordnung der eluierten Schwermetallmenge mit einer Elution der carbonatisch gebundenen Anteile abschätzen, da bei einem Vergleich der Flächen unter berechneter und experimenteller Kurve eine Ähnlichkeit der Flächen ersichtlich ist.

## 7.3 Modellierung der Eluatkonzentrationen unter Betrachtung reiner Sorption

Zur Verbesserung der Modellierung wurden im zweiten Schritt daher neben *Transportvorgängen* in der gesättigten Bodenzone auch das *Sorptionsgleichgewicht* und die *Sorptionskinetik* der Schwermetalle im Boden berücksichtigt (Kap. 3.2).

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, existieren verschiedene Modellvorstellungen der Adsorption. Auf Grund des komplexen Charakters natürlicher Böden sowie der notwendigen Kopplung mit der Transportgleichung erfolgt die Beschreibung von Sorptionsprozessen in durchströmten Bodensystemen meist mit Hilfe einfacher Gleichgewichtsansätze. Hodel et al. (1995) z. B. werteten das Sorptionsvermögen verschiedener Festphasen gegenüber mehreren Schwermetallen mit Hilfe von Freundlich-Isothermen aus, Schmitt und Sticher (1986) hingegen mit Langmuir-Isothermen. In CoTRem stehen lineare (Henry) sowie auch nichtlineare Isothermenansätze (Freundlich, Langmuir) zur Verfügung.

Ein Problem ergibt sich hierbei jedoch bei der Aufstellung von Sorptionsisothermen. Wie in Kapitel 6.5 bereits erwähnt, beschreiben die durch Stand- bzw. Gleichgewichtsversuche gewonnenen Isothermen nicht nur Sorptionsphänomene. Vielmehr werden bei dieser Methode verschiedene Phänomene wie Sorption, insbesondere Desorption, Auflösung, Komplexbildung und Redoxvorgänge in ihrer Gesamtheit erfasst. Eine eindeutige Trennung ist kaum möglich.

Auch Mayer (1978) differenziert bei der Beschreibung von Transportvorgängen nicht zwischen einzelnen Reaktionsmechanismen. Er beschreibt die Beziehungen zwischen Lösung und Festphase mit Hilfe von Freundlich-Isothermen. Er hält dieses Vorgehen zumindest solange für gerechtfertigt, wie sich Festphase und Lösung in Gleichgewichtsnähe befinden. Eine Zusammenfassung der Phänomene scheint vor allem dann sinnvoll, wenn wie hier im Falle real kontaminierter Böden keine binären Adsorptionsisothermen oder Komplexbildungskonstanten ermittelt werden können, aus Mangel an unkontaminiertem Originalboden.

Aus diesem Grund wurde im zweiten Schritt der Stofftransportsimulation die gesamte im Boden vorhandenen Schwermetallbeladung als verfügbar angenommen. Die gesamte Menge unterliegt einer *Quasi-Sorption*, welche hier mit dem Gesetz von *Langmuir* beschrieben wird. Im Bereich kleiner

Beladungen besitzt die so aufgestellte Isotherme jedoch nur bedingt Gültigkeit. Bei Betrachtung der unterschiedlichen Bindungsformen aus der sequentiellen Extraktion muss davon ausgegangen werden, dass mit der gewählten Methode zur Aufstellung der Isothermen auch für ein unendlich großes V/m-Verhältnis und damit sehr kleinen Lösungskonzentrationen kaum eine Beladung von null im Gleichgewicht existiert. Es muss also meist von einer Grundbeladung in der Größenordnung der letzten beiden Anteile der sequentiellen Extraktion ausgegangen werden.

Mayer (1978) geht bei seiner Beschreibung des Stofftransports unter Filtergeschwindigkeiten von im Sickerwasserbereich reellen 3 mm/d von einer Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes aus. Da in den durchgeführten Experimenten jedoch erheblich höhere Geschwindigkeiten vorlagen, ist nicht unbedingt von einer Gleichgewichtseinstellung auszugehen.

Unterliegen die Sorptionsprozesse somit einer starken zeitlichen Abhängigkeit, so muss zusätzlich Gleichung 3.3 gelöst werden. In CoTRem kann ein *Geschwindigkeitsgesetz* erster Ordnung berücksichtigt werden. Auch bei der Aufstellung der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich das Problem der Unterscheidung zwischen Sorptions- und Lösungsprozessen. Für den Übergang Festphase / Lösung wird ein für alle Phänomene gleiches Geschwindigkeitsgesetz angenommen.

### 7.3.1 Simulation der Versuche im Labormaßstab mit einer einzigen Isothermen

Um der Forderung nach einer möglichst genauen, aber einfachen Beschreibung mit phänomenologischen Ansätzen und Parametern zu genügen, wurde in der Berechnung die Quasi-Sorption einer Schwermetallkomponente zunächst mit nur einer einzigen Isotherme beschrieben. Verwendung fanden hierbei die in Kapitel 6.5 bestimmten Isothermenparameter. Geschwindigkeitskonstanten wurden zum einen aus den Säulenversuchen mit Hilfe des Modells durch anpassen und zum anderen aus Daten der Standversuche (Kap. 6.5) ermittelt. Da die Elution mit Hilfe der angepassten Parameter meist nicht wesentlich besser zu beschreiben war als mit den Konstanten aus Standversuchen, wird im Folgenden von den aus einfachen und unabhängigen Experimenten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aus Kapitel 6.5 ausgegangen.

#### • Berechnungen für den Boden FB 14

Die berechneten Eluatkonzentrationen des Bodens FB 14 in der Laborsäule sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Tendenz der Elution von Cu wird mit Hilfe dieses Modellansatzes gut wiedergegeben. Im Vergleich zu den Messwerten werden dabei tendenziell anfänglich zu geringe und im späteren Verlauf der Elution leicht erhöhte Konzentrationen berechnet. Diese Abweichung kann unter anderem schon aus nur geringfügigen Unsicherheiten bei der Bestimmung der hydrodynamischen sowie chemischen Parameter, insbesondere der Geschwindigkeitsparameter resultieren. Auf eine aufwendige Bestimmung der Standardabweichung wurde verzichtet, da hier keine höhere Aussagekraft zu erwarten ist als bei einer qualitativen Beurteilung. Die quantitative Beschreibung einer Abweichung mit Hilfe der Standardabweichung birgt hier die Gefahr, dass sich auf Grund der abschnittsweise unterschiedlichen Übereinstimmung der Fehler im Mittel relativiert.

Für Ni zeigen sich die beobachteten Abweichungen in einem ausgeprägten Maß. Offensichtlich unterliegt Ni sofort zu Elutionsbeginn einer verstärkten Elution, die unter Annahme eines einzigen Typs von Adsorptionsplätzen und einer einzigen Geschwindigkeitskonstanten nicht exakt beschrieben werden kann. Mögliche bessere Berechnungsmodelle werden im Folgenden (Kap. 7.3.3) diskutiert.

Die Simulation der Eluatkonzentrationen von Zn kann hier im Gegensatz zu anderen Böden mit den experimentell bestimmten Parametern nicht befriedigend durchgeführt werden. Die berechneten Konzentrationen liegen generell bei nur 30 bis 50 % der experimentellen Werte. Es scheint als ob bei der Berechnung ein zu geringer Vorrat an Zn zur Auflösung zur Verfügung stünde, was jedoch aus

experimentellen Daten nicht bestätigt werden konnte. Eine befriedigende Begründung konnte nicht gefunden werden.

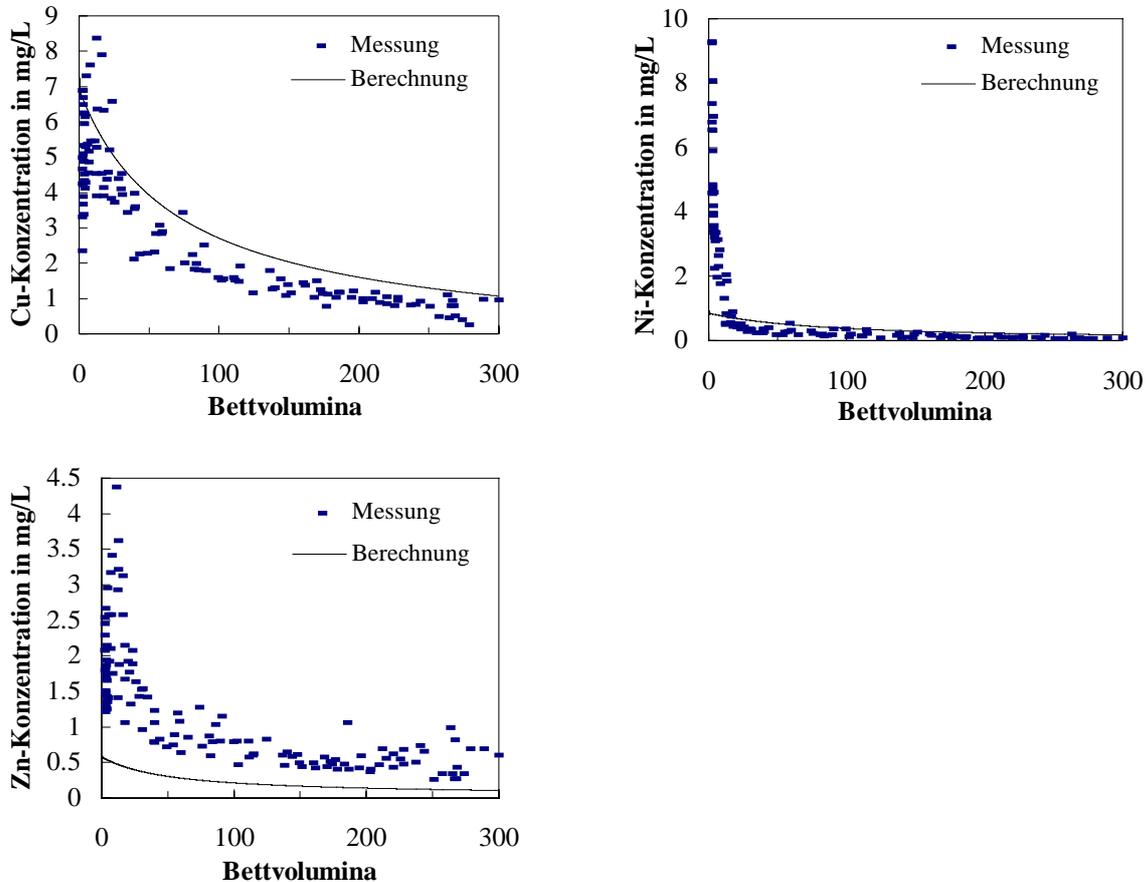


Abbildung 7.2: Modellierung der Eluatkonzentrationen mit jeweils einer einzigen Isotherme für Boden FB 14

- **Berechnungen für den Boden Emser Hütte**

Die Ergebnisse der Simulation mit diesem Modellansatz für den Boden Emser Hütte in der Laborsäule sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Eine besonders gute Übereinstimmung der Simulation mit experimentellen Werten zeigt sich für die Elution von Ni.

Im Fall von Zn und Cd ergibt sich eine geringfügig schlechtere Übereinstimmung. Wie schon zuvor beobachtet, werden in der Simulation anfänglich zu geringe und im späteren Verlauf der Elution erhöhte Konzentrationen gegenüber den gemessenen berechnet. Somit scheint die Simulation eine gegenüber den Experimenten verlangsamte Elution abzuschätzen. Eine Unsicherheit birgt hier jedoch wie schon zuvor vor allem die Geschwindigkeitskonstante.

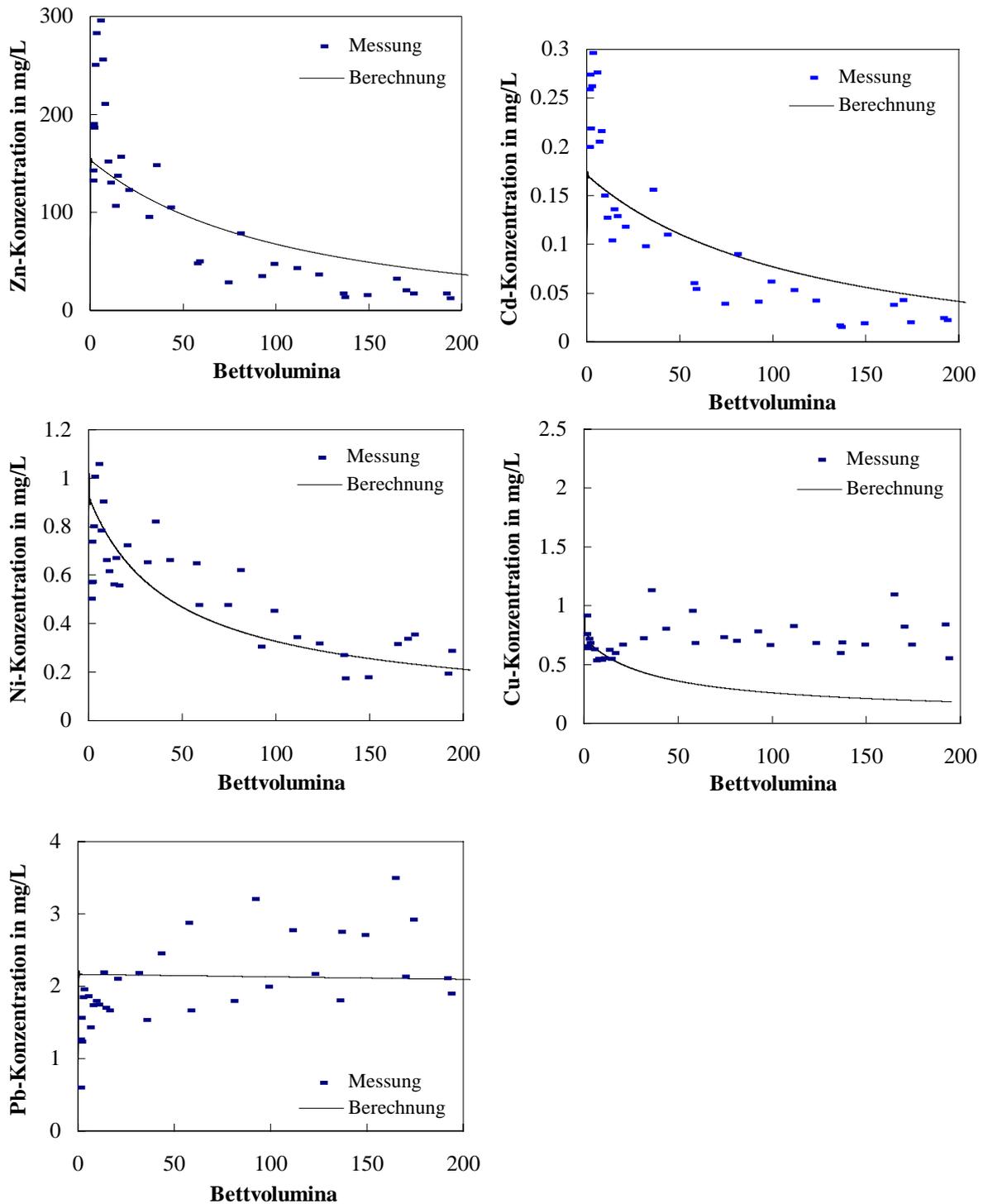


Abbildung 7.3: Modellierung der Eluatkonzentrationen mit jeweils einer einzigen Isotherme für Boden Emser Hütte

Die Eluatkonzentrationen von Cu und Pb können mit dem zur Verfügung stehenden Parametersatz nur unzureichend beschrieben werden. Die dargestellten Rechenergebnisse für Pb konnten nur mit einer um zwei Größenordnungen verringerten Geschwindigkeitskonstanten von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  erzielt werden. Die Affinität  $K_L$  musste zu  $2 \cdot 10^5 \text{ L/mol}$  angepasst werden. Diese unzureichende Beschreibung mit dem Originaldatensatz ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass für beide Metalle keine eindeutige Isotherme aufgestellt werden konnte. Eine Erklärung für diese Tatsache findet sich bei Betrachtung der sequentiellen Extraktion sowohl vor als auch nach der Elution mit Kohlensäure (Abb. 6.11).

Sowohl Cu als auch Pb erfahren auf Grund der Behandlung mit Kohlensäure kaum eine Verminderung der Gesamtbeladung. Vielmehr ergibt sich nach Auflösung carbonatisch gebundener Metalle eine Wiederanlagerung in austauschbarer bzw. unspezifisch sorbierter sowie für Cu auch in spezifisch sorbierter Form an reduzierbare Phasen. Dieser Vorgang kann somit nicht durch eine einzige Isotherme beschrieben werden. Eine zusätzliche Unsicherheit bergen die Parameter für Pb auf Grund der geringen Konzentrationen in den Gleichgewichtsversuchen im Bereich der Blindwerte.

- **Berechnungen für den Boden Kobelsberg**

Die Simulationsergebnisse im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten von Boden Kobelsberg 1 in der Laborsäule sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Generell lässt sich die Tendenz der Elution der Metalle Zn und Cd mit diesem Modellansatz gut beschreiben.

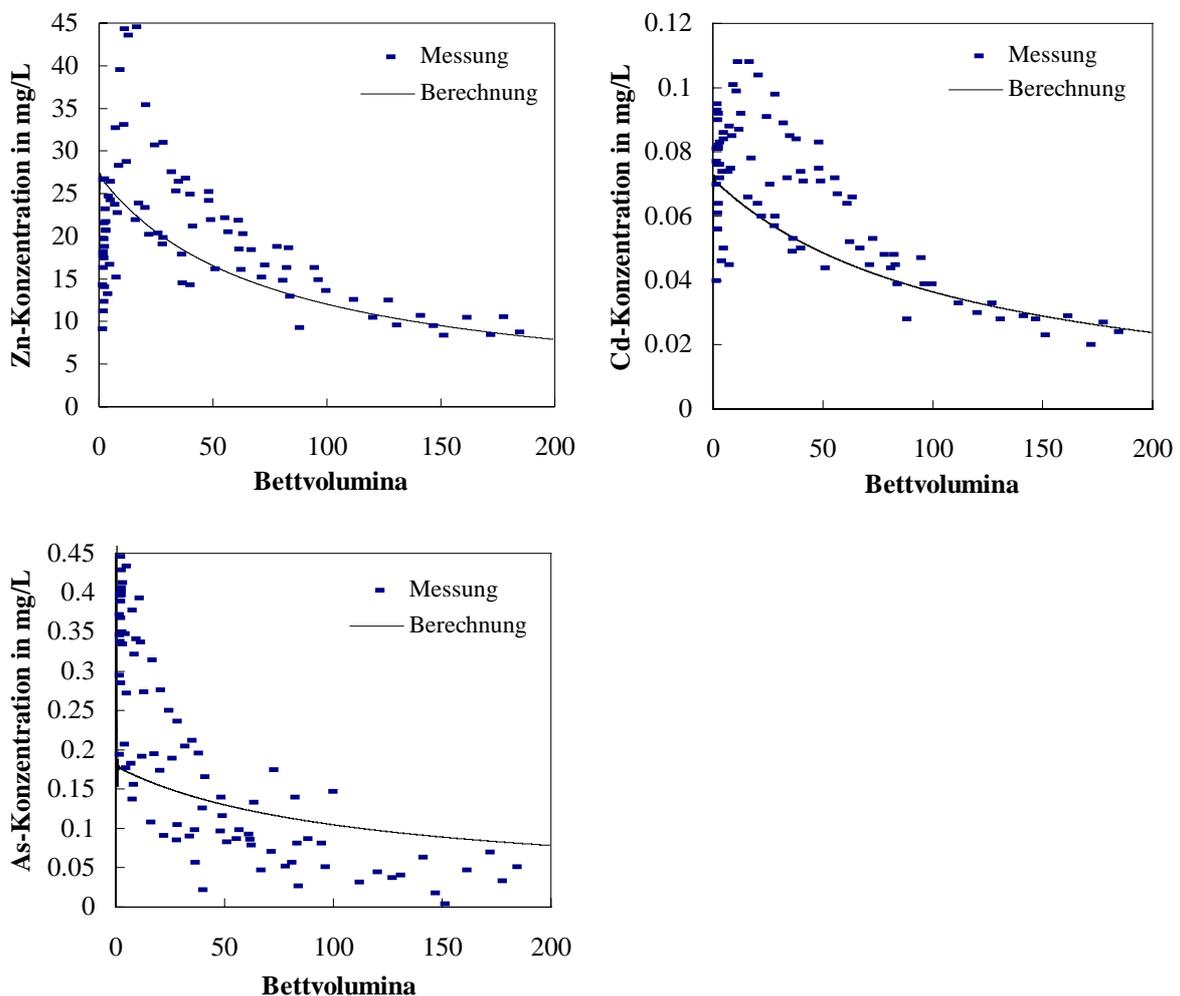


Abbildung 7.4: Modellierung der Eluatkonzentrationen mit jeweils einer einzigen Isotherme für Boden Kobelsberg 1

Auch hier ist zu erkennen, dass die Simulation eine gegenüber den Experimenten verlangsamte Elution wiedergibt. Dies zeigt sich in ausgeprägtem Maß bei der Simulation der Elution von As. Auch für das in wässrigen Systemen vorrangig in anionischer Form vorliegende As ist eine Beschreibung der Quasi-Sorption mit Hilfe von Langmuir-Isothermen prinzipiell möglich (Kap. 10.6, Abb. 6). Dass hier eine unzureichende Beschreibung resultiert, kann unter anderem mit den geringen

Beladungsdifferenzen vor und nach der Elution (Kap. 10.6, Abb. 8) und damit einer unsicheren Aufstellung vor allem der Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden.

Die Konzentration an Pb lag im Eluat meist unterhalb oder um den Prüfwert P-W von 10 µg/L. Um diese geringen Konzentrationen in der Simulation zu erreichen, musste wie schon im Falle des Bodens Emser Hütte die Geschwindigkeitskonstante  $k$  um zwei Größenordnungen auf  $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  verringert werden. Die Unsicherheit der Parameter für Pb resultiert wiederum aus geringen Konzentrationen in den Gleichgewichtsversuchen im Bereich der Blindwerte. Eine sinnvolle Simulation der Elution von Tl war nicht möglich, da einerseits kein direkter Vergleich mit gemessenen Eluatkonzentrationen möglich war und andererseits die Unsicherheit der ermittelten Parameter, insbesondere der Geschwindigkeitskonstanten zu groß war.

### 7.3.2 Simulation des Versuchs im Technikumsmaßstab mit einer einzigen Isotherme

Auch im Falle des Langzeitversuches wurde die Elution der Schwermetalle mit Hilfe des Modellansatzes unter Berücksichtigung der Transportgleichung und einer kinetisch bestimmten Quasi-Sorption berechnet. Abbildung 7.5 zeigt das Ergebnis. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Modellansatz eine eindimensionale Strömung beschreibt, die in der Säule der Technikumsanlage nach punktförmigem Eintrag des Elutionsmittels sicher nicht gegeben ist. Außerdem wurden die Gleichgewichtsparameter für einen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 6 bar verwendet. Bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 2,6 bar ist eine zu höheren Beladungen verschobene und flachere Isotherme zu erwarten. Dadurch ergäbe sich eine höhere Affinität  $K_L$  der Schwermetalle zur Oberfläche. Aus wenigen Isothermenpunkten abgeschätzt, ist ca. mit einer Verdopplung von  $K_L$  zu rechnen. Ebenso wurde in der Berechnung davon ausgegangen, dass das gesamte Hohlvolumen, d. h. die gesamte Porosität in gleichem Maß durchströmt wird und damit dem Stofftransport der Schadstoffe zur Verfügung steht. Dies ist jedoch besonders in dieser Bodensäule durch die Existenz von Totvolumina und wasserungesättigten Bereichen nicht gewährleistet.

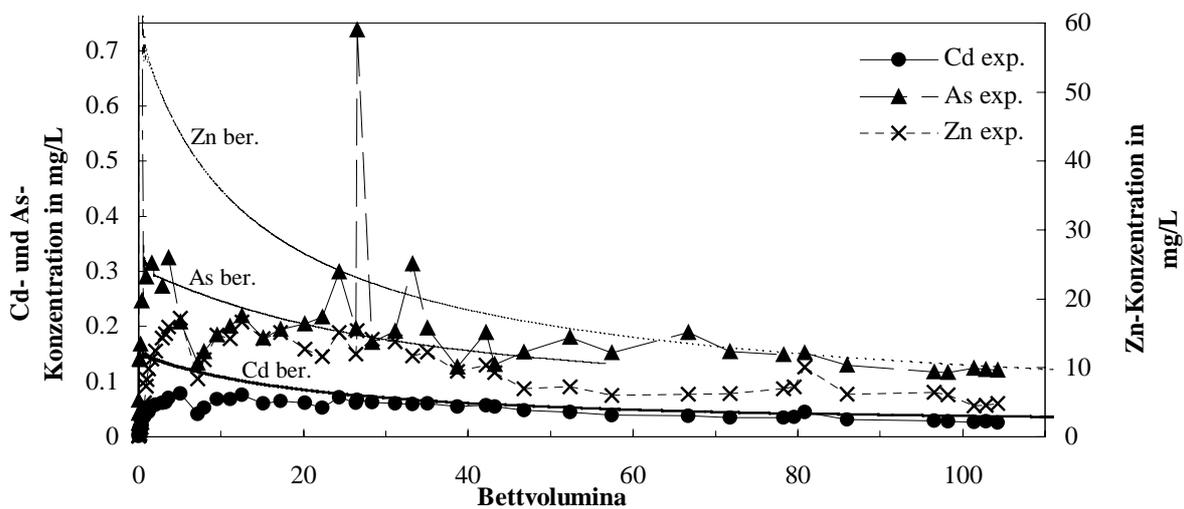


Abbildung 7.5: Modellierung der Eluatkonzentrationen des Langzeitversuches mit jeweils einer einzigen Isotherme

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Dispersion mit abnehmender Porosität zunimmt (DVWK 1989). Wird nun in der Simulation eine verringerte effektive Porosität angenommen, so kann von einer verlangsamten Elution mit niedrigeren Konzentrationsmaxima ausgegangen werden.

Trotz all dieser Unzulänglichkeiten liefert die Berechnung in der Tendenz zumindest teilweise in der richtigen Größenordnung liegende Elutionskurven. Aus den genannten Gründen werden vor allem zu Beginn die Konzentrationen überschätzt. Wird die Affinität  $K_L$  mit dem doppelten Wert wie bisher und die effektive Porosität  $\epsilon_{\text{eff}}$  mit 0,3 angenommen, so liegen die anfänglichen Konzentrationsmaxima für Zn nur noch bei ca. 35 mg/L, für As bei ca. 0,24 mg/l und für Cd bei ca. 0,1 mg/L.

### 7.3.3 Modifikationen der Simulation

Besonders im Falle von Ni in Boden FB 14 (Abbildung 7.2) beschreibt der bisherige Modellansatz mit den experimentell bestimmten Konstanten aus Kapitel 6.5 die Elution nicht in befriedigendem Maß. Die anfänglich verstärkte Elution kann so nicht wiedergegeben werden. Anhand dieses Beispiels werden daher Möglichkeiten zu verbesserten Beschreibung diskutiert.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  birgt auf Grund der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Messpunkte und der Übertragung von Stand- auf Säulenversuche ähnlicher Bedingungen die größte Unsicherheit bei Bestimmung der Sorptionsparameter. Kurve a in Abbildung 7.6 zeigt nochmals die Berechnung mit den experimentell bestimmten mittleren Parametern. Eine *Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit* würde eine Beschleunigung der Desorption mit sich bringen. Unter Beachtung der Schwankungsbreite der experimentellen Daten lässt sich eine maximale Geschwindigkeitskonstante bestimmen, die um den Faktor drei gegenüber dem mittleren Wert erhöht ist. Wie die damit durchgeführte Berechnung b zeigt, ergibt sich ein Anstieg des anfänglichen Konzentrationsmaximums (Abbildung 7.6). Bei weiterer Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit um ein bis zwei Größenordnungen kann zwar die anfänglich starke Elution noch besser beschrieben werden, im weiteren Verlauf werden die Konzentrationen jedoch erheblich überschätzt. Diese Anpassungsmöglichkeit kann jedoch nicht sinnvoll sein, da die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen eine Desorptionsgeschwindigkeit dieser Größenordnung für alle Sorptionsplätze nicht rechtfertigen.

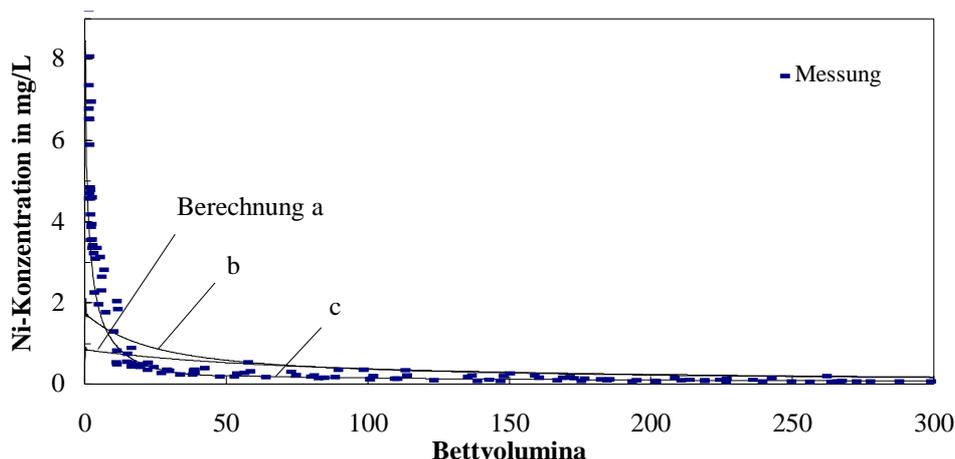


Abbildung 7.6: Modellierung der Eluatkonzentration von Ni für Boden FB 14; Berechnung a: mit Einfach-Isotherme mit experimentell ermitteltem  $k$ ; b: mit Einfach-Isotherme mit dreifachem  $k$ ; c: mit Two-site-Isotherme

Offensichtlich wird zu Beginn der Elution nur ein Teil des Vorrates an Ni sehr schnell in Lösung gebracht und eluiert. Um dies noch besser beschreiben zu können, wurden für Ni *zwei verschiedene Typen von Adsorptionsplätzen* angenommen, was in der Literatur häufig angewendet wird (Hodel et al. 1995; Hamer und Sieger 1994). Die Berechnung erfolgt über eine *Two-site-Isotherme*, die je nach Konzentrationsbereich aus zwei vollständig getrennten Isothermen besteht. Dazu muss jedoch eine

Bereichsbildung in der Isotherme erkennbar sein. In Abbildung 7.7 ist die Two-site-Isotherme von Ni auf Boden FB 14 in der Auftragung  $1/q$  über  $1/c$  und der von Sposito (1982) gewählten Auftragung  $q/c$  über  $q$  dargestellt.

In der von Sposito gewählten Auftragung ist der Betrag der Geradensteigung der Affinität  $K_L$  proportional. Die  $q_{\max}$ -Werte der beiden Isothermen sind aus den Schnittpunkten mit der Abszisse bzw. der Differenz dieser beiden Schnittpunkte zu bestimmen. Aus dieser Aufteilung ergibt sich, dass Ni im Bereich hoher Beladungen und somit hoher Gleichgewichtskonzentrationen eine geringe Affinität  $K_L$  zur Oberfläche besitzt. Im Bereich kleiner Beladungen existiert eine höhere Affinität zur Oberfläche. Daraus ergibt sich, dass gerade im Bereich hoher Beladungen, also zu Beginn einer Elution, der Anteil des Ni mit geringer Affinität aus dem Boden ausgewaschen wird. Dieser Anteil, d. h. die Differenz der beiden Abszissen-Abschnitte beider Isothermen, entspricht in diesem Fall in etwa dem doppelten Anteil des austauschbar gebundenen Ni aus der sequentiellen Extraktion.

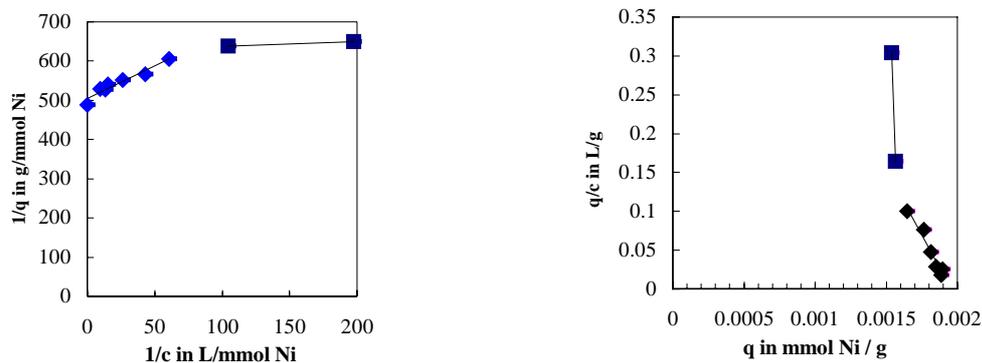


Abbildung 7.7: Two-site-Isotherme nach Langmuir von Ni an Boden FB 14, in zwei Auftragsvarianten

Die Parameter der Two-site-Isotherme von Ni sind in Tabelle 6.15 zusammengefasst. Dabei werden die nach Langmuir berechneten Beladungen der beiden Teilbereiche additiv zu einer Gesamti Isothermen zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Langmuir-Parameter der Two-site-Isotherme von Ni an Boden FB 14

	Bereich 1		Bereich 2	
	$q_{\max}$ mol/g	$K_L$ L/mol	$q_{\max}$ mol/g	$K_L$ L/mol
Ni	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$6,75 \cdot 10^4$

Allein die Annahme unterschiedlicher Affinitäten für zwei verschiedene Typen von Sorptionsplätzen für Ni ergab noch keine Verbesserung der Berechnung gegenüber Kurve a (Abbildung 7.6), solange eine konstante mittlere Desorptionsgeschwindigkeit eingesetzt wurde. Eine sehr gute Simulation der Schwermetallelution, wie sie in Abbildung 7.6 (Berechnung c) dargestellt ist, konnte erreicht werden, nachdem dem Anteil des schwach gebundenen Ni eine um zwei Größenordnungen *erhöhte Desorptionsgeschwindigkeit* zugeordnet wurde. Offensichtlich unterliegt ein kleiner Anteil des Ni-Vorrates einer sehr schnellen und der Rest der Beladung einer langsameren Quasi-Desorption. Eine in diesem Maße erhöhte Geschwindigkeitskonstante gegenüber dem mittleren Wert ist für einen kleinen Teil der Sorptionsplätze denkbar. Dies kann jedoch nur durch kürzere Messintervalle in kinetischen Untersuchungen bestätigt werden.

Eine ähnliche Veränderung des Modellansatzes ist auch im Falle der übrigen bei Beschreibung mit einer Einfach-Isotherme stark von den Experimenten abweichenden Metalle denkbar.

Prinzipiell kann der Vorgang der Quasi-Desorption somit durch Betrachtung *unterschiedlicher Adsorptionsplätze* eines Metalles qualitativ und quantitativ gut beschrieben werden. Problem bei der Verwendung von Two-site-Isothermen ist jedoch die nicht immer eindeutige Teilung der Isotherme in Konzentrationsbereiche, wenn die Messpunkte mit Unsicherheiten behaftet sind. Aus diesem Grund war es hier zum Teil fraglich, ob eine Beschreibung der Vorgänge unter erheblichem Mehraufwand und Unsicherheiten beim Aufstellen der Sorptionsparameter immer zu einer exakteren Berechnung führt, oder ob nicht eine Abschätzung mit Hilfe einer Einfach-Isotherme gerechtfertigt bleibt.

Prinzipiell besteht ein Problem der Unterschätzung der anfänglichen Elution vermutlich in der bei der Berechnung nicht vollständig beachteten Konkurrenz der sorbierten Schwermetalle. Durch Verdrängung eines Schwermetalles durch andere Ionen kommt es zu *Chromatographieeffekten*. Insbesondere Ca, das im Gegensatz zu Schwermetallen im Allgemeinen zwar eine geringere Affinität zur Oberfläche besitzt, kann im Bereich hoher Konzentrationen in Konkurrenz zu den übrigen Metallionen treten (Hodel et al. 1995).

Durch Aufstellung der Isothermen in einem realen System ist die Konkurrenz bereits zum Teil berücksichtigt. Die Isotherme eines Metalles ist jedoch nicht für konstante Konzentrationen der weiteren Schwermetalle aufgestellt, sondern jeder Isothermenpunkt ist für ein bestimmtes Verhältnis der Schwermetallkonzentrationen gültig. Auf Grund von Transportprozessen können diese Verhältnisse in der Bodensäule jedoch verschoben werden und sich somit dennoch Verdrängungseffekte ergeben, die durch die Isothermen nicht berücksichtigt werden.

Wandern somit Metallionen mit hoher Affinität durch die Bodensäule, findet eine Verdrängung von mobilen Metallen statt. Da Cd vor Zn als eines der im Boden mobilsten Schwermetalle gilt, kann es zu einer frühzeitigen Elution kommen (Abbildung 7.3, Abbildung 7.4). Ebenso findet eine Verdrängung von Ni durch Cu statt (Abbildung 7.2). Somit besteht das Problem der Unterschätzung der anfänglichen Elution vor allem für die im Boden mobilsten Schwermetalle.

Eine Berechnung unter Annahme zwei verschiedener Adsorptionsplätze berücksichtigt diese Verdrängung insofern, dass ein kleiner Anteil einer schnelleren Quasi-Desorption unterliegt.

Bei Anwendung eines einfachen Modells auf ein komplexes System ist generell davon auszugehen, dass nicht alle stattfindenden Vorgänge exakt beschrieben werden können.

So wird z. B. grundsätzlich bei der Sorption von einer statischen Festphase ausgegangen. In dem hier betrachteten Bodenkompartment ist jedoch mit einer kontinuierlichen Veränderung der Oberfläche durch schichtweise Auflösung und Wiederanlagerung von Feststoffen zu rechnen. Da diese Vorgänge jedoch auch in den Gleichgewichtsversuchen stattfinden, sind sie zumindest zum Teil in den summarischen Parametern enthalten.

In der sequentiellen Extraktion werden verschiedene Bindungsformen und Wechselwirkungen betrachtet, die jedoch im Einzelnen nicht alle Eingang fanden in den verwendeten Modellansatz. Es konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen den Anteilen der einzelnen Bindungsformen und der Abweichung der Modellrechnung mit einer Einfach-Isotherme von den Experimenten gefunden werden. Dies zeigt, dass das Modell die Elution der meisten Metalle aus verschiedenen Böden ähnlich gut bzw. schlecht beschreibt. Damit ist die vereinfachte summarische Betrachtung der verschiedenen Phänomene gerechtfertigt.

### 7.3.4 Fazit

Eine Modellierung der Eluatkonzentrationen unter Beachtung der *Transportgleichung* sowie einer *kinetisch bestimmten Quasi-Sorption* ist in befriedigender Weise möglich. Hierbei wurden thermodynamische Gleichgewichte von Lösungsprozessen vernachlässigt.

Wird der Tatsache Rechnung getragen, dass die Berechnung in den meisten Fällen allein mit Hilfe von aus unabhängigen Versuchen experimentell bestimmten Parametern ohne nachträgliches Fitting und

nur mit Hilfe eines Typs von Adsorptionsplätzen erfolgte, so kann das Ergebnis als hinreichend gut betrachtet werden.

Chromatographieeffekte, welche z. B. für Cu eine zeitliche Verzögerung des Elutionspeaks verursachen, können auf Grund der in den Isothermen nicht beachteten Wechselwirkungen nicht beschrieben werden.

Komplexierungsgleichgewichte der Schwermetalle mit organischer Materie im Boden wurden in dieser Modellierung nicht gesondert betrachtet. Zum einen sind die  $C_{\text{org}}$ -Gehalte der Böden mit 0,26 - 4 % relativ gering. Desweiteren werden die Phänomene der Komplexierung ebenfalls in den aufgestellten Isothermen zusammen mit Auflösungs- und Sorptionsprozessen in ihrer Gesamtheit erfasst. Dies gilt ebenso für Redoxprozesse. Von einer gesonderten Betrachtung milieubeeinflussender Redoxprozesse wie z. B. der Reduktion von Mn- und Fe-Oxiden wurde abgesehen, da einerseits eine Beschreibung durch Gleichgewichtsvorgänge auf Grund kinetischer Einflüsse nicht unbedingt gerechtfertigt ist. Desweiteren konnte während der Säulenversuche keine kontinuierliche Veränderung des Redoxmilieus beobachtet werden. Insgesamt wurde davon ausgegangen, dass Redoxprozesse, die während der gesamten Versuchsdauer stationär waren, in ähnlichem Maß in den summarischen Parametern berücksichtigt sind.

Wie gut die Simulation die Elution vorausberechnet, hängt unter anderem von der Genauigkeit der verwendeten Parameter ab. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Parameter selten unter exakt den Milieubedingungen, wie sie in der Bodensäule oder im interessierenden Bodenkompartment herrschen, bestimmt werden können. Eine Aussage außerhalb dieses Gültigkeitsbereiches ist daher immer kritisch zu betrachten.

#### **7.4 Weitere Varianten der Abschätzung der Schwermetallelution**

Grundsätzlich ist es schwierig das Mobilitätsverhalten von Schwermetallen in verschiedenen Böden zu vergleichen. Die Mobilität hängt vorrangig von den Anteilen der verschiedenen Bindungsformen ab, wie sie z. B. die sequentielle Extraktion unterscheidet. Ein gewisses Maß für die Mobilität stellt auch die Kationenaustauschkapazität, die spezifische Oberfläche, der Tongehalt, der  $C_{\text{org}}$ -Gehalt und der Eisengehalt dar.

Pelzer (1987) und Meier (1990) versuchten die Schwermetallmigration in Böden über leicht ermittelbare Bodenparameter zu beschreiben. Als bester Parameter erwies sich die potentielle *Kationenaustauschkapazität*  $KAK_{\text{pot}}$  (T-Wert in meq / 100 g). Mit deren Hilfe konnte für eine Abschätzung der maximalen Beladung  $q_{\text{max}}$  (in mg/kg) und des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  (in L/kg) die folgenden Beziehungen ermittelt werden:

$$\begin{aligned} \text{Cd: } \quad q_{\text{max}} &= (8,071 + 0,467 \cdot KAK_{\text{pot}}) \cdot 10 \\ K_d &= (0,632 + 0,109 \cdot KAK_{\text{pot}}) \cdot 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ni: } \quad q_{\text{max}} &= (7,428 + 0,434 \cdot KAK_{\text{pot}}) \cdot 100 \\ K_d &= (2,638 + 0,184 \cdot KAK_{\text{pot}}) \cdot 10 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Pb: } \quad q_{\text{max}} &= (2,162 + 0,078 \cdot KAK_{\text{pot}}) \cdot 1000 \\ K_d &= (9,936 + 0,341 \cdot KAK_{\text{pot}}) \cdot 100 \end{aligned}$$

Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  entspricht dabei dem Verhältnis aus Feststoffbeladung  $q$  und Lösungskonzentration  $c$  im Gleichgewicht. Für eine Sorptionsisotherme ist dieses Verhältnis im Bereich kleiner Lösungskonzentrationen konstant und es kann daraus die Langmuir-Konstante  $K_L$  berechnet werden ( $K_L \cdot c \ll 1$ , Glg. 3.1).

Die Abschätzung des Migrationsverhaltens von Schwermetallen mit Hilfe dieser Beziehungen geht von einer Sorption einer einzigen Schwermetallart aus, mit der ein anfänglich unbelasteter Boden stetig beaufschlagt wird. Für die hier untersuchten Böden sind die aus diesen Beziehungen abgeschätzten maximalen Beladungen  $q_{\max}$  meist um eine Größenordnung höher als die in Kap. 6.5.1 ermittelten Werte. Scheinbar sind die vorhandenen insbesondere unspezifischen Sorptionsplätze im Verlauf der realen Kontamination nicht vollständig mit einer Schwermetallart belegt worden. Konkurrierende Sorption ist in den aufgestellten Beziehungen nicht berücksichtigt. Die abgeschätzten Langmuir-Konstanten  $K_L$  sind meist um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die experimentell bestimmten. Dabei ist jedoch auf die Gültigkeit der Abschätzung im Bereich kleiner Konzentrationen zu achten, welche in den Experimenten nicht immer vorlagen.

Einen direkten Beitrag zur Kationenaustauschkapazität liefert aus dem Pool aller gebundenen Schwermetalle in erster Linie nur die Summe der mobilen, austauschbar gebundenen Schwermetalle. Die aus der sequentiellen Extraktion ermittelten Beladungen und deren Anteile an der Kationenaustauschkapazität ergeben sich dabei wie folgt:

FB 14:	0,0017 mmol/g	8,9 % der $KAK_{\text{pot}}$
Ems:	0,0197 mmol/g	44 % der $KAK_{\text{pot}}$
Kobelsberg:	0,0039 mmol/g	4,8 % der $KAK_{\text{pot}}$

Der Großteil der Kationenaustauschkapazität hingegen wird meist durch Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Ca bewirkt. Eine vereinfachte Abschätzung der Schwermetallmobilität nach Pelzer (1987) ist für das Verfahren der Kohlensäureelution somit kaum möglich, insbesondere da die Anteile der ebenfalls eluierten carbonatisch gebundenen Metalle in der KAK nicht widerspiegelt werden.

Herkömmliche Adsorptionsisothermen beschreiben eine Beziehung zwischen Festphasenbeladung und Lösungskonzentration für einen bestimmten Boden. Um die Adsorption und Mobilität von Schwermetallen auch für Böden mit großer Variabilität der Bodeneigenschaften abschätzen zu können, wurde von Schulte und Beese (1994) versucht, für Böden unterschiedlichen Stoffbestandes generalisierende *Adsorptionsdichte-Isothermen* zu erstellen. Die Adsorptionsdichte in Ionen/m<sup>2</sup> ist ein Maß für die Beladung in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche. Für Bodengruppen drei verschiedener Pufferbereiche scheinen hinreichend genaue Isothermen analog dem Ansatz von Freundlich aufstellbar. Eventuell ermöglicht dieser Ansatz eine vereinfachte Modellierung der Adsorption von Schwermetallen. Auf Grund der stark unterschiedlichen Anfangsbeladungen der verwendeten Böden und einer vorherrschenden Desorption wurde dieser Ansatz hier jedoch nicht weiter verfolgt.

## 8 Weiterführende Diskussion

### 8.1 Bewertung des Verfahrens

- **Elutionsleistung**

Werden die in der *Laboranlage* erzielten Elutionsleistungen betrachtet, so können mit Hilfe von Kohlensäure bereits nach Durchsatz von 80 bis 300 BV bzw. 150 bis 800 Porenvolumina die Schwermetallbeladungen mit wenigen Ausnahmen um 60 bis 100 % der mobilisierbaren Anteile reduziert werden, welche aus den Beladungen der ersten drei Fraktionen der sequentiellen Extraktion bestehen. Die Abstandsgeschwindigkeiten lagen hierbei um 0,1 m/h.

Die in der Laboranlage erzielten Ergebnisse sind jedoch nicht allgemein übertragbar, da die Elutionsbedingungen auf Grund des hohen CO<sub>2</sub>-Partialdruckes unter Feldbedingungen nicht realisierbar sind. Dagegen war der Versuch im *Technikumsmaßstab* mit einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 2,6 bar einer Elution unter Feldbedingungen schon ähnlicher.

Dort konnten nach einem Durchsatz von 104 Bettvolumina bzw. 221 Porenvolumina 685 µg/g Zn, 3,5 µg/g Cd und 13,2 µg/g As aus dem Kobelsberger Boden ausgewaschen werden, was 27, 32 bzw. 29 % des Anteils der ersten drei Stufen der sequentiellen Extraktion entspricht. Die berechnete Abstandsgeschwindigkeit lag hier bei 0,035 m/h.

Das Problem des Technikumsversuches lag jedoch in der geringen Durchlässigkeit des verwendeten Bodens. Aus diesem Grund konnte keine in der ganzen Säule gleichmäßige Durchströmung erreicht werden. Somit errechnet sich auch eine auf das gesamte Säulenvolumen bezogene relativ geringe Elutionsleistung. Das Problem einer inhomogenen Durchströmung und Ausbildung von Totzonen besteht häufig bei In-situ-Verfahren jedoch mit unterschiedlicher Ausprägung, sobald ein heterogener Boden vorliegt und einzelne Schichten oder Linsen eine geringere Durchlässigkeit als der sie umgebende Boden aufweisen.

Durch eine Elution mit Kohlensäure können somit vor allem die als gut bis mäßig mobilisierbar einzustufenden Anteile einer Schwermetallkontamination ausgewaschen werden. Die Größe dieser Anteile, der leicht löslichen, austauschbaren und carbonatisch gebundenen Fraktionen, kann über eine sequentielle Extraktion abgeschätzt werden. In Einzelfällen werden auch an leicht und mäßig reduzierbare Phasen gebundene Metalle ausgewaschen.

Insgesamt betrachtet, wird durch die Kohlensäureelution die Effizienz der Schwermetallelution, wie sie bereits bei Einwirkung von saurem Regen und einer starken Bodenatmung bekannt ist, wesentlich erhöht und der Vorgang beschleunigt.

Problematisch dabei ist, dass die vorgeschriebenen Grenzwerte der Schwermetallgehalte vor allem bei anfänglich hochkontaminierten Böden nach einer Behandlung nicht immer unterschritten sind. Für eine Grundwassergefährdung sind in erster Linie besonders die gut bis mäßig mobilisierbaren Anteile relevant. Dennoch wird bei Grenzwerten nicht zwischen unterschiedlich mobilen Metallen unterschieden.

Prinzipiell einsetzbar ist die Kohlensäureelution somit für alle Bodenarten. Sinnvoll ist sie jedoch vorrangig dann, wenn die Elimination des mobilisierbaren Schwermetallanteils ausreicht, um entsprechende Grenzwerte zu unterschreiten.

- **Beeinträchtigung der Bodenmatrix**

Grundsätzlich ist im Verlauf der Elution mit einer kontinuierlichen Veränderung der Feststoffoberfläche durch schichtweise Auflösung und Wiederanlagerung von Feststoffen zu rechnen. Insgesamt betrachtet unterliegen die im Boden vorhandenen Carbonate jedoch nur zum Teil einer Auflösung durch Kohlensäure, was aus der Auflösung der carbonatisch gebundenen Schwermetalle ersichtlich ist.

Da der pH-Wert während der Versuche nicht signifikant abnahm, ist eine vollständige Auflösung einer puffernden Bodenkomponente bzw. vollständige Zerstörung eines Puffersystems (Carbonatpuffer: pH = 8,6-6,2; Silikatpuffer: pH = 6,2-5,0) (Tab. 2.3) in der Versuchszeit nicht anzunehmen. Eine Auflösung des Carbonatpuffers durch die Behandlung erweist sich als weniger gravierend, da durch Kalkzugabe dem Problem entgegengewirkt werden kann. Erst eine Zerstörung des nicht ersetzbaren Al-Puffersystems (pH = 4,2-3,0) beeinflusst die biologische Aktivität im Boden langfristig. Prinzipiell ist bei einer Sanierung immer von einer Beeinträchtigung der Bodenorganismen auszugehen. Im Gegensatz zu einer mechanischen Reinigung, nach der eine Regenerationszeit bis zur Wiederherstellung der ursprünglichen Bodenaktivität von bis zu 100 Jahren angenommen werden muss, kann nach einer Behandlung ohne mechanische Beeinträchtigung und pH-Werten > 4 mit einer Regenerationszeit von nur 10 Jahren gerechnet werden.

Veith (1969) stellte unter Einwirkung von Kohlensäure bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 2 bar an Tonmineralen vorrangig einen Austausch der an variable Ladungen gebundenen Ca<sup>2+</sup>- gegen H<sup>+</sup>-Ionen und nur zum Teil einen Austausch des an permanente Ladungen gebundenen Ca gegen aus dem Tongitter freigesetztes Al und Fe fest.

- **Reststoffströme**

Der für die Sanierung benötigte Hauptstoffstrom ist das Elutionsmittel Wasser. Bei Einsatz einer optimalen Menge an Sorbentien ist eine ausreichende Reinigung des Eluates und somit eine Kreislaufführung des Elutionsmittels Wasser möglich. Lediglich ein Teilstrom von ca. 10 % muss zur notwendigen Abreicherung weiterer anorganischer und organischer Substanzen aus dem Kreislaufsystem ausgeschleust werden. Ein weiterer entstehender Reststoffstrom besteht aus dem Regenerat der Sorbentien. Dabei stehen jedoch die ca. für eine Regeneration benötigten 5 Bettvolumina der Austauschersäule je nach Zulaufkonzentration des Eluates 2000 bis 4000 BV (Austauschersäule) an gereinigtem Wasser gegenüber. Damit sind die aus dem System auszuschleusenden Abwassermengen als minimal zu betrachten.

- **Nachbehandlungsrisiken**

Auf Grund des relativ schnellen Entweichens des CO<sub>2</sub> aus dem System Boden nach einer Behandlung ist eine mittelfristige, unkontrollierte Mobilisierung der restlichen Schwermetalle kaum zu erwarten. Es ist jedoch nicht grundsätzlich auszuschließen, dass nach einer Elimination der mobilen Schwermetallanteile sich nicht langfristig durch erneute Gleichgewichtseinstellungen eine Verschiebung der zunächst schwer mobilen Anteile wieder in die leicht mobileren Fraktionen ergibt.

- **Ergebnisse anderer Verfahren**

Die Elution mit Kohlensäure kann verglichen werden mit einer Elution unter Einsatz organischer Komplexbildner. In einer parallel zu dieser Arbeit durchgeführten Entwicklung konnten durch eine Elution mit *Zitronen-* oder *Weinsäure* bei pH-Werten zwischen 4 und 5 nach einem Durchsatz von 400 bis 600 BV 60 bis 100 % der Schwermetallanteile der ersten vier Stufen der sequentiellen Extraktion aus dem Boden entfernt werden (Kiefer 1999). Über die Wirkung der Kohlensäure hinaus wird dabei zusätzlich der Schwermetallanteil der vierten Stufe der sequentiellen Extraktion aus dem Boden ausgewaschen. Das Konzept dieses Verfahrens liegt jedoch in der On-site-Durchführung. Dadurch kann eine ausreichende und schnelle Durchströmung des Bodenkompartmentes gewährleistet werden. Dabei ergibt sich jedoch neben den bekannten Nachteilen eines On-site-Verfahrens ein zusätzliches Problem bei der Eluatreinigung durch Ionenaustauscher. Auf Grund der hohen Konzentrationen an Komplexbildner im Eluat ergibt sich eine zum Teil schlechte Aufnahmeleistung des Ionenaustauschers für Schwermetalle.

In weiteren physikalisch-chemischen Verfahren unter Elution mit mineralischen Säuren oder EDTA werden oftmals Wirkungsgrade von 60 bis 95 % der Gesamtbeladung erreicht (Roos 1995). Die erheblichen Nachteile sind jedoch bereits in Kapitel 2.2 beschrieben.

## 8.2 Überlegungen zur technischen Realisierung

Je höher der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck liegt, der zur Sättigung des Elutionsmittels aufgebracht wird, umso eher kann eine befriedigende Elutionsleistung des Verfahrens erzielt werden. Bei Sättigung des hier verwendeten Leitungswassers mit 1,5 bar  $\text{CO}_2$  kann theoretisch ein pH-Wert von 5,18 erreicht werden. Eine Kohlensäureelution ist auch in diesem Bereich möglich, wird jedoch stark von der Pufferkapazität des Bodens beeinflusst.

Für eine technische Realisierung des Verfahrens ist es daher notwendig die Kohlensäure unter hinreichender Verweilzeit in Kontakt mit dem Boden zu bringen und Sorge zu tragen, dass eine ausreichende Menge an  $\text{CO}_2$  im Boden bleibt.

Das Hauptproblem liegt dabei wahrscheinlich in der Aufbringung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes. Der maximal mögliche Sättigungsdruck wird vorrangig durch den maximalen Druckverlust im vorliegenden Boden bestimmt. In tonigen Böden (Tonabdichtungen) wird maximal mit einem Druckverlust von 0,19 bar/m gerechnet. Das im Bodensystem ausgasende  $\text{CO}_2$ -Volumen sollte wesentlich geringer sein als das Volumen der Lösung, in der das Gas ursprünglich gelöst war. Die ausgasende Gasmenge ist über das Henry-Gesetz abhängig von der Druckdifferenz zwischen Sättigungsphase und Bodensystem und von der Temperatur. Wird bei 1,5 bar  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und  $10^\circ\text{C}$  gesättigtes Wasser in den Boden eingebracht und erfährt einen Druckabfall auf 1 bar, so werden pro  $\text{m}^3$  Wasser bei Annahme einer vollständigen Ausgasung bis auf 1 bar  $\text{CO}_2$ -Partialdruck  $0,6 \text{ m}^3$   $\text{CO}_2$  frei. Dabei ist jedoch auch mit einer diffusionskontrollierten Verzögerung der Ausgasung zu rechnen. Sofern die Möglichkeit besteht, dass das ausgasende Gas nach oben aus dem Bodensystem entweichen kann, ist dieses Problem möglicherweise vermindert, da die Gefahr einer unzureichenden Elution des Bodens auf Grund von Gasblasen verringert ist.

Das Problem des Gaseintrages vor allem von Sauerstoff in den Boden ergibt sich ebenfalls beim Einsatz von Grundwasser-Zirkulations-Brunnen, wobei in den Brunnen eingeleitete Luft als „Motor“ der Zirkulation wirkt. Die sich durch den Gaseintrag ergebenden Nachteile sind jedoch auch in diesem Fall noch nicht eindeutig geklärt (LfU 1993).

Die Kohlensäureelution kann somit besonders für tiefliegende Schwermetallkontaminationen wirkungsvoll eingesetzt werden, da dabei der Einsatz höherer Partialdrücke möglich ist.

Infolge dieser Problematik der Ausgasung von  $\text{CO}_2$  besteht zusätzlicher Untersuchungs- und Optimierungsbedarf bei der Einstellung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes und der damit beeinflussten hydraulischen Gegebenheiten.

Mit Hilfe des Verfahrensschrittes des Ionenaustausches wird eine starke Aufkonzentrierung der Schwermetalle erzielt. Aus dem Regenerat des Ionenaustauschers kann theoretisch im Fall hoher Metallkonzentrationen (im Bereich g/L) eine *Rückgewinnung* durch Elektrolyse erfolgen. Im Fall geringer Konzentrationen wird meist auf eine *Fällung* als Schwermetallhydroxide oder -sulfide zurückgegriffen, welche anschließend deponiert werden müssen.

Ein Konzept zur technischen Realisierung der Kohlensäureelution als In-situ-Verfahren könnte darin bestehen, das Elutionsmittel über perforierte Lanzen oder Schluckbrunnen in den Boden einzubringen. Die Entnahme des kontaminierten Wassers muss an den notwendigen Stellen im Abstrom des Grundwassers über Abwehrbrunnen erfolgen (Abbildung 8.1).

Bei einer derartigen Sanierung sind folgende Punkte zu beachten:

- Eine Sanierung mittels In-situ-Verfahren setzt eine gute bis mäßige *Durchlässigkeit* des Bodens voraus, so dass in technisch vertretbarer Zeit die notwendige Menge an Elutionsmittel durch den Boden durchgesetzt werden kann. Am Beispiel einer In-situ-Sanierung mittels Grundwasser-Zirkulations-Brunnen wurde der Einsatz für Böden mit Durchlässigkeitsbeiwerten größer  $10^{-7}$  m/s als sinnvoll erachtet (LfU 1993).

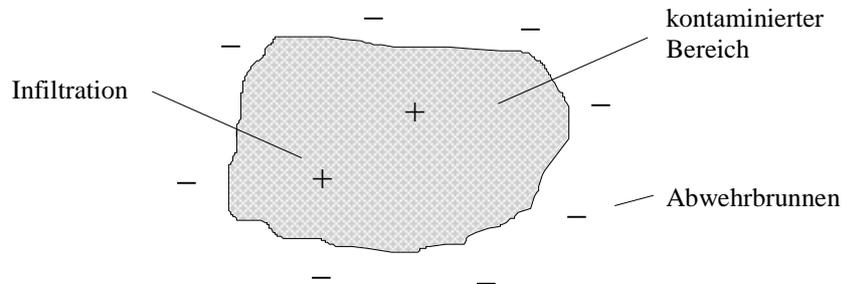


Abbildung 8.1: Schema der Infiltration und Austrag des Elutionsmittels an einem kontaminierten Bodenbereich

- Eine Elution kann sowohl im *ungesättigten* als auch im *gesättigten* Bereich durchgeführt werden. Die vertikale Ausbreitung der Schadstofffahne sollte dabei in einer über Brunnen technisch noch erreichbaren Tiefe durch einen Grundwasserstauer begrenzt werden.
- Der Abstand der Lanzen oder Schluckbrunnen ist so zu bemessen, dass alle kontaminierten Bodenbereiche von der Strömung des Elutionsmittels erfasst werden.
- Der obere Grenzwert der *Infiltrationsrate* kann in Anlehnung an das Gesetz von Darcy angegeben werden. Ist der Boden gesättigt, so entspricht die Infiltrationsrate gerade der vertikalen Durchlässigkeit  $k_f$  des wassergesättigten Bodens und ist somit maximal.

Eine genauere Berechnung kann mit Hilfe der bekannten Gleichung zur Berechnung von Schluckbrunnen erfolgen. Für einen ungespannten Grundwasserleiter gilt (Mutschmann und Stimmelmayer 1995):

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot k_f (2 \cdot h^* \cdot \ddot{u} + \ddot{u}^2)}{\ln\left(\frac{R}{r}\right)},$$

$\dot{V}$	Volumenstrom im $\text{m}^3/\text{s}$ ,
$h^*$	Grundwasserleitermächtigkeit in m,
$\ddot{u}$	Höhendifferenz zwischen Brunnenwasserspiegel und Grundwasserspiegel oder Druckdifferenz in m Wassersäule,
$R$	Reichweite der Infiltration in m,
$r$	Brunnenradius in m.

- Die horizontale Ausbreitung der Schadstofffahne muss kontrollierbar sein. Dazu muss das System der Abwehrbrunnen dicht genug gesetzt werden.
- Eine erste Auslegung der notwendigen Menge an Sorbentien kann über die maximale Kapazität erfolgen.
- Eine Abschätzung der Sanierungsdauer bleibt schwierig. Liegt die Abstandsgeschwindigkeit im Boden nicht über den hier vorliegenden, so können nach 100 BV ähnliche Absolutmengen wie im Technikumsversuch eluiert werden. Eine grobe Abschätzung der Elution ist prinzipiell nach Aufstellung von Quasi-Sorptionsisothermen möglich.

Eine abschließende Beurteilung des Verfahrens kann jedoch erst nach weiteren Untersuchungen im Feldmaßstab getroffen werden. Die tatsächliche technische Ausführung ist dabei immer von den jeweiligen Gegebenheiten abhängig.

## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Symbole

#### Lateinische Symbole

A	durchflusswirksame Querschnittsfläche	$m^2$
$a_i$	Aktivität des Stoffes i in Lösung	$mol/m^3$
b	Anzahl der einzelnen Bindungsvarianten (Isothermen) pro Stoff	
c	Konzentration in Lösung	$mol/m^3$
c	Konstante	
D	summarischer Koeffizient für Diffusion und Dispersion	$m^2/s$
$D_l$	longitudinaler Dispersionskoeffizient	$m^2/s$
$D_{mD}$	molekularer Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$D_{sD}$	Diffusionskoeffizient im porösen System	$m^2/s$
$d_p$	Partikeldurchmesser	m
g	Fallbeschleunigung	$m/s^2$
h	Höhe allgemein	m
$h^*$	Grundwasserleitermächtigkeit	m
I	Ionenstärke	$mol/m^3$
$J_A$	konvektiver Stofffluss	$mol/m^2 \cdot s$
$J_D$	diffusiv/dispersiver Stofffluss	$mol/m^2 \cdot s$
$J_{mD}$	molekulare Diffusionsfluss	$mol/m^2 \cdot s$
$J_{sD}$	diffusiver Stofffluss im porösen System	$mol/m^2 \cdot s$
K	Gleichgewichtskonstante	
$K_d$	Verteilungskoeffizient	L/kg
$K_L$	Langmuir-Konstante	L/mol
k	Geschwindigkeitskonstante	1/s
$k_{ij}, k_f$	Durchlässigkeitsbeiwert	m/s
$KAK_{pot}$	potentielle Kationenaustauschkapazität	meq/g
m	Stoffmenge oder -masse	mol oder g
n	Reaktionsordnung	
p	Druck	Pa
q	Beladung des Feststoffes	mol/g
$q^*$	Gleichgewichtsbeladung	mol/g
$q'$	Quellen- und Senkenterm in der Strömungsgleichung	m/s
$\bar{q}$	mittlere Beladung des Feststoffes	mol/g
R	Retardationsfaktor	
R	Reichweite der Infiltration	m
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol/m^3 \cdot s$
r	Radius allgemein	m

r	Korrelationskoeffizient	
S	Speicherkoeffizient	
t	Zeit	s
U	Ungleichförmigkeitsgrad	
ü	Höhendifferenz zwischen Brunnenwasserspiegel und Grundwasserspiegel oder Druckdifferenz in m Wassersäule	m
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
v <sub>a</sub>	Abstandsgeschwindigkeit	m/s
v <sub>f</sub>	Filtergeschwindigkeit bzw. Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
x, y, z	kartesische Koordinaten	

## Griechische Symbole

$\alpha$	Konstante	
$\alpha_l$	longitudinale Dispersivität	m
$\alpha_t$	transversale Dispersivität	m
$\beta_s$	Stofftransportkoeffizient im Adsorbenskorn	m/s
$\varepsilon$	Porosität	
$\eta$	dynamische Viskosität	g/m·s
$\mu$	Konstante	
v	stöchiometrischer Faktor	
$\theta$	Tortuosität	
$\rho_l$	Flüssigkeitsdichte	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_s$	Feststoffdichte	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{Sch}$	Schüttdichte	g/cm <sup>3</sup>

## Kennzahlen

$$Co = \frac{\Delta t \cdot v_a}{\Delta x} \quad \text{Courant-Zahl}$$

$$Pe = \frac{v_f \cdot d_p}{D_{mD}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_a \cdot \Delta x}{D} \quad \text{Peclet-Zahl}$$

## 9.2 Literatur

- ALLOWAY, B.J.: Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, London, John Wiley & Sons, New York (1990)
- ATKINS, P.W.: Physikalische Chemie. 2. Auflage, VCH Weinheim (1996)
- BAES, C.F. Jr.; MESMER, R.E.: The hydrolysis of cations. John Wiley & Sons, New York (1976)
- BAYER AG: Lewatit TP 207 - Produktinformation. Febr. 1991.
- BASTA, N.T., GRADWOHL, R.: Remediation of heavy-metal contaminated soil by in-situ chemical immobilization. Abstracts of papers of the american chemical society 214, ENVR 9, sep. 1997.
- BAUMANN, J., BUHMANN, D., DREYBRODT, W., SCHULZ, H.D.: Calcite dissolution kinetics in porous media. Chemical Geology 53, 219-228 (1985)
- BBODSCHG: Gesetz zum Schutz des Bodens. Bundes-Bodenschutzgesetz v. 17. März 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, 16, v. 24. März 1998.
- BERTHELSEN, B.O., ARDAL, L., STEINNES, E., ABRAHAMSEN, G., STUANES, A.O.: Mobility of heavy metals in pine forest soils as influenced by experimental acidification. Water, Air and Soil pollution 73, 29-48 (1994)
- BEYER, K., KRAUSS, R., PATRZEK, F.: Dekontaminationsverfahren für schwermetallverunreinigte Böden, speziell für Quecksilber. Offenlegungsschrift DE 38 12 986 C2, Deutsches Patentamt, München (1990)
- BILINSKI, H., SCHINDLER, P.: Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25°C, I = 0.3 mol/dm<sup>3</sup>). Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 921-928 (1982)
- BODSCHG BW: Gesetz zum Schutz des Bodens, Bodenschutzgesetz des Landes Baden-Württemberg v. 24. Juni 1991. 1000/30, GBl. S. 434.
- BÖLSING, F.: DCR Technologie zur Sanierung kontaminierter Standorte. In: Wilderer, P.A., Kaballo, H.P. (Hrsg.): Behandlung kontaminierter Böden. 15. Mülltechnisches Seminar, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft 108, Technische Universität München, 133-165 (1991)
- BOUDREAU, B.P.: The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3139-3142 (1996)
- BOUDREAU, B.P.: Diagenetic models and their implementation - modelling transport and reactions in aquatic sediments. Springer, Berlin (1997)
- BRAND, K.: Untersuchungen über die Festlegung und Remobilisierung der Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer, Zink bei der Uferfiltration. Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe 6 (1989)
- BUHMANN, D., DREYBRODT, W.: The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of carst areas: 2. Closed system. Chemical Geology 53, 109-124 (1985)
- CAPPELLEN, P. van, WANG, Y.: Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese. Am. J. Sci. 296, 197-243 (1996)

- CZERNÍK, M., FEDERER, P., BORKOVEC, M., STICHER, H.: Modeling of heavy metal transport in a contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 23, 1239-1248 (1994)
- CZEDIWODA, A., STICHNOTHE, H., SCHÖNBUCHER A.: Elektrokinetische Reinigung von feinkörnigen Schlämmen aus der Bodenwäsche. *Chemie Ing. Technik* 69, 366-369 (1997)
- DAHMKKE, A., MATTHESS, G., PEKDEGER, A., SCHENK, D., SCHULZ, H.D.: Near-surface geochemical processes in quaternary sediments. *J. Geol. Soc.* 143, 667-672 (1986)
- DAVIDSON, C.M., THOMAS, R.P., MCVEY, S.E., PERALA, R., LITTLEJOHN, D., URE, A.M.: Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* 291, 227-286 (1994)
- DAVIS, J.A., JAMES, R.O., LECKIE, J.O.: Surface ionisation and complexation at the oxid/water interface, I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Coll. Int. Sci.* 63, 480-499 (1978)
- DEHNAD, F.: Verfahren zur Elution von Schwermetallen aus Baggergut und anderen Korngütern unter Kreislaufführung der Prozeßwässer. *Wasser Abwasser Praxis* 1, 48-50 (1992)
- DETZNER, D., KITSCHEN, L., WEIMERSKIRCH, W.: METHA - Erste Großanlage zur Aufbereitung von Hafensediment. *Aufbereitungstechnik* 34, 5, 235-242 (1993)
- DIN 18130 Teil 1: Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte - Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts - Laborversuche. Deutsches Institut für Normung, Nov. 1889.
- DIN 18196: Erd- und Grundbau - Bodenklassifikation für bautechnische Zwecke. Deutsches Institut für Normung, Okt. 1988.
- DIN 19683 BLATT 1: Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Physikalische Laboruntersuchungen - Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung durch Siebung. Deutsches Institut für Normung, Apr. 1973.
- DIN 19683 BLATT 2: Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Physikalische Laboruntersuchungen - Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung nach Vorbehandlung mit Natriumpyrophosphat. Deutsches Institut für Normung, Apr. 1973.
- DIN 19684 TEIL 1: Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. Deutsches Institut für Normung, Febr. 1977.
- DIN 19684 TEIL 4: Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Bestimmung des Gehaltes an Gesamt-Stickstoff im Boden. Deutsches Institut für Normung, Febr. 1977.
- DIN 19684 TEIL 8: Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Bestimmung der Austauschkapazität des Bodens und der austauschbaren Kationen. Deutsches Institut für Normung, Febr. 1977.
- DIN 38405 D-E: Deutsche Einheitsverfahren zu Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D), Kationen (Gruppe E). Deutsches Institut für Normung.
- DIN 38414 TEIL 4: Deutsche Einheitsverfahren zu Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung zur Eluierbarkeit mit Wasser (S4). Deutsches Institut für Normung, Okt. 1984.

- DIN 38414 TEIL 7: Deutsche Einheitsverfahren zu Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S7). Deutsches Institut für Normung, Jan. 1983.
- DIN 66115: Sedimentationsanalyse im Schwerfeld - Pipette-Verfahren. Deutsches Institut für Normung, Febr. 1983.
- DIN 66131: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET). Deutsches Institut für Normung, Juli 1993.
- DIN 66132: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoffadsorption - Einpunkt-Differenzenverfahren nach Haul und Dümbgen. Deutsches Institut für Normung, Juli 1975.
- DIRSKE, T.P. et al. (Vol.-Ed.): Copper, silver, gold and zinc, cadmium, mercury oxides and hydroxides. In: Kertes, A.S. (Series-Ed.): Solubility Data Series, IUPAC. Pergamon Press (1986)
- DONER, H.E.: Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 882-885 (1978)
- DORGARTEN, H.W.: Die Bewegung leichtflüchtiger organischer Stoffe im Boden - mathematische Modellierung und Parameterstudien. gwf Wasser Abwasser 132, 5, 268-273 (1991)
- DÜRETH-JONECK, S.: Entwicklung eines naturnahen Mobilitätstests für Schwermetalle und Arsen in kontaminierten Böden. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe 66, Dissertation, Universität Karlsruhe (1993)
- DVWK: Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen, Teil I: Beurteilung der Fähigkeit von Böden, zugeführte Schwermetalle zu immobilisieren. Merkblätter zur Wasserwirtschaft 212, Paul Parey, Hamburg (1988)
- DVWK: Stofftransport im Grundwasser - I. Einsatzmöglichkeiten von Transportmodellen, II. Untersuchungsmethoden und Meßstrategien bei Grundwasserkontaminationen. DVWK-Schriften 83, Paul Parey, Hamburg (1989)
- DVWK: Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten - Anwendbarkeit und Beurteilung. DVWK-Schriften 98, Paul Parey, Hamburg (1991)
- DVWK: Sanierung kontaminierter Böden. DVWK-Schriften 116, Paul Parey, Hamburg (1997)
- EBENSBERGER, A: Untersuchungen zur Sorption von Schwermetallsalzen an Anionenaustauschern. Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe (1994)
- EBERLE, S.H.: Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäure-Gleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3930 U F (1986)
- EBERLE, S.H., DONNERT, D.: Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 24, 258-268 (1991)
- FACHGRUPPE WASSERCHEMIE IN DER GDCH: Chemie und Biologie der Altlasten. VCH, Weinheim (1997)

- FARLEY, K.J., DZOMBAK, D.A., MOREL, F.M.M.: A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Coll. Interf. Sci.* 106, 226-242 (1985)
- FEDERER, P.; STICHER, H.: Zusammensetzung und Speziierung der Bodenlösung eines mit Schwermetallen belasteten kalkreichen Bodens. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157, 131-138 (1994)
- FIEDLER, H.D., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., RUBIO, R., RAURET, G., QUEVAUVILLER, P., URE, A.M., MUNTAU, H.: Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst* 119, 1109-1114 (1994)
- FISCHER, K., BIPP, H.P., RIEMSCHEIDER, P., BIENIEK, D., KETTRUP, A.: Entwicklung von Methoden zur Dekontamination schwermetallbelasteter Böden und Altlasten mittels natürlicher, organischer Komplexbildner. *Berichte des Bayerischen Forschungsverbundes Abfallforschung und Reststoffverwertung 2*, TU München, zum 2. Statusseminar am 20. April 1994.
- FLÜHLER, H., JURY, W.A.: Estimating solute transport using nonlinear, rate dependent, two-site-adsorption models. *Eidg. Anst. Forstl. Versuchswesen*, 245, Zürich (1983)
- FÖRSTNER, U., MÜLLER, G.: *Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung*. Springer, Berlin (1974)
- FÖRSTNER, U., CALMANO, W.: Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. *Vom Wasser* 59, 83-92 (1982)
- FÖRSTNER, U.: Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 604-644 (1983)
- FÖRSTNER, U.: *Umweltschutztechnik: eine Einführung*. 5. Auflage, Springer, Heidelberg, (1995)
- FRIESEL, P., MATTHEß, G., PEKDEGER, A., SCHULZ, H., SCHULZ, H.D.: Natürliche organische Substanzen im Sickerwasser. In: Aurand, K., Haesselbarth, U., Lahmann, E., Müller, G., Niemitz, W. (Hrsg.): *Organische Verunreinigungen in der Umwelt: Erkennen, Bewerten, Vermindern*. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 55-67 (1978)
- FRIMMEL, F.H., HUBER, L.: Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International* 22, 507-517 (1996)
- GAASTRA, J.J., RIED, M.: Cadmium-Elimination aus Boden nach einem in-situ-Verfahren. In: Thome-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.): *Altlasten 2*. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, 749-756 (1988)
- GAMSJÄGER, H., STUBER, H.U., SCHINDLER, P.: Zur Thermodynamik der Metallcarbonate: Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpie von Cadmiumcarbonat, ein Beitrag zur Thermodynamik des ternären Systems  $\text{Cd}^{2+}_{\text{aq}}\text{-H}_2\text{O}_{(l)}\text{-CO}_{2(g)}$ . *Helvetica Chimica Acta* 48, 4, 723-729 (1965)
- GAST, K.: Hochdruckextraktion schwermetallhaltiger, feinkörniger Materialien mit einem  $\text{CO}_2$ /Wasser-Gemisch. Unveröffentlichte Studienarbeit, Arbeitsbereich Verfahrenstechnik II, Technische Universität Hamburg-Harburg (1997)
- GERTH, J.: Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponenten. *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel (1985)

- GOLDBACH, S., SCHÜTTELKOPF, H.: Der Transfer von Chrom und Cadmium vom Boden in das Bodenwasser und die Messung der austauschfähigen Metallanteile in verschiedenen Böden. Wissenschaftliche Berichte KfK 4955, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1992)
- GOLDMANN, T., HILLENKAMP, M., RAUNER, S., WENDT, K.: Elektrokinetische Bodensanierung - Erfahrungen in Labor und Technikum. In: Kiefer, K.W. (Hrsg.): Grundwasserschadensfälle durch Bodenkontaminationen, Überwachungssysteme, Untersuchungsmethoden, Sanierungsverfahren. Eberhard Blotner, Taunusstein, 169-190 (1996)
- GOTTSCHALK, C., SCHMITZ, S., DRIEHAUS, W., JEKEL, M.: Verfahren zur Oxidation von Arsenat(III) in der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser* 79, 225-235 (1992)
- GRÄBE, G.: Mobilisierung von Metallen bei der Suspendierung von kontaminierten Sedimenten in der Wasserphase. Dissertation, Universität Karlsruhe (1997)
- GRUHN, A., MATTHEß, G., PEKDEGER, A., SCHOLTIS, A.: Die Rolle der gelösten organischen Substanz beim Transport von Schwermetallen in der ungesättigten Bodenzone. *Z. dt. geol. Ges.* 136, 417-427 (1985)
- HAASE, I.: Bewertung des Schadstoffpotentials von Wasserwerksschlämmen. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (1995)
- HAMER, K., SIEGER, R.: Anwendung des Modells CoTAM zur Simulation von Stofftransport und geochemischen Reaktionen. Ernst und Sohn, Berlin (1994)
- HARTGE, K.H., HORN, R.: Die physikalische Untersuchung von Böden. Enke, Stuttgart (1989)
- HARTMANN, A.F., BAHR, B., SPERLING, K.R.: TI in Küstengewässern der Deutschen Bucht: Verteilung in Beständen des gemeinen Blasentangs, *fucus vesiculosus*. Jahrestagung Fachgruppe Wasserchemie der GDCh, Kurzfassungen (1997)
- HEIM, D.: Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie. Enke, Stuttgart (1990)
- HELFFERICH, F.: Ionenaustauscher, Band I: Grundlagen - Struktur - Herstellung - Theorie. VCH, Weinheim (1959)
- HERMS, U., BRÜMMER, G.: Einfluß der Bodenreaktionen auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierbaren Siedlungsabfällen. *Landwirtsch. Forschung* 33, 4, 408-423 (1980)
- HERMS, U.: Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierbaren Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel (1982)
- HERMS, U., BRÜMMER, G.: Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147, 400-424 (1984)
- HERRLING, B.: Numerische Berechnung von Grund- und Sickerwasserströmungen. Skript, Institut für Hydromechanik, Universität Karlsruhe (1984)
- HETTLER, A., VERSPOHL, J.: Sanierung der dioxinbelasteten Metallhütte Carl Fahlbusch: Eine Übersicht. *Wasser, Luft und Boden* 3, 74-78 (1994)
- HETTLER, A., VERSPOHL, J.: Rückbau von Gebäuden und Anlagen einer Kupferelektrolyse mit Bodensanierung. *altlasten spektrum* 1, 18-23 (1995)

- HODEL, M., HUBER, L., LEHMANN, M., LENSING, H.J., HERRLING, B., FRIMMEL, F.H., PUCHELT, H.: Quantitative Wechselwirkungen zwischen Metallen und Mineralphasen unter Berücksichtigung des Einflusses natürlicher, organischer Wasserinhaltsstoffe und Modellierung des Stofftransports im Grundwasser. Veröffentlichung des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut 34, Universität Karlsruhe (1995)
- HÖLL, H.W.: Elimination von Schwermetallen aus Wässern durch Adsorption an schwach basischen Anionenaustauschern. *Vom Wasser* 89, 13-24 (1997)
- HÖLSCHER, G.: Elimination von Schwermetallsalzen aus Modell- und natürlichen Wässern mit schwach basischen Anionenaustauschern. Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe (1995)
- HORST, J., HÖLL, W.H.: Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria; Part IV: Amphoteric sorption onto  $\gamma$ -Aluminum oxide. *J. Coll. Interface Sci.* 195, 250-260 (1997)
- HUNDENBORN, B., THEIßEN, H.: Verfahren und Anlage zum In-situ-Dekontaminieren von mit Schwermetallen belastetem Grundwasser. *Offenlegungsschrift DE 40 35 110 A1 v. 7. Mai 1992*, Deutsches Patentamt, München.
- IWW: Erkundungen zum Problem steigender Nickelgehalte im Grundwasser - Literaturrecherche und Auswertung bisheriger Untersuchungen. Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie, Duisburg (1996)
- KELLER, R.: Untersuchungen zur in-situ Sanierung von Schwermetall-Kontaminationen im Boden und Grundwasser. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel (1990)
- KERK, T.: Untersuchungen von Vermischungsvorgängen durch Injektion von Wässern in poröse Medien. Dissertation, Universität Clausthal (1985)
- KHAN, L.I., ALAM, M.S.: Heavy metal-removal from soil by coupled electric-hydraulic gradient. *J. of Environmental Engineering* 120, 6, 1524-1543 (1994)
- KIEFER, R.: Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe, in Vorbereitung, voraussichtlich 1999.
- KINZELBACH, W.: Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. *Schriftenreihe gwf Wasser Abwasser* 21, Oldenbourg, München (1987)
- KIRCHHOFF, J., BRAND, J., SCHÜTTELKOPF, H.: Die Messung des mobilen Bleianteils im Boden durch Isotopenverdünnungsanalyse. *Wissenschaftliche Berichte KfK 5117*, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1992)
- KLOTZ, D.: Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. *GSF-Bericht* 7/91 (1992)
- KÓNYA, J., NAGY, N.M., SZABO, K.: The study of ion exchange processes in systems of zinc(II)-calcium-soils by a radioisotopic tracer method. *Reactive Polymers* 7, 203-209 (1988)
- KUMMERT, R.: Die Oberflächenkomplexbildung von organischen Säuren mit Gamma-Aluminiumoxid und ihre Bedeutung für natürliche Wässer. Dissertation, ETH Zürich (1979)
- KUNTZE, H., HERMS, U.: Bedeutung geogener und pedogener Faktoren für die weitere Belastung der Böden mit Schwermetallen. *Naturwissenschaften* 73, 195-204 (1986)

- KUNTZE, H., ROESCHMANN, G., SCHWERDTFEGER, G.: Bodenkunde. 5. Auflage, Ulmer, Stuttgart (1994)
- LAGA-MERKBLATT: Entsorgung von Abfällen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle. Merkblatt v. 1. März 1993, Hdb.: Müll & Abfall 7055, Lfg. 4/94.
- LAGA-TECHNISCHE REGELN: Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen. Technische Regeln, Mitteilungen der LAGA 20/1 v. 1. März 1993, Mitteilungen 20/2 v. 7. Sept. 1994, Schmidt, Berlin.
- LANDENBERGER, H.: CoTRem, ein Multi-Komponenten Transport- und Reaktions-Modell. Dissertation, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften 110, Universität Bremen (1998)
- LANGGUTH, H.R., VOIGT, R.: Hydrogeologische Methoden. Springer, Berlin (1980)
- LAUTENSCHLÄGER, W., KOPP, G: Totalaufschluß von Bodenproben in der Mikrowelle. LaborPraxis, März 1997.
- LENSING, H.J., VOGT, M., HERRLING, B.: Modelling of biological mediated redox processes in the subsurface. J. Hydrol. 159, 125-143 (1994)
- LEWANDOWSKI, J., LEITSCHUH, S., KOß, V.: Schadstoffe im Boden - Eine Einführung in Analytik und Bewertung - mit Versuchsanleitungen. Springer, Berlin (1997)
- LfU: Handbuch historische Erhebung altlastenverdächtiger Flächen. Materialien zur Altlastenbearbeitung 9. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe (1992)
- LfU (I): Der Grundwasser-Zirkulations-Brunnen (GZB). Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 7, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe (1993)
- LfU (II): Handbuch Bodenwäsche. Materialien zur Altlastenbearbeitung 11. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe (1993)
- LfUG: Altablagerungen und Altstandorte. ALEX Merk- und Informationsblätter, Landesanstalt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Oppenheim (1996)
- LICHTFUß, R., BRÜMMER, G.: Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen von Schwermetallen in Boden und Sedimenten. Mitteilgn. d. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 20, 465-472 (1974)
- LINDSAY, W.L.: Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York (1979)
- MAYER, R.: Adsorptionsisothermen als Regelgrößen beim Transport von Schwermetallen in Böden. Z. Pflanzenernährg. Bodenk. 114, 11-28 (1978)
- MEIER, U.: Kationenaustauschkapazität als Grundlage für die Schätzung der Schwermetallmigration im Boden: Acta hydrochim. hydrobiol. 18, 1, 111-114 (1990)
- MELICH, A.: Determination of cation and anion exchange properties of soils. Soil Sci. 60, 429-446 (1948)
- MERIAN, E.: Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. VCH, Weinheim (1984)

- MERWE, L. VAN DER, KEMPSTER, P.L., VLIET, H.R. VAN, STADEN, J.F. VAN: A pH-dependent sequential extraction procedure to determine mobilisation and transport of metals in sediments. *Water SA* 20, 1, 27- 37 (1994)
- MÜLLER, G., RIETHMAYER, S.: Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung schwermetall-belasteter Baggerschlämme. *Chemiker-Zeitung* 106, 7/8, 289-292 (1982)
- MÜLLER, M.: In-situ-Reinigung kontaminierter Böden durch kombinierte physikalisch/chemisch/biologische Verfahrenstechniken. *Abfall-Recycling-Altlasten* 5, Dissertation, RWTH Aachen (1994)
- MUTSCHMANN, J., STIMMELMAYR, F.: Taschenbuch der Wasserversorgung. 11. Auflage, Franckh-Kosmos, Stuttgart (1995)
- NAKAHARA, O.: Reconsideration of theoretical basis of Freundlich adsorption isotherm equation: II. Approximative derivation. *Soil Sci. Plant Nutr.* 42, 1, 51-61 (1996)
- NEUMANN, F.: Untersuchungen zur Elimination von Blei aus Böden durch Extraktion mit Kohlensäure. Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe (1993)
- NITZSCHE, O.: TReAC-Modell zur Beschreibung des reaktiven Stofftransports im Grundwasser. *Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie 1, Bergakademie Freiberg* (1997)
- OBERMANN, P., CREMER, S.: Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien. *Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten* 6, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf (1992)
- PAPELIS, C., HAYES, K.F., LECKIE, J.O.: HYDRAQL - A program for computation of chemical equilibrium compositions of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface. *Users manual, Stanford University* (1988)
- PARKHURST, D.L.: User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4227, Lakewood* (1995)
- PASCHKE, A., WENNRICH, R., MORGENSTERN, P., SCHUMANN, G., SCHÜÜRMAN, G.: Modelluntersuchungen zum Auslaugverhalten industrieller Reststoffe und Sonderabfälle aus Sachsen-Anhalt, Teil I: Batch-Versuche zur Extraktion und Elution von Schwermetallen. *Chemische Technik* 49, 4, 157-168 (1997)
- PELZER, J.: Einfluss chemischer Bodeneigenschaften auf die Löslichkeit von Blei, Cadmium und Nickel in Boden. *Dissertation, Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Eberswalde* (1987)
- PFANNKUCH, H.O.: Contribution a l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du petrole* 18, 2 (1963)
- PFINGSTEN, W.: Stofftransport in Klüften mit porösen Gesteinen. *Mitteilungen des Instituts für Wasserwirtschaft, Hydrologie und Landwirtschaftlichen Wasserbau* 73, Universität Hannover (1990)
- POURBAIX, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* Pergamon Press, Oxford (1966)

- PUCHELT, H., STÜBEN, D., BERNER, Z., KAPPES, B.: Untersuchungen gewässerrelevanter Einflüsse von Bergbauhalden in Abhängigkeit von der Standzeit - Teilprojekt 2. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben 02WA9367/4, PtWT und Universität Karlsruhe (1996)
- QUEVAUVILLER, P., RAURET, G., MUNTAU, H., URE, A.M., RUBIO, R., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., FIEDLER, H.D., GRIEPINK, B.: Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* 349, 808-814 (1994)
- REARDON, E.J.:  $K_D$ 's - Can they be used to describe reversible ion sorption reactions in contaminant migration? *Groundwater* 19, 3, 279-286 (1981)
- RIED, M.: Cadmium-Elimination aus Böden, Beispiel für ein laufendes In-situ-Reinigungsprojekt. *wasser, luft und betrieB* 4, 57-59 (1988)
- RINN, G.: Untersuchungen zur Schwermetallaufnahme und Akkumulation von Haldenpflanzen vor dem Hintergrund einer biologischen Bodendekontamination. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1997)
- ROHM UND HAAS: Produktinformation. (1996)
- ROOS, H.J.: Schwermetallentfernung aus Böden und Rückständen mit Hilfe organischer Komplexbildner. *Abfall-Recycling-Altlasten* 7, Dissertation, RWTH Aachen (1995)
- SAUER, M.: Untersuchungen zur Elution von Blei aus Böden durch Extraktion mit Kohlensäure. Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe (1992)
- SCHÄFER, W.: Numerische Modellierung mikrobiell beeinflusster Stofftransportvorgänge im Grundwasserbereich. Schriftenreihe gwf Wasser Abwasser 23, Oldenbourg, München (1992)
- SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Auflage, Enke, Stuttgart (1998)
- SCHINDLER, P., REINERT, M., GAMSJÄGER, H.: Zur Thermodynamik der Metallcarbonate: Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpien von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (Malachit) und  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Azurit) bei 25°C. *Helvetica Chimica Acta* 51, 8, 1845-1856 (1968)
- SCHMITT, H.W., STICHER, H.: Long-term trend analysis of heavy metal content and translocation in soils. *Geoderma* 38, 195-207 (1986)
- SCHMITZ-HARTMANN, W.: Wiesloch nach 2000 Jahren Bergbau - Geochemische Bestandsaufnahme an landwirtschaftlich genutzten, schwermetallkontaminierten Kulturböden und mögliche Sanierungsmaßnahmen. Diplomarbeit, Institut für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe (1988)
- SCHNITZER, M., SKINNER, S.I.M., (I): Organo-metallic interactions in soils: 5. Stability constants of  $\text{Cu}^{++}$ -,  $\text{Fe}^{++}$ -, and  $\text{Zn}^{++}$ -fulvic acid complexes. *Soil Science* 102, 6, 361-365 (1966)
- SCHNITZER, M., SKINNER, S.I.M., (II): Organo-metallic interactions in soils: 7. Stability constants of  $\text{Pb}^{++}$ -,  $\text{Ni}^{++}$ -,  $\text{Mn}^{++}$ -,  $\text{Co}^{++}$ -,  $\text{Ca}^{++}$ -, and  $\text{Mg}^{++}$ -fulvic acid complexes. *Soil Science* 103, 4, 247-252 (1966)
- SCHOER, J., FÖRSTNER, U.: Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallhaltiger Feststoffe. *Vom Wasser* 69, 23-32 (1987)
- SCHULTE, A., BEESE, F.: Adsorptionsdichte-Isothermen von Schwermetallen und ihre ökologische Bedeutung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157, 295-303 (1994)

- SCHULZ, H.D., REARDON, E.J.: A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow. *Water resources research* 19, 2, 493-502 (1983)
- SCHULZ, H.D., BAUMANN, J.: Modellvorstellung zum Vorgang der Kalklösung in natürlichen Sanden. *Z. Dt. Geol. Ges.* 136, 407-416 (1985)
- SELIM, H.M., AMACHER, M.C.: A second-order kinetic approach for modeling solute retention and transport in soils. *Wat. Res.* 24, 2061-2075 (1988)
- SELIM, H.M., BUCHTER, B., HINZ, C., MA, L.: Modeling the transport and retention of cadmium in soils: multireaction and multicomponent approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1004-1015 (1992)
- SIGG, L., STUMM, W.: *Aquatische Chemie - eine Einführung in die Chemie wäßriger Lösungen und natürlicher Gewässer.* 4. Auflage, vdf, Hochschulverlag an der ETH Zürich (1996)
- SLAVEK, J.; PICKERING, W.F.: Extraction of metal ions sorbed on Mn(IV) oxides and CaCO<sub>3</sub> using ion exchange resins. *Water, Air, and Soil Pollution* 45, 63-75 (1989)
- SMOLTCZYK, U.: *Grundbau Taschenbuch, Teil 1.* 3. Auflage, Ernst, Berlin (1980)
- SONTHEIMER, H., FRICK, B.R., FETTIG, J., HÖRNER, G., HUBELE, C., ZIMMER, G.: *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung.* DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (1985)
- SPOSITO, G., MATTIGOLD, S.V.: *GEOCHEM - A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems.* Report, Dept. Soil Environ. Si., University of California, Riverside (1980)
- SPOSITO, G.: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of „adsorption“ phenomena: II. The „two-surface“ Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1147-1152 (1982)
- STÖVER, T., ROENNEFAHRT, K.: Arsenentfernung aus Trinkwasser. *Vom Wasser* 78, 363-376 (1992)
- STUMM, W. MORGAN, J.J.: *Aquatic chemistry - chemical equilibria and rates in natural waters.* 3. Auflage, Wiley, New York (1996)
- TA ABFALL: Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz v. 12. März 1991, GMBI I. S. 139.
- TA SIEDLUNGSABFALL: Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz v. 21. April 1993.
- TACK, F.M.G., VERLOO, M.G.: Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 64, 171-177 (1996)
- TAYLOR, T.: *Zum Transportverhalten der Schwermetalle Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink in ausgewählten Böden und Sanden.* Dissertation, Universität Kiel (1989)
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G., BISSON, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851 (1979)
- TORIDE, N., LEIJ, F.J., GENUCHTEN, M.Th. van: The CXTFIT Code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0, Research Report No. 137, U.S. Salinity Laboratory, ARS, USDA, Riverside (1995)

- TRINKWV: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe v. 5. Dez. 1990. Bundesgesetzblatt 66, S. 2600, 12. Dez. 1990.
- TVA: Schweizerische Technische Verordnung über Abfälle SR 814.015 v. 1. April 1996.
- UMWELTBUNDESAMT (UBA): Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101 - Statusbericht und Problemanalyse. Berichte 7/85, Schmidt, Berlin (1985)
- UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG: Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen v. 16. Sept. 1993. Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg 33, 30. Nov. 1993.
- VEITH, J.: Reaktionen von Ca-Montmorillonit und Ca-Vermiculit mit Kohlensäure und organischen Säuren. Dissertation, Technische Universität Berlin (1969)
- WAGNER, J., CALMANO, W.: Untersuchungen zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus sauren Extrakten hochkontaminierte Böden. Wasser und Boden 47, 2, 8-11 (1995)
- WALLSCHLÄGER, D., DESAI, M.V.M., WILKEN, R.D.: The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. Water, air and soil pollution 90, 508-520 (1996)
- WABMUTH: T.: Untersuchung und Modellierung des konservativen Wasser- und Stofftransports in der ungesättigten Bodenzone. Dissertation, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe (1992)
- WEBER, H., NEUMAIER, H.: Altlasten Erkennen, Bewerten, Sanieren. Springer, Heidelberg (1993)
- WERNET, M.: Untersuchungen zur Anwendung der Theorie der Bildung von Oberflächenkomplexen auf Austauschgleichgewichte an chelatbildenden Ionenaustauschern. Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe (1989)
- WHALLEY, C., GRANT, A.: Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. Analytica Chimica Acta 291, 287-295 (1994)
- WIDMER, W.: Untersuchungen zur Sorption von Schwermetallkationen in Filtern aus chelatbildenden Ionenaustauschern. Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe (1991)
- WILD, A.: Umweltorientierte Bodenkunde: Eine Einführung. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1995)
- WILLE, F.: Bodensanierungsverfahren: Grundlagen und Anwendungen. Vogel, Würzburg (1993)
- WOLERY, T.: EQ3/6 - A software package for geochemical modeling. Version 7.2b, University of California, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore (1995)
- ZAUNER, G.: Schwermetallgehalte und -bindungsformen in Gesteinen und Böden aus südwestdeutschem Jura und Keuper. Hohenheimer Bodenkundliche Hefte 31, Dissertation, Universität Hohenheim (1996)

ZAUNER, G.; STAHR, K.: Schwermetalle in Böden - Abgrenzung und Bewertung von anthropogenen Belastungen unter Berücksichtigung der Bindungsformen. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 80, 177-180 (1996)

ZEIEN, H., BRÜMMER, G.W.: Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. In: Berichte aus der ökologischen Forschung 6: Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Forschungszentrum Jülich (1991)

ZIEHMANN, W., MÜLLER-WEGENER, U.: Bodenchemie. BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim (1990)

## 10 Anhang

### 10.1 Analysenwerte des verwendeten Leitungswassers

Tabelle 3: Analysenwerte des verwendeten Leitungswassers, Forschungszentrum Karlsruhe

Ca <sup>2+</sup>	mg/L	107,5	Cl <sup>-</sup>	mg/L	23,2
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	13,6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	6,8
Na <sup>+</sup>	mg/L	11,6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	84,8
K <sup>+</sup>	mg/L	2,9	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	0,01
Zn <sup>2+</sup>	mg/L	0,03			
pH-Wert (13,4°C)			7,32		
Säurekapazität bis pH = 4,3		mol/m <sup>3</sup>	4,62 (13,4°C)		
Basenkapazität bis pH = 8,2		mol/m <sup>3</sup>	0,536 (14,8°C)		
elektrische Leitfähigkeit		µS/cm	660		

### 10.2 Korngrößenverteilung

Tabelle 4: Korngrößenverteilung

Fraktion µm	Gew.-%		
	Fahlbusch 14	Emscher Hütte	Kobelsberg
630 - 2000	30,37	45,75	
200 - 630	59,0	30,59	1,83
63 - 200	5,64	10,29	10,48
20 - 63	2,96	6,57	44,07
6,3 - 20	0,7	2,73	15,2
2 - 6,3	0,29	1,38	5,61
< 2	1,05	2,69	22,81

### 10.3 Beladungen aus der sequentiellen Extraktion

Tabelle 5: Beladungen aus der sequentiellen Extraktion vor und nach Behandlung von Boden FB 14, Versuch 12

	Cu		Ni		Zn	
	Original	behandelt	Original	behandelt	Original	behandelt
leicht löslich	1,4	2,5	3,3	0,48	1,0	0,86
austauschbar	92,4	25	11,9	1,7	3,0	1,1
carbonatisch gebunden	212,7	56,5	79,7	4,6	27,5	5,6
an leicht und mäßig reduzierbaren Phasen gebunden	174,6	47,4	48,1	27,1	20,7	13,7
organisch und sulfidisch gebunden	32,7	25,3	6,2	5,6	9,1	4,2
residual gebunden	67	72,9	25,2	28,7	37,3	38,4

Tabelle 6: Beladungen aus der sequentiellen Extraktion vor und nach Behandlung von Boden Emser Hütte, Versuch 4

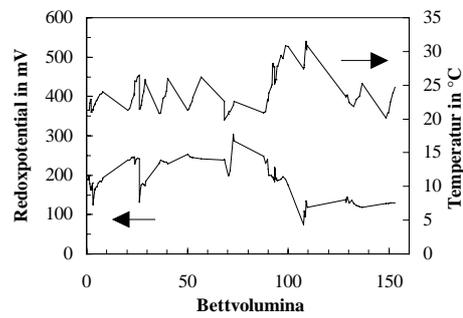
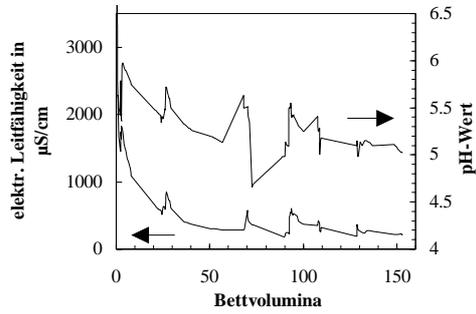
	Zn		Cd		Cu		Ni		Pb	
	Original	beh.								
leicht löslich	24,2	39,1	0,06	0,1	0,64	2,1	0,34	0,7	2,3	3,5
austauschbar	967	434	2,2	1,7	37,5	81,8	3	8,3	874	3400
carbonatisch gebunden	6879	1635	4,8	1	352	185	38,8	2,6	6038	4860
an leicht und mäßig reduzierbaren Phasen gebunden	1453	1095	4,8	1,9	353	461	29	9,8	550	559
organisch und sulfidisch gebunden	953	1255	1,2	1,4	156	145	5	4	2904	3659
residual gebunden	2542	2172	3,9	0	151	156	21,6	14,3	1971	1440

Tabelle 7: Beladungen aus der sequentiellen Extraktion vor und nach Behandlung von Boden Kobelsberg 1, Versuch 10

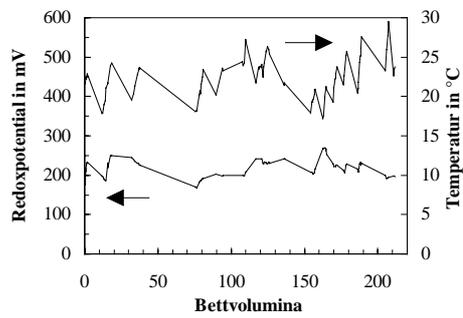
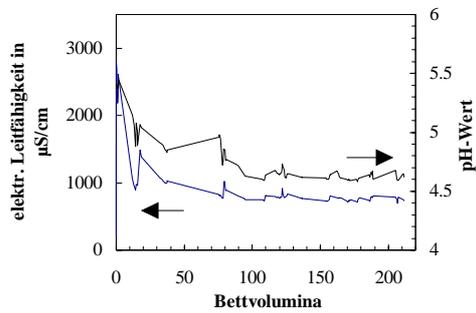
	Zn		Cd		Pb		As		Tl	
	Original	beh.								
leicht löslich	9	16,6	0,06	0,01	0,6	1,2	4,8	1	0	0
austauschbar	251	185	3,7	2	6,6	12,4	5,6	0,74	0	0
carbonatisch gebunden	1966	1183	5,8	3,5	174	162	14,5	11,8	0	0
an leicht und mäßig reduzierbaren Phasen gebunden	2213	1952	1,04	0,75	125	104	212	208	4,2	4,5
organisch und sulfidisch gebunden	460	202	2,84	2,86	170	152	13,8	14,9	1,9	1,7
residual gebunden	585	526	0,03	0,06	574	613	304	312	2,1	1,6

## 10.4 Verlauf verschiedener Parameter und Konzentrationen in Versuchen des Labormaßstabs

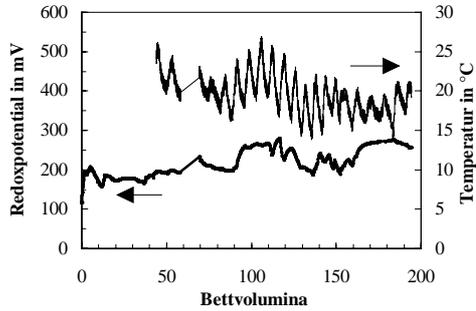
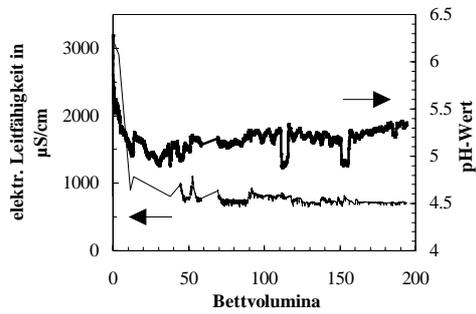
Versuch 1



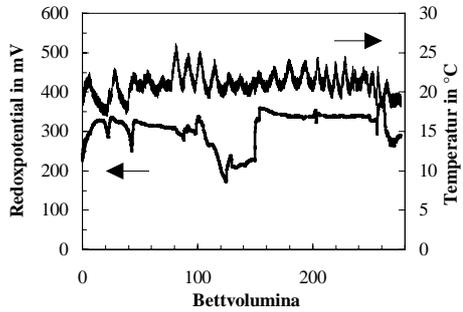
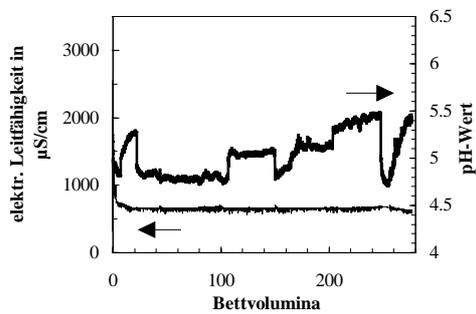
Versuch 3



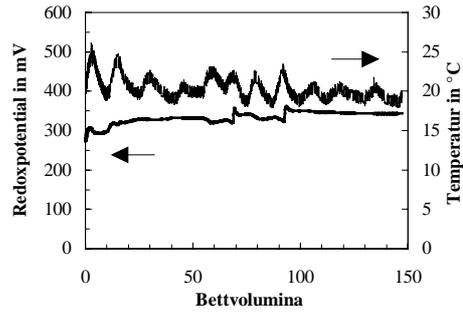
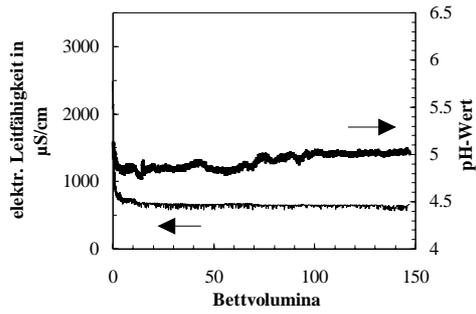
Versuch 4



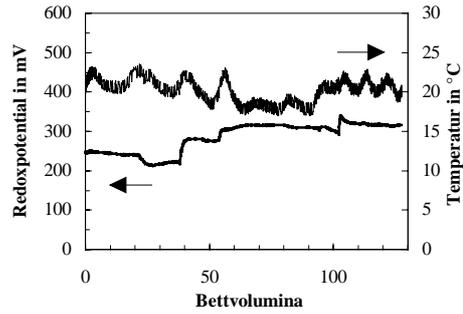
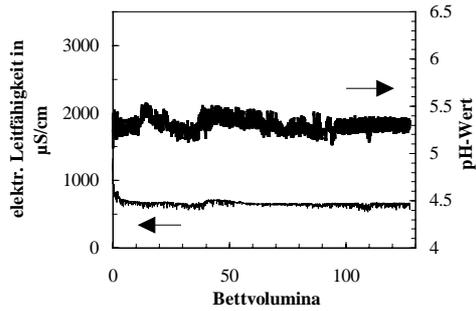
Versuch 5



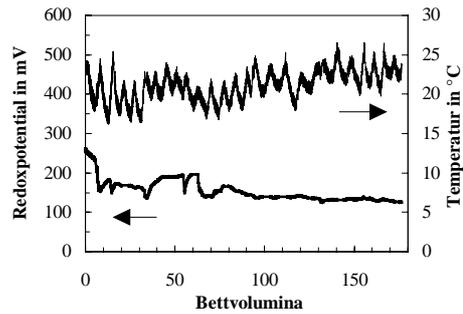
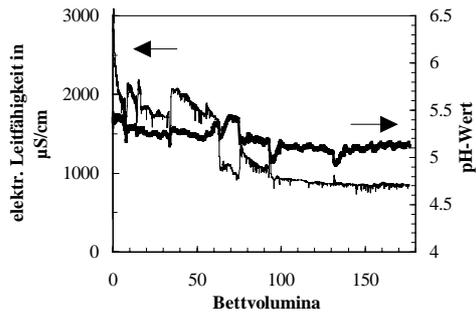
Versuch 6



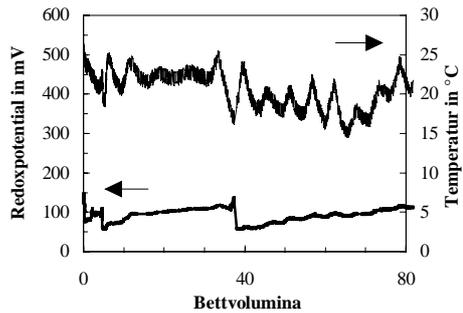
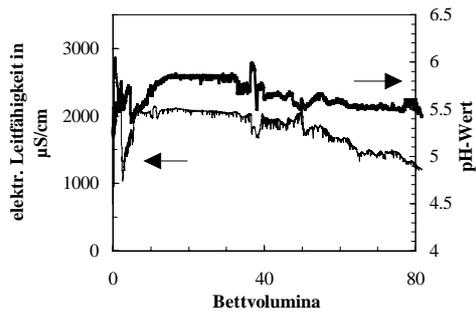
Versuch 7



Versuch 8

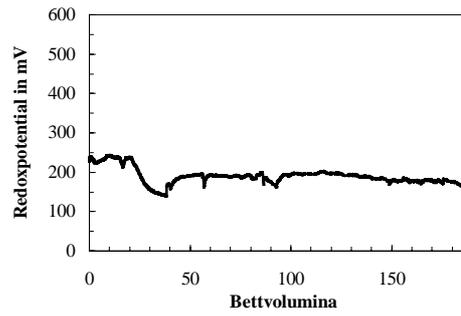
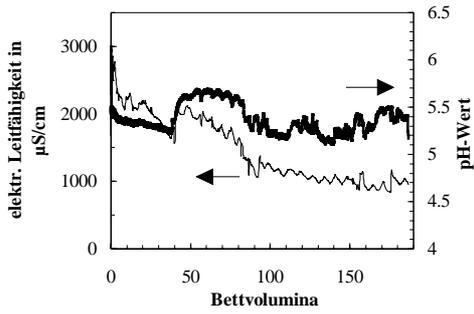


Versuch 9

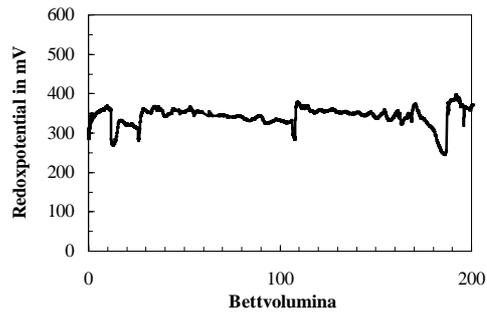
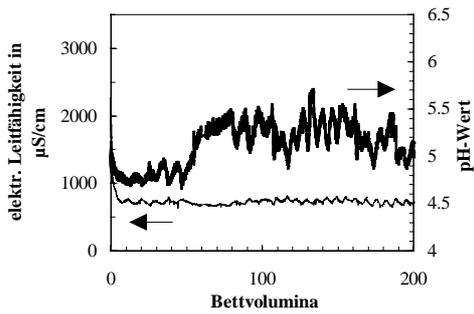


Versuch 10

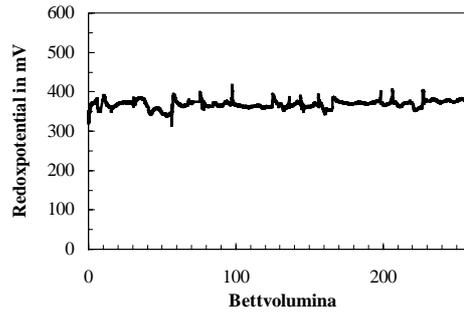
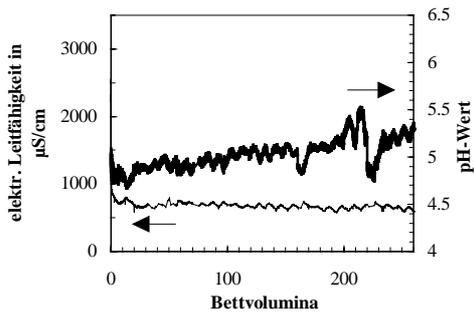
## Versuch 11



## Versuch 12



## Versuch 13



## Versuch 15

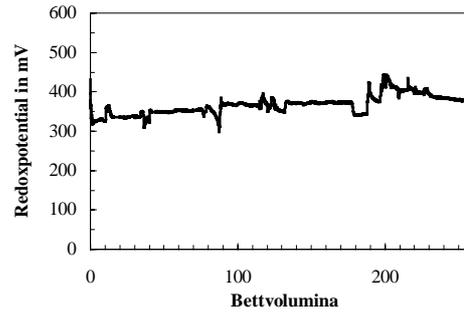
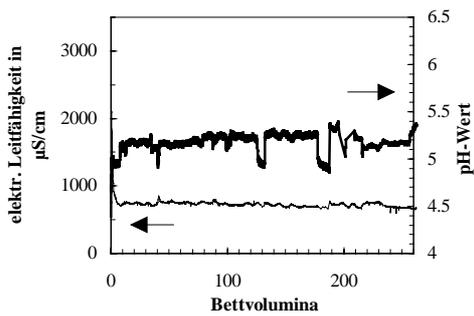
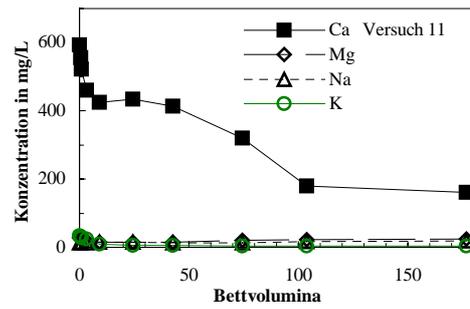
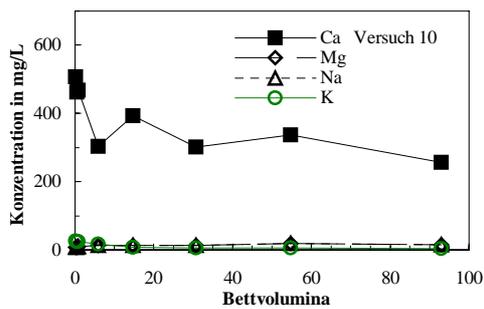
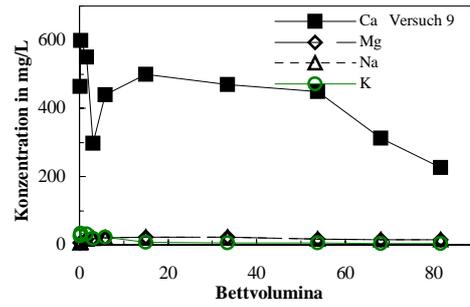
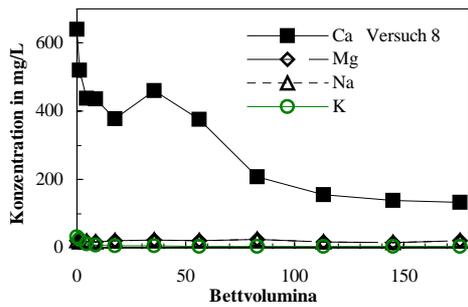
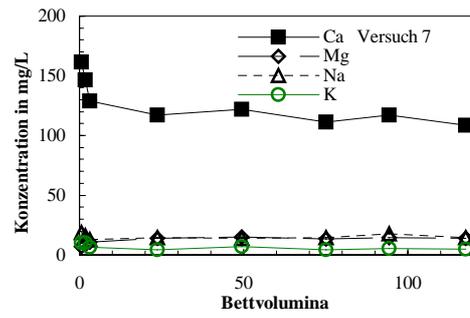
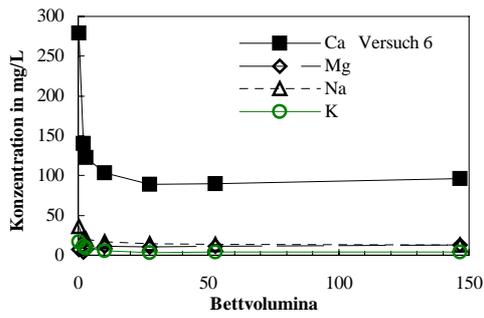
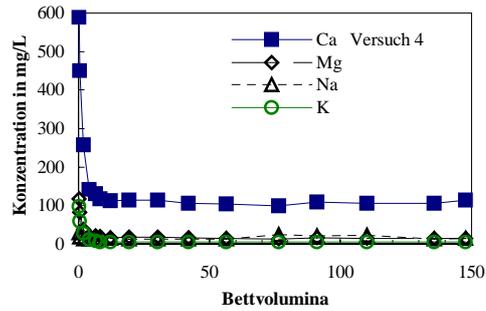
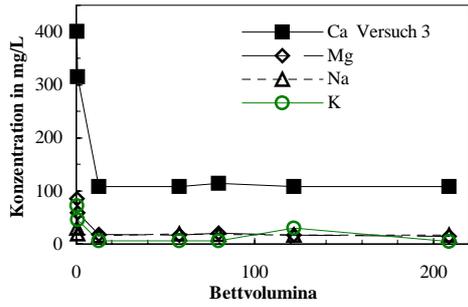
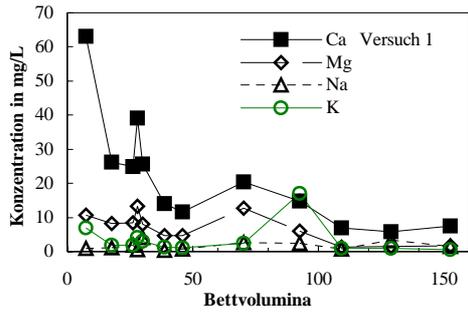


Abbildung 2: Verlauf von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit, Redoxpotential und Temperatur während der Versuche im Labormaßstab



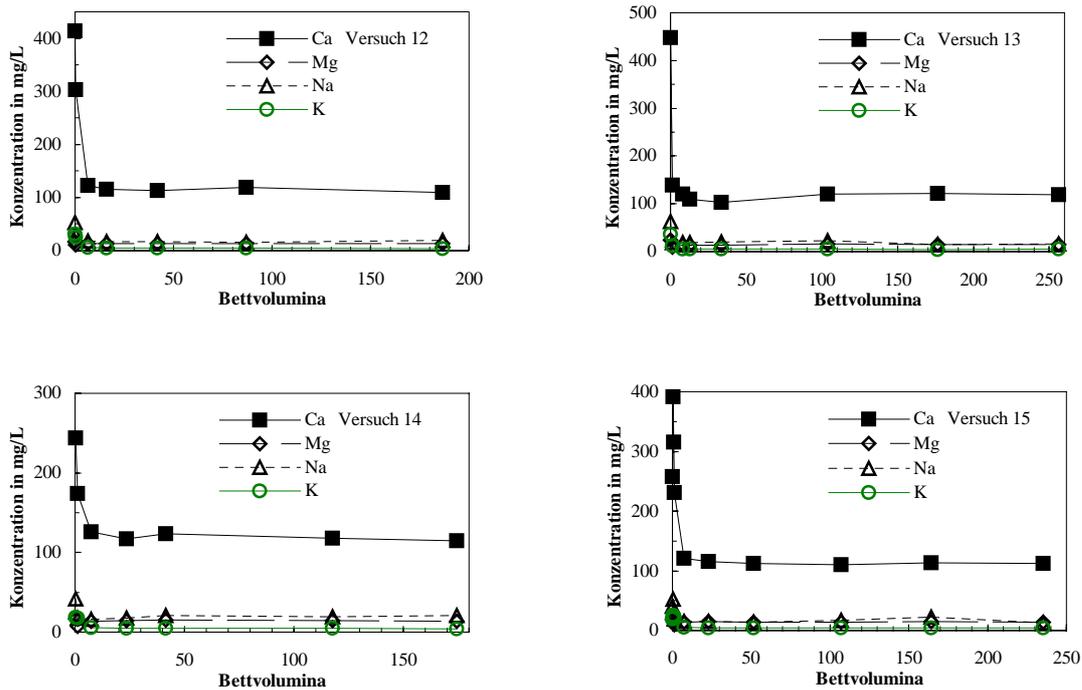


Abbildung 3: Elutionskurven der Alkali- und Erdalkalimetalle in den Versuchen im Labormaßstab

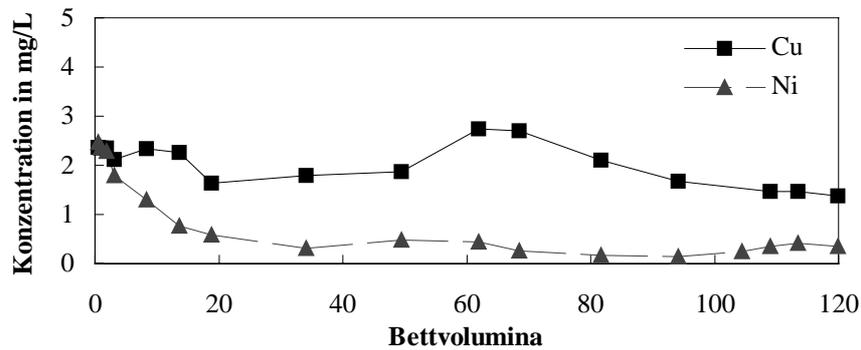


Abbildung 4: Elutionskurven von Cu und Ni aus Boden FB 14, 2 bar CO<sub>2</sub>, Versuch 7

### 10.5 Verlauf verschiedener Parameter und Konzentrationen im Langzeitversuch

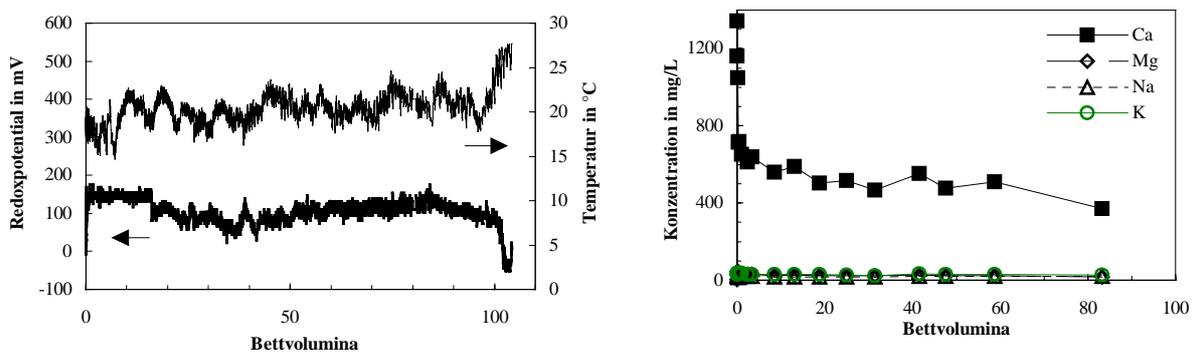


Abbildung 5: Verlauf verschiedener Parameter und Konzentrationen im Langzeitversuch

### 10.6 Isothermen und Zeitabhängigkeit der Schwermetallelution

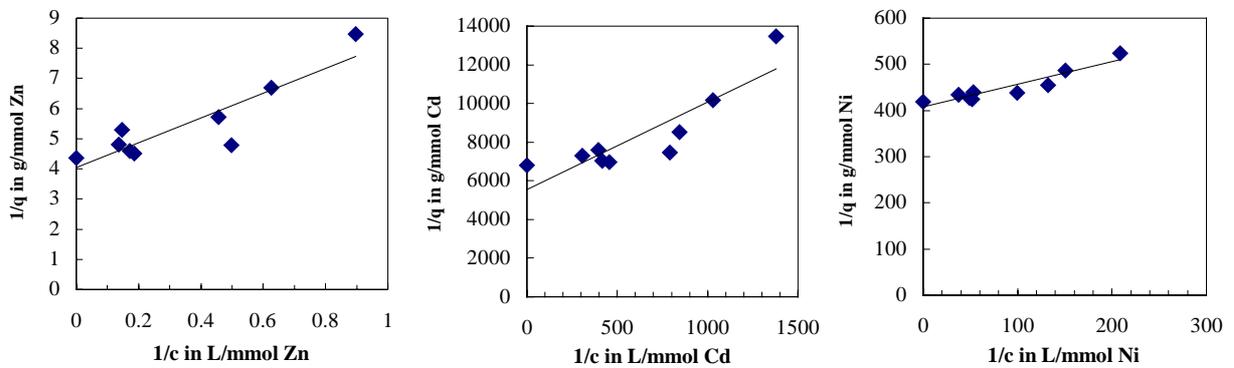


Abbildung 6: Langmuir-Isothermen von Zn, Cd, Ni auf Boden Emser Hütte (Standzeit 7 Tage, 6 bar CO<sub>2</sub>, destilliertes Wasser)

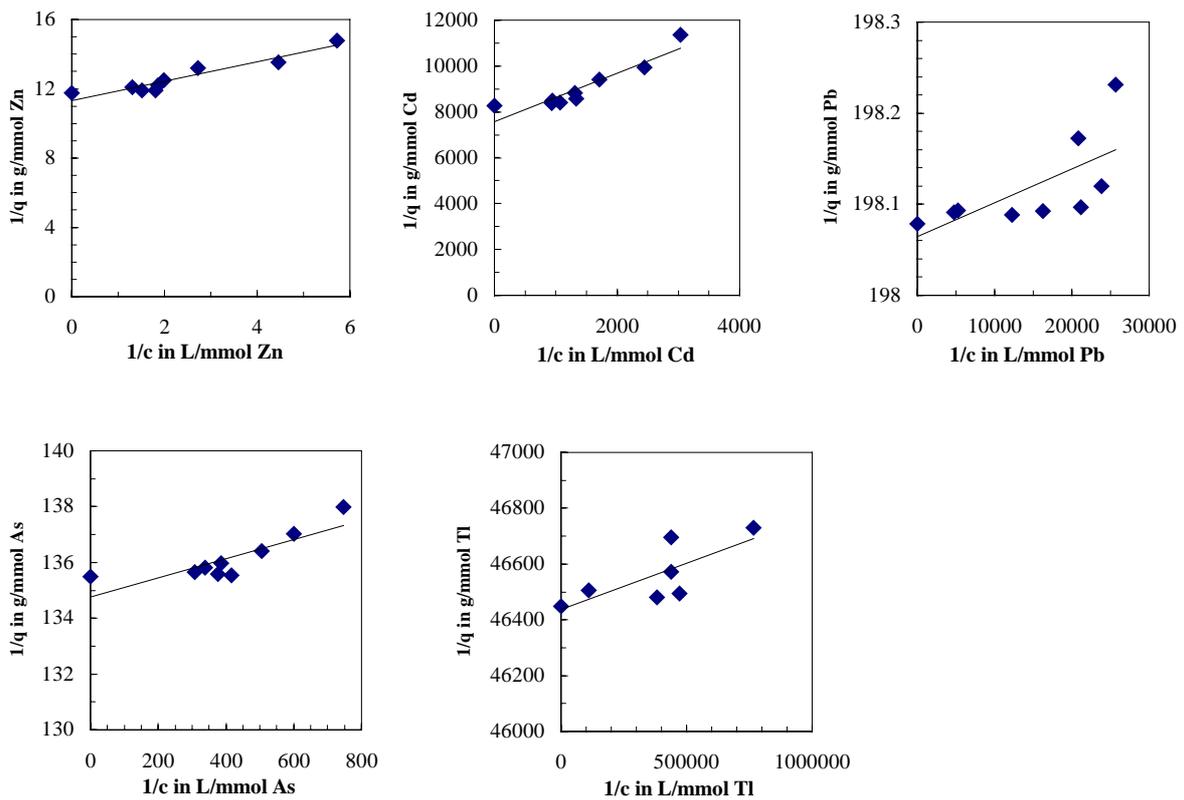


Abbildung 7: Langmuir-Isothermen von Zn, Cd, Pb, As, Tl auf Boden Kobelsberg 1 (Standzeit 7 Tage, 6 bar CO<sub>2</sub>, Leitungswasser)

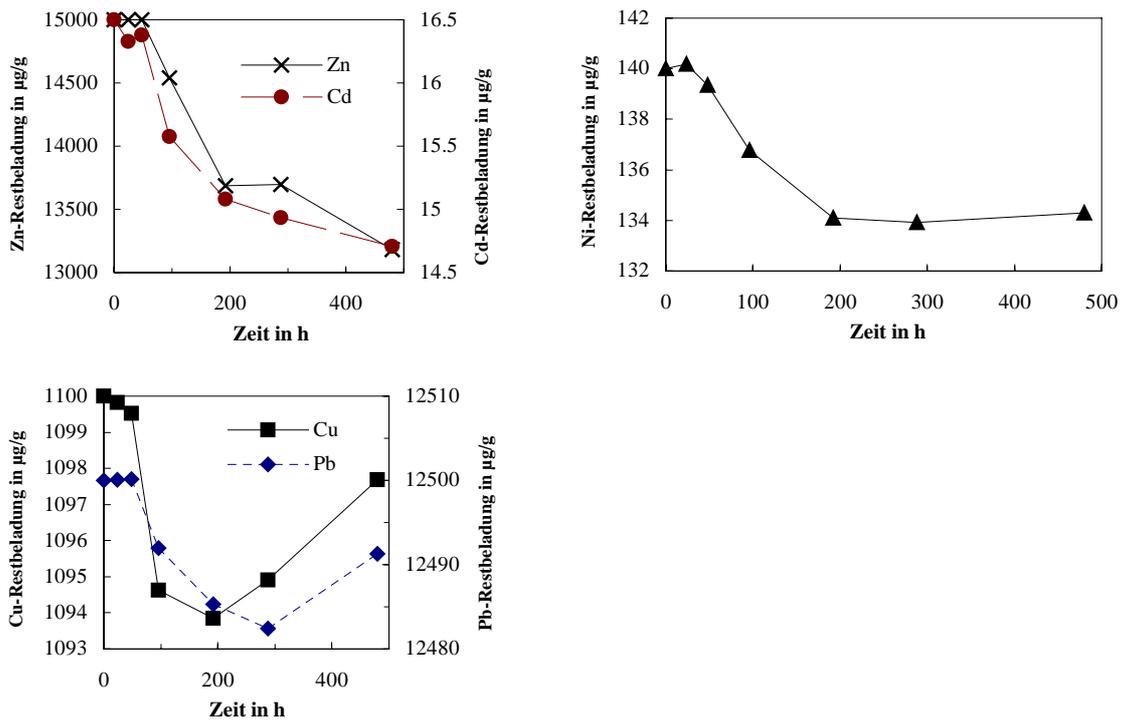


Abbildung 8: Abhängigkeit der Restbeladung von der Elutionszeit (Boden Emser Hütte, 6 bar  $\text{CO}_2$ ,  $V/m = 10 \text{ mL/g}$ , dest. Wasser)

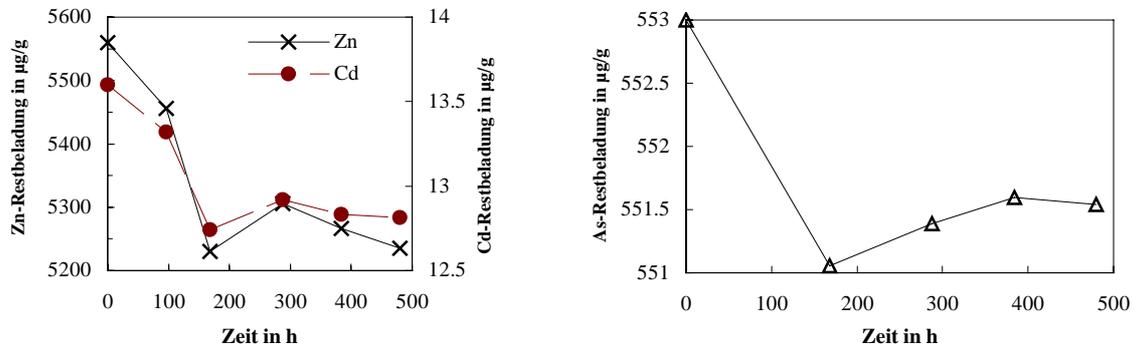


Abbildung 9: Abhängigkeit der Restbeladung von der Elutionszeit (Boden Kobelsberg 1, 6 bar  $\text{CO}_2$ ,  $V/m = 10 \text{ mL/g}$ , Leitungswasser)