



# Chemische Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in kontaminierten Böden

## Verfahren und Bewertungsinstrumente

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben



## Impressum

Chemische Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in kontaminierten Böden – Verfahren und Bewertungsinstrumente

### Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160  
86179 Augsburg  
Tel.: (08 21) 90 71-0  
Fax: (08 21) 90 71-55 56  
E-Mail: [poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)  
Internet: [www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de)

### Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 33, Josef-Vogl-Technikum, Dr. Harald Weigand, Cornelia Spuller, Ilona Argut

### Redaktion:

LfU, Referat 33, Josef-Vogl-Technikum, Dr. Harald Weigand, Dr.-Ing. Clemens Marb, Hildegard Rothe

### Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

### Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

### Stand:

April 2009

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Bemerkungen Berichtsstruktur</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Einführung</b>	<b>9</b>
3.1	Rechtlicher Rahmen	9
3.2	Vollzugshilfe	10
3.3	Verfahrensansätze, Einflussgrößen	11
3.3.1	Fällungsverfahren	11
3.3.2	Sorptionsverfahren	12
<b>4</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>15</b>
4.1	Böden	15
4.1.1	Geschossfangsande	15
4.1.2	Bodenbelastungen aus der Metallveredelung	16
4.1.3	Bodenbelastungen aus der Pigmentproduktion	16
4.2	Additive	17
4.2.1	Eigenschaften und Wirkweise	17
4.3	Bodenbehandlung	20
4.3.1	Laboruntersuchungen	21
4.3.2	Technikumsuntersuchungen	21
4.4	Untersuchungsmethoden, Auswerteverfahren	23
4.4.1	Gesamtgehalte und Eluatkonzentrationen	23
4.4.2	Batch-Experimente zur Additivwirksamkeit	24
4.4.3	Säulenversuche	24
4.4.4	pH <sub>stat</sub> -Elution	26
4.4.5	Bindungsformenanalyse	26
4.4.6	Wasserlinsentest	26
4.5	Bewertungskonzept für Immobilisierungsverfahren	27
4.5.1	Szenario Sicherung von Bodenkontaminationen	28
4.5.2	Szenario Deponieverwertung	28

<b>5</b>	<b>Bewertungsergebnis</b>	<b>29</b>
5.1	Sicherung von Bodenkontaminationen	29
5.2	Deponieverwertung	30
5.3	Konsequenzen für die Praxis	32
<b>6</b>	<b>Säulenversuche Labormaßstab</b>	<b>33</b>
6.1	Versuchsdesign und -durchführung	33
6.2	Ergebnisse	37
6.2.1	Geschossfangsand I	37
6.2.2	Geschossfangsand II	42
6.2.3	Fallstudie Galvanik	46
6.2.4	Fallstudie Pigmentproduktion I	52
<b>7</b>	<b>Skaleneffekte bei der Schadstoff(im)mobilisierung</b>	<b>57</b>
7.1	Anlagentechnik / Versuchsdurchführung	58
7.2	Fallstudie Galvanik – Eisensulfatbehandlung	61
7.2.1	Additivbeaufschlagung	61
7.2.2	Auslaugkurven	61
7.3	Fallstudie Pigmentproduktion I – WWS-Behandlung	63
7.3.1	Additivbeaufschlagung	63
7.3.2	Auslaugkurven	63
7.3.3	Fließregime	65
7.4	Fallstudie Pigmentproduktion I/II – Geodur-Behandlung	66
7.4.1	Additivbeaufschlagung	66
7.4.2	Auslaugkurven	66
7.4.3	Fließregime	67
7.5	Resümee	68
<b>8</b>	<b>Quantifizierung der Eluatoxizität</b>	<b>69</b>
<b>9</b>	<b>Langzeitbeständigkeit der Schadstoffimmobilisierung</b>	<b>73</b>
9.1	Korrelation zur Echtzeit	77
<b>10</b>	<b>Schadstoffbindungsformen</b>	<b>79</b>
<b>11</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>85</b>
<b>12</b>	<b>Literatur</b>	<b>87</b>

# 1 Zusammenfassung

Die chemische Immobilisierung (Stabilisierung) anorganischer Kontaminanten in Böden zielt auf die nachhaltige Minimierung von Schadstoffemissionen über den Sickerwasserpfad ab. Mit geeigneten Zuschlagstoffen sollen die natürlichen Sorptions- und Fällungsprozesse im Boden verstärkt werden. Potenzielle Einsatzbereiche von Immobilisierungsverfahren liegen in der Konditionierung von belastetem Bodenmaterial zur Verwertung auf Deponien sowie in der Sicherung von Altlasten bzw. schädlichen Bodenveränderungen. Aufgrund mangelnder bzw. durch die Fachbehörden nicht immer nachvollziehbarer Nachweise zur Wirksamkeit und Langzeitbeständigkeit wird die Verfahrensumsetzung bislang vielfach kritisch bewertet und letztendlich verworfen. Das Vorhaben „Chemische Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in kontaminierten Böden – Verfahren und Bewertungsinstrumente“ wurde mit dem Ziel durchgeführt, einen Beitrag zur Abarbeitung bestehender Kenntnislücken zu leisten und die gewonnenen Erkenntnisse vor dem Hintergrund des Vollzugs der Abfall- und Bodenschutzgesetze aufzubereiten.

Ziele des Vorhabens waren (i) die Prüfung von Immobilisierungsstrategien hinsichtlich ihrer prinzipiellen Eignung für typische Kontaminationssituationen, (ii) die Ermittlung von Maßstabeffekten bei der Bodenbehandlung (Labor-/Technikumsmaßstab) sowie (iii) die Bereitstellung eines methodischen Instrumentariums zur ganzheitlichen Verfahrensbewertung. Im Vordergrund stand das Multikomponentensystem Boden und die darin durch Einbringung von Zuschlagstoffen ausgelösten Wirkungen. Auf Grundlage prozessorientierter Untersuchungen war beabsichtigt, von der experimentellen Einzelfallbetrachtung zu verallgemeinerten Aussagen zu gelangen und diese vollzugstauglich aufzubereiten.

Gegenstand der Untersuchungen bildete eine Reihe von Boden/Schadstoffkombinationen mit anionischem und kationischem Kontaminationsspektrum. Die untersuchten kommerziellen und selbst konfektionierten Immobilisierungsverfahren basieren auf dem Eintrag diverser eisen-, phosphat-, schwefel- und aluminiumsilikathaltiger Zuschlagstoffe. Zur Prüfung der dosierungsabhängigen Wirkung der Additive kamen Batchexperimente zum Einsatz. Geeignete Ansätze wurden im Rahmen vergleichender Säulenversuche detailliert im Labor- und Technikumsmaßstab unter definierten Bedingungen untersucht. Die Charakterisierung und Bewertung der Eluate erfolgte sowohl mittels umfassender physikalisch-chemischer Analysen als auch anhand von Toxizitätsprüfungen (Wasserlinsentest). Inwieweit die Behandlung der Böden die Schadstoffe in auslaugresistentere und langzeitbeständigere Bindungsformen überführte, wurde anhand von sequenziellen Extraktionen und  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elutionen überprüft.

Die Wirksamkeit der chemischen Immobilisierung zeigt sich u. a. darin, dass es mit einer Reihe von Verfahren gelang, den Schadstoffaustrag im Säulenversuch deutlich zu mindern.

Die Prüfwerte für den Ort der Beurteilung (Bewertung der Immobilisierung als Sicherungsverfahren für Altlasten) wurden in einem Fall unterschritten.

Für eine Verwertung der Stabilisate als Deponieersatzbaustoff scheint die Mehrzahl der untersuchten Verfahren nicht geeignet zu sein. In einem Fall wurden die Zuordnungswerte für die wirtschaftlich interessante Verwertung auf Deponien für nicht gefährliche Abfälle im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch eingehalten. Optimierungspotenzial hinsichtlich der Additivdosierung ist jedoch in einigen weiteren Fällen gegeben.

Skaleneffekte bei der chemischen Immobilisierung wurden insbesondere hinsichtlich des Auslaugverhaltens der un-/behandelten Böden untersucht. Dabei ergaben sich z. T. stark divergierende, z. T. deckungsgleiche Ergebnisse. Ob Laboruntersuchungen belastbare Prognosen der Umsetzbarkeit von Stabilisierungsrezepturen auf den Großmaßstab erlauben, hängt unter anderem von der Verteilung von Schadstoffquellen und -senken auf einzelne Korngrößenfraktionen (z. B. kontaminierter Bauschutt) und von der Kinetik der Schadstofffreisetzung/-festlegung ab.

Die Wirksamkeit der Schadstoffstabilisierung konnte ebenso wie die teilweise beobachteten antagonistischen Effekte (Mobilisierung von Nebenkontaminanten) im Wasserlinsentest bestätigt werden.

Dieses Testsystem, das die toxikologische Wirkung von Eluaten integral abbildet, könnte möglicherweise in weitergehenden Untersuchungen dazu beitragen, die Umweltrelevanz unerwünschter Begleiterscheinungen bei der Bodenbehandlung besser zu quantifizieren.

Feststoffproben der stabilisierten Bodenmaterialien wurden im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch unter worst case-Bedingungen eluiert. Dieser diente einerseits der Prüfung, inwieweit die Rezepturen für die Herstellung von Deponieersatzbaustoffen geeignet sind, andererseits der Identifikation pH-abhängiger Elutionsmuster und der Klärung der Langzeitbeständigkeit. Tendenziell wiesen anionische Schadstoffe eine höhere Remobilisierungsneigung im Alkalischen, kationische dagegen im Sauren auf. Dabei erwiesen sich Stabilisierungsverfahren, die auf einer Schadstofffällung beruhen, meist als langzeitbeständiger als solche, die auf sorptiven Wechselwirkungen fußen. Für die Elution bei pH 4 wurde der Protonenverbrauch im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch zu dem Säureeintrag über den natürlichen Niederschlag in Beziehung gesetzt. In Abhängigkeit vom Puffervermögen der Böden resultierten mit diesem Ansatz simulierte Verwitterungszeiträume von 750 bis 270.000 Jahren.

Insgesamt konnten in dem Vorhaben wichtige Zusammenhänge bei Prozessen und Verfahren der Schadstoffimmobilisierung herausgearbeitet und anhand komplementärer Untersuchungsmethoden deren Stärken und Schwächen beleuchtet werden. Ob und inwieweit sich diese im Vollzug des Abfall- und des Bodenschutzrechts in die zu bearbeitenden Fragestellungen nutzbringend einfügen, wird die Zukunft zeigen.

Die Umsetzung der Stabilisierung in On-Site- und Off-Site-Behandlungsverfahren scheint nach dem Stand der Technik machbar. Untersuchungsbedarf besteht hinsichtlich der Möglichkeiten, den experimentellen Aufwand bei der Beurteilung von Stabilisierungsverfahren zu reduzieren, ohne den Informationsgehalt nennenswert zu schmälern. Darüber hinaus sollten belastbare Methoden der Erfolgskontrolle und Qualitätssicherung für vollmaßstäbliche Anwendungen entwickelt und beispielsweise im Rahmen von Testfelduntersuchungen erprobt werden.

## 2 Bemerkungen Berichtsstruktur

Dieser Bericht fasst die Ergebnisse eines vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz in den Jahren 2004 bis 2006 geförderten FuE-Vorhabens gleichen Titels zusammen.

Im Zuge dessen wurden diverse Boden-Schadstoffkombinationen und eine Vielzahl kommerzieller und selbst konfektionierter Additive untersucht. Ziel war es, die Wirksamkeit der Immobilisierungsverfahren (neue Diktion: Stabilisierungsverfahren) umfassend zu beleuchten und praxistaugliche Bewertungsinstrumente aufzuzeigen. Daher kam ein breites Spektrum an experimentellen Untersuchungsmethoden zum Einsatz, das mit einer umfassenden physikalisch-chemischen Analytik zu hinterlegen war.

Um die Lesbarkeit dieses Berichts zu erhöhen, erfolgt nach Darstellung des fachlichen und rechtlichen Rahmens sowie einer Charakterisierung der Böden und Additive zunächst eine bilanzielle Betrachtung der untersuchten Verfahren gem. einschlägiger szenarienbezogener Bewertungsgrößen. Daran schließt sich die detaillierte Darstellung der Einzelergebnisse und deren Zusammenschau an.

Mit dieser Struktur ist beabsichtigt, auch ohne Vertiefung in experimentelle Einzelheiten einen umfassenden Überblick über Möglichkeiten und Grenzen von Verfahren zur chemischen Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in kontaminierten Böden zu geben und gleichzeitig dem wissenschaftlichen Anspruch der Untersuchung gerecht zu werden.



### 3 Einführung

Kontaminierte Böden stellen aufgrund möglicher Emissionen über die Wirkungspfade Boden – Mensch (direkter Kontakt), Boden – (Bodenluft) – Mensch und Boden – Grundwasser sowie Boden – Nutzpflanze ein potenzielles Umweltrisiko dar. Im Unterschied zu organischen Schadstoffen sind anorganische Kontaminanten einem biologischen Abbau nicht zugänglich. Bei der Dekontamination anorganischer Bodenbelastungen entstehen daher stets Abfälle und/oder Abwässer, die einer geordneten Entsorgung bedürfen [1].

Vor diesem Hintergrund haben in der jüngeren Vergangenheit Techniken zur Schadstoffimmobilisierung erhebliche Aufmerksamkeit erlangt. Ziel ist es, mittels geeigneter Zuschlagstoffe die physikalisch-chemischen Prozesse zwischen Feststoff und Bodenlösung so zu beeinflussen, dass Schadstoffemissionen insbesondere über das Sickerwasser minimiert werden. Dazu werden Mechanismen genutzt, die auch unter natürlichen Bedingungen die Schadstoffausbreitung in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone limitieren.

Im Unterschied zu Verfestigungsverfahren (engl. solidification [2]), die durch Bindemittelzusatz auf eine Herabsetzung der hydraulischen Leitfähigkeit abzielen [3, 4], fokussieren Methoden zur chemischen Immobilisierung (engl. stabilisation [2]) eine Überführung der Schadstoffe in auslaugbeständigere Bindungsformen. Schlüsselmechanismen dafür sind Sorptions- und Fällungsprozesse, die durch die gezielte Zugabe von Reaktionspartnern verstärkt werden. Die Verfahrensvorteile liegen im Idealfall in einer naturnahen und mit geringen Eingriffen verbundenen Bodenbehandlung. Aus ökonomischer Sicht kann die chemische Immobilisierung aufgrund des geringeren technischen Aufwands vorteilhaft sein.

Ein mögliches Anwendungsszenario liegt in der Sicherung von Kontaminationen, insbesondere bei moderaten, aber großflächig verteilten Bodenverunreinigungen, die nur mit hohem Aufwand mit konventionellen Verfahren sanierbar sind.

Daneben ist eine Behandlung von Bodenmaterial als Vorstufe einer Deponierung denkbar. Gelingt es dabei, die Schadstoffe so festzulegen, dass der Boden als nicht gefährlicher Abfall einzustufen ist, kann das Material kostengünstiger abgelagert oder möglicherweise bei Einhaltung der einschlägigen Kriterien als Ersatz- bzw. Sekundärbaustoff verwertet werden.

Dem möglichen wirtschaftlichen Vorteil der Stabilisierung stehen aufwändige Vor- bzw. Nachuntersuchungen zum Nachweis der Verfahrenswirksamkeit gegenüber: Der Eingriff in das bodenchemische Milieu kann unterschiedlichste direkte/indirekte Folgereaktionen hervorrufen, die nicht a priori eingeschätzt werden können. Deshalb sind neben der erfolgreichen Immobilisierung der jeweiligen Hauptkontaminanten auch die Auswirkungen auf wichtige Milieuparameter (z. B. pH-Wert, Redoxpotenzial) sowie unerwünschte Nebeneffekte zu prüfen. Dies erfordert ein differenziertes Methodenspektrum zur integralen Prozessbewertung, das bisher im Vollzug nicht in jedem Fall vollständig verfügbar ist.

Mit dem FuE-Vorhaben „Chemische Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in kontaminierten Böden – Verfahren und Bewertungsinstrumente“ sollten aus der praktischen Tätigkeit heraus fachlich begründete Beurteilungskriterien für Immobilisierungsverfahren und deren Anwendung erarbeitet werden. Dazu wurden die Wirkmechanismen der Zuschlagstoffe charakterisiert und deren Einsatzbereiche – soweit erforderlich – abhängig von den Bodeneigenschaften eingegrenzt.

#### 3.1 Rechtlicher Rahmen

Für die Sicherung von Bodenkontaminationen ist das Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (BBodSchG [5]) sowie die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV [6]) einschlägig.

Im Unterschied dazu fällt die Behandlung im Kontext einer nachgeschalteten Deponierung bei Aushub

des kontaminierten Materials unter das Abfallrecht. Einschlägig sind hier das Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (KrW-/AbfG [7]) bzw. die Verordnung über Deponien und Langzeitlager (DepV [8]) und die Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über (DepVerwV [9]).

**Kontext Altlastenbearbeitung.** Gemäß § 2 (7) BBodSchG zählen zur Sanierung auch Sicherungsmaßnahmen. Solche verhindern oder vermindern langfristig eine Ausbreitung der Schadstoffe, ohne diese zu beseitigen. Die Erhöhung des Schadstoffrückhaltevermögens kontaminierter Böden durch Immobilisierungsverfahren ist als Sicherungsmaßnahme einzustufen. Der § 5 (3) BBodSchV präzisiert, dass Sicherungsmaßnahmen dann zur Sanierung geeignet sind, wenn durch die im Boden verbleibenden Schadstoffe dauerhaft keine Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den Einzelnen oder die Allgemeinheit entstehen. Insbesondere ist die Wirksamkeit entsprechender Maßnahmen zu belegen und zu überwachen.

Für das Szenario Bodenbehandlung mit Wiedereinbau am Standort verweist § 5 (6) BBodSchV auf das Erfordernis einer Sickerwasserprognose im Hinblick auf die Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung (Übergang gesättigte/ungesättigte Zone) gem. § 3 (3) BBodSchV. Hinweise dazu gibt u. a. das Merkblatt 3.8/1 des ehem. Bayerischen Landesamts für Wasserwirtschaft [10].

Die Festlegung des Sanierungsziels erfolgt im Einzelfall unter Berücksichtigung weiterer Aspekte (u. a. Verhältnismäßigkeit und Langzeitverhalten der Sicherungsmaßnahme, technische Machbarkeit).

**Kontext Deponieverwertung.** Die Verwertung behandelter Abfälle als Ersatzbaustoff im Deponiebereich wird durch die DepVerwV geregelt. Der physikalischen bzw. chemischen Immobilisierung entsprechen in der Diktion der Deponieverwertungsverordnung die Begriffe Verfestigung bzw. teilweise/vollständige Stabilisierung. Bei verfestigten und teilweise stabilisierten Abfällen ist davon auszugehen, dass kurz-, mittel- oder langfristig eine Remobilisierung gefährlicher Inhaltsstoffe stattfinden kann. Demgegenüber ist das Schadpotenzial vollständig stabilisierter Abfälle durch chemische Umsetzung der gefährlichen Inhaltsstoffe beseitigt, sodass kurz-, mittel- und langfristig keine Freisetzung erfolgt.

Als Methode zum indirekten Nachweis der vollständigen Stabilisierung sieht die DepVerwV eine  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elution bei pH 4 und pH 11 vor. Ausschließlich Materialien, die nach der Behandlung unter den Bedingungen der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elution die Zuordnungswerte für die jeweilige Deponieklasse einhalten, gelten als vollständig stabilisiert.

### 3.2 Vollzugshilfe

Mit Schreiben des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz vom 17.11.2005 [11] wurde in Bayern die Leitlinie für die Bewertung der Stabilisierung, Teilstabilisierung und Verfestigung von Abfällen eingeführt. Die Grundsätze der Leitlinie orientieren sich an den materiellen Vorgaben der Deponieverwertung, die sich in verallgemeinerter Form auch auf andere Entsorgungswege anwenden lassen.

Die Leitlinie konkretisiert u. a., dass nach derzeitigem Kenntnisstand organisch belastete Materialien nicht dauerhaft stabilisiert bzw. verfestigt werden können. Sie sind daher – ebenso wie verfestigte bzw. teilstabilisierte Materialien – stets vor der Behandlung zu beurteilen. Voraussetzung für die Anerkennung als (Teil)Stabilisierungs- bzw. Verfestigungsverfahren ist die vollständige Offenlegung des Verfahrens, die Angabe der Art und Menge der eingesetzten Zuschlagstoffe sowie des Verbleibs des Behandlungsguts unter Berücksichtigung der Milieubedingungen am Einsatzort. Die wesentlichen Vorgaben der Leitlinie gelten sinngemäß auch für die Behandlung kontaminierter Böden (In-Situ, On-Site); die einschlägigen Vorgaben des Bodenschutzes bleiben davon unberührt.

### 3.3 Verfahrensansätze, Einflussgrößen

Die Techniken zur chemischen Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in Böden sind vielfach den etablierten Verfahren aus der Aufbereitung belasteter Wässer entlehnt und können grob in Fällungs- und Sorptionsverfahren unterteilt werden. Der Additiveinsatz zielt darauf ab, das Gleichgewicht in Richtung geminderter Schadstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase zu beeinflussen. Dieses stellt sich durch Desorptions- bzw. Lösungsvorgänge zwischen der Bodenmatrix und dem Bodenwasser ein.

Bei einer desorptionskontrollierten Freisetzung ergibt sich die Konzentration in der Wasserphase entsprechend dem zugrunde liegenden Verteilungsprozess. Bei einer lösungskontrollierten Freisetzung wird sie durch das Löslichkeitsprodukt der Schadstoff speichernden Mineralphase bestimmt (löslichkeitskontrollierende Festphase). Somit setzen erfolgreiche Verfahren i. d. R. detaillierte Kenntnisse über die emissionsbegrenzenden Faktoren voraus. Erste Hinweise auf potenziell geeignete Additive gibt die Analyse des nativen Bindungsformenmusters (z. B. gem. sequenzieller Extraktion [12]). Neben dem angestrebten Gleichgewichtszustand sind die zugehörigen Prozesskinetiken zu beachten: Eine Netto-Schadstofffestlegung ist nur dann möglich, wenn die Geschwindigkeit der durch den Additiveinsatz induzierten Schadstofffestlegung größer als die der Nachlieferung aus der Bodenfestphase ist. Eine schematische Übersicht des Wirkungsgefüges der chemischen Immobilisierung gibt Abbildung 1.

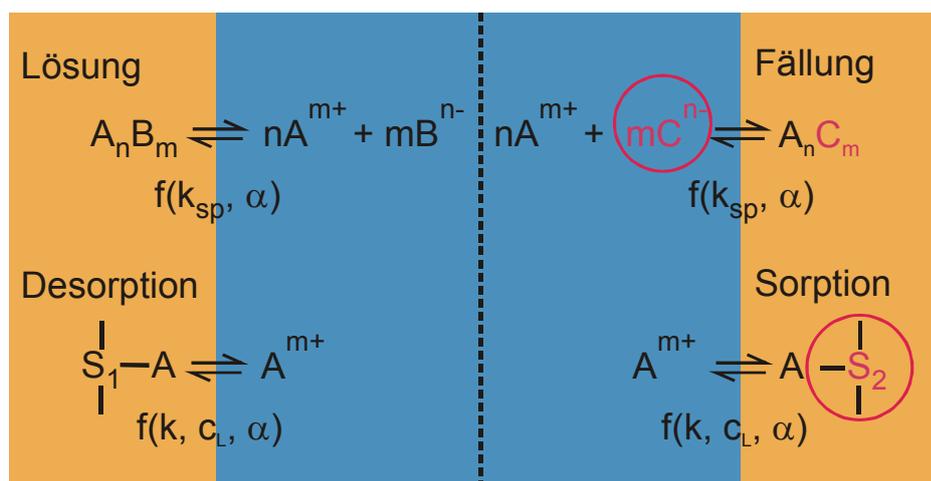


Abb. 1: Mobilitätsbestimmende Prozesse für (Schad-)stoffe in Böden; A: (Schad-)stoff, B/C: Fällungspartner vor/nach Immobilisierung, S: Sorptionspartner/Sorbent; Lösungs-/Fällungsparameter: Löslichkeitsprodukt ( $k_{sp}$ ), Stoffübergangskoeffizient ( $\alpha$ ) bei kinetisch kontrollierter Lösung/Fällung; Desorptions-/Sorptionsparameter: Verteilungskoeffizient ( $k$ ), Lösungskonzentration ( $c_L$ ).

#### 3.3.1 Fällungsverfahren

Das Wirkprinzip der Schadstoffimmobilisierung durch Fällung beruht darauf, Ionen in das Boden-Wasser-System einzutragen, die mit dem jeweiligen Schadstoff einen schwerlöslichen Niederschlag bilden (Wechsel der löslichkeitskontrollierenden Festphase). Voraussetzung dazu ist die Verwendung von Salzen, die in ausreichender Menge zum Schadstoff komplementäre Gegenionen freisetzen. Eine erste Einschätzung der Immobilisierungsleistung kann anhand von Stabilitätsdiagrammen [13] bzw. durch geochemische Modellierung getroffen werden.

Ein Beispiel für die Verschiebung der löslichkeitskontrollierenden Festphase durch Zuführung eines Fällungsmittels zeigt Abbildung 2. Vor der Zugabe wird die Bleikonzentration in Lösung durch Anglesit ( $PbSO_4$ ) kontrolliert. Die in Form von Kalziumphosphat ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) eingetragenen Phosphatanionen führen zur Fällung von Bleihydrogenphosphat und in dem modellierten Reinsystem zu einer Minderung der Bleikonzentration um drei Größenordnungen. Für den Einsatz von phosphathaltigen Additi-

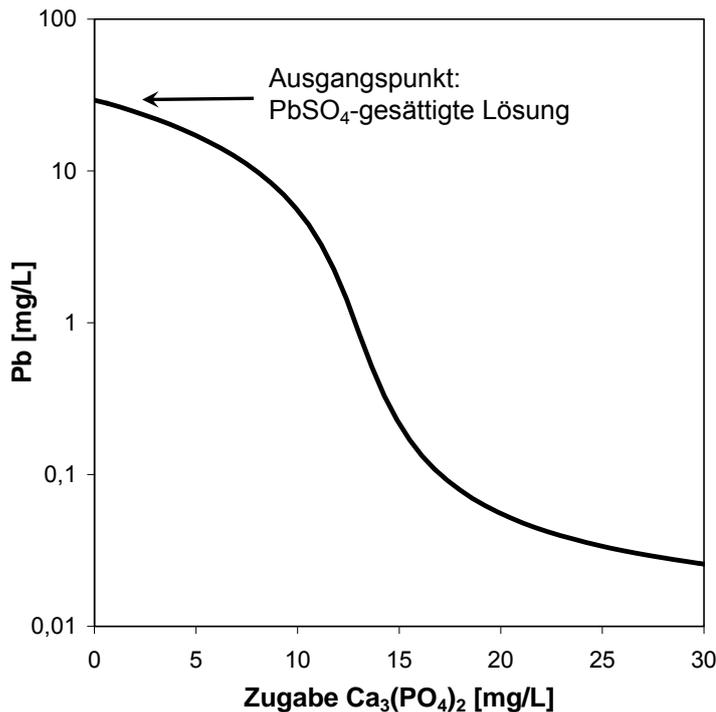


Abb. 2: Geochemische Modellierung zur Bleielimination aus  $\text{PbSO}_4$ - (Anglesit)-gesättigter Lösung als Funktion der Zugabe von Calciumphosphat.

ven finden sich in der Fachliteratur eine Vielzahl von Beispielen (z. B. [14, 15]). Die Immobilisierung in Form gering löslicher Speicherminerale (z.B. Chloropyromorphit) bewirkt neben einer Minderung des Sickerwasseraustrags auch eine geringere Pflanzenverfügbarkeit der Schadstoffe.

Im Unterschied zu kationischen Schadstoffen, deren Fällung einen Eintrag geeigneter Anionen erfordert, müssen zur Fällung anionischer Schadstoffe Kationen bereitgestellt werden. Ein Beispiel ist die Immobilisierung von Chromat durch den Zusatz von zweiwertigen Eisensalzen. Das freigesetzte Eisen(II) wirkt dabei einerseits als Fällungspartner, andererseits als Reduktionsmittel [16, 17].

### 3.3.2 Sorptionsverfahren

Das Wirkprinzip der Schadstoffimmobilisierung durch Sorption beruht auf dem Eintrag von Partikeln mit hoher Oberfläche und Ladungsdichte. Je nach Affinität der Schadstoffe zu diesen Materialien und deren Aufnahmekapazität reichern sich die Schadstoffe durch Ionenaustausch bzw. Komplexbildung an inneren und äußeren Oberflächen der Additive an. Entsprechend sinkt die Gleichgewichtskonzentration und der Austrag mit dem Sickerwasser nimmt ab. Für kationische Schadstoffe sind Tonminerale aufgrund ihrer permanenten negativen Überschussladung effektive Sorptionsmittel [18, 19]. Eine erste Einschätzung der Eignung von Additiven kann durch Bestimmung der Sorptionsisotherme erfolgen. Diese quantifiziert den Zusammenhang zwischen gelöster und sorbierter Schadstoffkonzentration unter Gleichgewichtsbedingungen.

Die Abbildung 3 gibt exemplarisch das Sorptionsverhalten für Kupfer an natürlichem Zeolith wieder. Die Messwerte wurden aus Batchexperimenten mit definierten Stammlösungen erhalten; mittels nicht-linearer Ausgleichsrechnung erfolgte die Anpassung durch die Langmuir-Isotherme. Die Ergebnisse belegen eine Sorptionskapazität von rd. 8.700 mg Kupfer / (kg Zeolith). Diese Festphasenkonzentration entspricht der Obergrenze des Kupfer-Aufnahmevermögens des verwendeten Zeolithen und kann

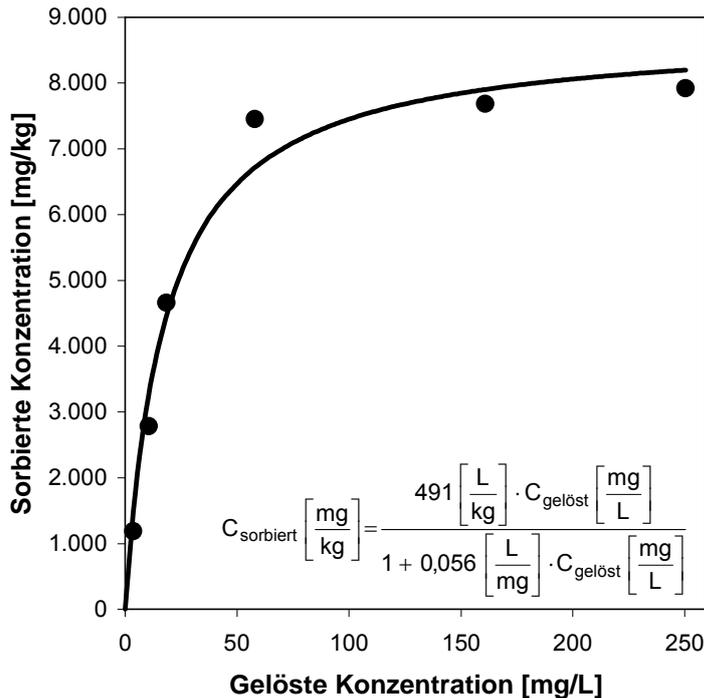


Abb. 3: Sorptionsisotherme für Kupfer an natürlichem Zeolith (Natrolit).

zur überschlägigen Kalkulation des Additivbedarfs bei bekanntem Freisetzungsvermögen eines belasteten Bodenmaterials herangezogen werden. Die Übertragbarkeit dieses Ansatzes auf Real-systeme ist jedoch dadurch begrenzt, dass hier stets unterschiedliche Kationen vorliegen und demzufolge konkurrierende Sorptionsvorgänge auftreten, die das Aufnahmevermögen für die jeweilige Zielsubstanz mindern können.

Für anionische Schadstoffe sind in den Böden Mitteleuropas Eisen(III)- und Aluminium(III)-(Hydr)oxide wie Ferrihydrit, Goethit, Gibbsite etc. bedeutende Sorbenten. Entsprechend liegen potenzielle Immobilisierungsansätze für anionische Metall- und Metalloidspezies in der Aufstockung der Gehalte dieser Minerale im Boden. Untersuchungen zur Festlegung von Oxyanionen wie Arsenat, Chromat, Molybdat etc. belegen, dass diese an den o. g. Festphasen als Oberflächenkomplexe festgelegt werden [20]. Diese gelten als relativ stabil und auslaugbeständig; eine Desorption durch konkurrierende Anionen ist erschwert. Teilweise scheint die Sorption mit Redoxprozessen einherzugehen [21], sodass mit der Immobilisierung auch eine Überführung in toxikologisch unbedenklichere Oxidationsstufen verbunden sein kann.



## 4 Material und Methoden

### 4.1 Böden

In die Untersuchungen wurden Böden mit einem möglichst breiten Kontaminationsspektrum und Stoffbestand einbezogen. Dieser Bericht fokussiert diejenigen Materialien, für die ein einheitlicher Parameterumfang und identische experimentelle Methoden zum Einsatz kamen. Diese sind zwei Geschossfangsande unterschiedlicher Herkunft und Belastungshöhe sowie ein mit galvaniktypischen Schadstoffen und ein mit Pigmentrückständen (Kupferacetarsenit: „Schweinfurter Grün“) belasteter Boden. Ausgewählte Feststoff- und Eluatparameter der Materialien gibt Tabelle 1 wieder.

Die Eigenschaften weiterer Böden, die im Rahmen von Immobilisierungsversuchen charakterisiert wurden (Zinkhüttenstandort, belastete Oberböden aus Kleingartenanlagen) fasst der zweite Zwischenbericht zu diesem Vorhaben [22] zusammen.

#### 4.1.1 Geschossfangsande

Aufgrund des mechanischen Abriebs beim Projektilaufschlag sowie der Anreicherung von Projektilfragmenten und deren Verwitterungsbestandteilen können Geschossfangsande umweltrelevante Belastungen aufweisen. Abhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Legierungen betrifft dies v. a. die Elemente Blei, Antimon, Arsen, Bismut, Silber, Kupfer und/oder Nickel [23, 24].

Tab. 1: Leitkontaminanten und Summenparameter in Feststoff und Eluat der untersuchten Böden; n. b.: nicht bestimmt.

Feststoff	Einheit	Geschossfangsand		Galvanik	Pigmentproduktion						
		I	II		I	II					
Typische Schadstoffe	mg/kg	Cu	816	Cu	13,3	Cr	459	As	412	As	62,3
		Pb	16.800	Pb	99,1	Ni	340	Cu	279	Cu	43,8
		Sb	436	Sb	1,68	Zn	131	Pb	250	Pb	23,6
SNK	mmol/kg		56		2.380		1.600		349		217
Oberfläche	m <sup>2</sup> /g		2,8		1,9		8,9		10,0		n. b.
C <sub>org</sub>	g/kg		5,8		51		23		14		0,5
C <sub>anorg</sub>	g/kg		0,2		54		33		2		3,9
Fe <sub>DCB</sub>	mg/kg		10.000		3.890		5.790		7.390		n. b.
Fe <sub>Oxalat</sub>	mg/kg		2.650		323		3.730		4.860		n. b.
<b>Eluat</b>											
Typische Schadstoffe	µg/L	Cu	863	Cu	150	Cr	591	As	4.260	As	378
		Pb	7.420	Pb	91,8	Ni	25,1	Cu	86,5	Cu	10,1
		Sb	1.740	Sb	11,1	Zn	< 25	Pb	13,3	Pb	9,75
pH	–		7,1		9,5		8,4		8,3		12,6
LF	µS/cm		1.060		97		200		90		9.110
E <sub>H</sub>	mV		304		217		237		380		206
SNK	Säure-Neutralisationskapazität bis pH 4										
Fe <sub>DCB/Oxalat</sub>	Dithionit-/citrat-/bicarbonat- bzw. oxalatlösliches Eisen nach [25, 26]										
LF	Elektrische Leitfähigkeit										
E <sub>H</sub>	Redoxpotenzial bez. auf Standard-Wasserstoffelektrode										

Bedingt durch das Kontaminationsspektrum sind Geschossfangsande interessante Modellmaterialien für kationisch/anionische Mischkontaminationen. Zudem begünstigt die relativ geringe spezifische Oberfläche der Materialien die Schadstoffmobilität, so dass deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Immobilisierungsstrategien erwartet werden können.

**Geschossfangsand I.** Von der Bodenwaschanlage der ARGE AZ Biburg (ehem. Umweltschutz Süd GmbH, Biburg) wurde ein Geschossfangsand eines Schießplatzes der Bundeswehr zur Verfügung gestellt. Das Material kennzeichnet ein geringer Gehalt an organischer Substanz sowie eine niedrige spezifische Oberfläche und Pufferkapazität. Hauptkontaminanten sind Blei, Kupfer und Antimon.

**Geschossfangsand II.** Vor der Sanierung des Truppenübungsplatzes Sachsenkam wurde Material aus dem Geschossfangwall des 300 m Gewehrschießstandes beprobt. Aufgrund des eingesetzten Baumaterials war mit einer von Geschossfangsand I abweichenden Schadstoffmobilität zu rechnen. Das Material ist durch eine hohe Säureneutralisationskapazität, die vor allem im pH-Bereich von 6 bis 5 wirksam ist, sowie durch einen hohen organischen (aufkommender Bewuchs mit Pionierpflanzen) und anorganischen Kohlenstoffgehalt gekennzeichnet. Die für Böden außergewöhnlich alkalische Reaktion – vgl. Tabelle 1 – deutet auf nennenswerte Gehalte an Magnesiumcarbonat hin [27]. Das Material hat ein dem Geschossfangsand I vergleichbares Belastungsmuster auf einem allerdings deutlich geringeren Niveau.

#### 4.1.2 Bodenbelastungen aus der Metallveredelung

Standorte des metallveredelnden Gewerbes können bei unsachgemäßen Produktionsprozessen erhebliche anorganische Belastungen in der gesättigten und ungesättigten Zone aufweisen. Typische Kontaminationen von Metallveredelungsstandorten werden durch die bei der chemischen bzw. elektrochemischen Oberflächenbehandlung häufig schichtweise aufgetragenen Metalle hervorgerufen. Ähnlich wie bei Geschossfangsanden ist von anionisch/kationischen Mischkontaminationen auszugehen.

**Galvanik.** Das Bodenmaterial stammt von einem ehemaligen Metallveredelungsstandort in Kipfenberg (Landkreis Eichstätt) und wurde von der ARGE AZ Biburg zur Verfügung gestellt. Bodenbildendes Substrat sind quartäre, kiesig-steinige Sedimente eines nahe gelegenen Vorfluters (Birktalbach) über Verwitterungshorizonten des Malm (Weißer Jura). Der hohe Karbonatgehalt bedingt eine ausgeprägte Pufferkapazität und einen pH-Wert im schwach alkalischen Bereich. Auffällige Gehalte zeigen die Elemente Chrom, Nickel und Zink.

#### 4.1.3 Bodenbelastungen aus der Pigmentproduktion

Unter den mit Rückständen der Pigmentproduktion belasteten Böden nehmen Kontaminationen mit Kupferacetarsenit („Schweinfurter Grün“) eine besondere Stellung ein. Das Pigment enthält Arsen in dreiwertiger Form, was eine hohe Toxizität [28] und Mobilität [29] zur Folge hat. In das Vorhaben wurden zwei Probenchargen des Standorts Segnitz Mainlande einbezogen. Am Standort liegen quartäre Sande und Kiese mit einer Mächtigkeit von 4 m über Muschelkalk vor, die durch makroskopisch erkennbare Produktionsrückstände z. T. erheblich belastet sind.

**Pigmentproduktion I.** Das Material wurde von der Fa. Dr. Rietzler & Heidrich GmbH, Nürnberg, zur Verfügung gestellt. Kennzeichnend sind moderate Gehalte an organischem Kohlenstoff und eine mäßig hohe Säureneutralisationskapazität. Der pH-Wert liegt im schwach alkalischen Bereich. Dominante Schadstoffe sind entsprechend der Zusammensetzung des Pigments die Elemente Arsen und Kupfer. Als Nebenkontaminante ist Blei enthalten.

**Pigmentproduktion II.** Das Material wurde durch die ARGE AZ Biburg zur Verfügung gestellt. Die Säureneutralisationskapazität entspricht annähernd der von Pigmentproduktion I, die Feststoff- und Eluatkonzentrationen der Leitkontaminanten sind jedoch deutlich geringer. Auffällig sind im Vergleich

zur Pigmentproduktion I stark erhöhte pH- und Leitfähigkeitswerte. Diese könnten darauf hinweisen, dass das Bodenmaterial bei der ARGE AZ Biburg bereits eine Vorbehandlung durchlaufen hat.

## 4.2 Additive

Für die experimentellen Untersuchungen wurden sowohl selbst konfektionierte Additive (z. T. auf Basis handelsüblicher Chemikalien) als auch kommerziell angebotene Stabilisierungsrezepturen verwendet. Einen Überblick über die Zusätze bzw. Verfahren, deren Wirksamkeit in diesem Bericht dargestellt und diskutiert wird, gibt nachfolgende Aufstellung.

Eisenhaltige Additive:

- Wasserwerksschlamm (WWS)
- Eisen(II)sulfat ( $\text{FeSO}_4$ )
- Mischung aus Eisen(II)sulfat und Zeolith (Z)
- Nano-Eisen

Phosphathaltige Additive:

- Mischung aus Diammoniumphosphat (DAP) und Triple-Superphosphat (TSP)
- Apatite II<sup>TM</sup>
- Fe-Apatite II<sup>TM</sup>
- Trapps<sup>TM</sup>

Schwefelhaltige Additive:

- Daramend<sup>®</sup>-Verfahren
- Geodur-Verfahren
- Bragimo-Verfahren

### 4.2.1 Eigenschaften und Wirkweise

**Wasserwerksschlamm (WWS)** ist ein Abfallprodukt, das bei der Enteisung/Entmanganung von Grundwasser in Wasseraufbereitungsanlagen entsteht. Um Ausfällungen (Verockerung) von gelöstem zweiwertigem Eisen/Mangan in Pumpen oder Armaturen des Trinkwassernetzes zu verhindern, werden diese in belüfteten Festbettreaktoren als Oxide gefällt. Der bei der Rückspülung anfallende Schlamm wird einem Sedimentationsbecken zugeführt.

Im Vorhaben wurde Wasserwerksschlamm aus dem Wasserwerk Donauwörth eingesetzt. Für Labor- und Technikumsversuche wurde eine Schlammprobe (Feststoffanteil ca. 50 g/kg) von etwa 1.000 L entnommen. Nach Sedimentation wurde der Überstand mit einer Schlauchpumpe abgezogen, das Schlammkonzentrat in eine mit Kunststoff ausgekleidete Edelstahlwanne abgelassen und über einen Zeitraum von mehreren Wochen bei ca. 20 °C luftgetrocknet. Das Trockenprodukt wurde mittels Backenbrecher zerkleinert. Einen Überblick über die Aufbereitung des WWS gibt Abbildung 4. Die im Wasserwerksschlamm enthaltenen Eisenoxide sind ein wirksames Sorptionsmittel für kationische und anionische Metalle/Metalloide [30].

Die Immobilisierung wird durch die hohe spezifische Oberfläche begünstigt. Diese beträgt im Mittel 250 m<sup>2</sup>/g. Die rotbraune Färbung sowie die Tatsache, dass bei der Enteisung das zweiwertige Eisen in kürzester Zeit oxidiert, weisen auf die Dominanz von Ferrihydrit im Wasserwerksschlamm hin [31]. Der Gehalt amorpher/kristalliner Eisen(hydr)oxide wurde mittels Oxalat- [26] bzw. DCB-Extrakt [25] zu 249 g/kg und 118 g/kg bestimmt.

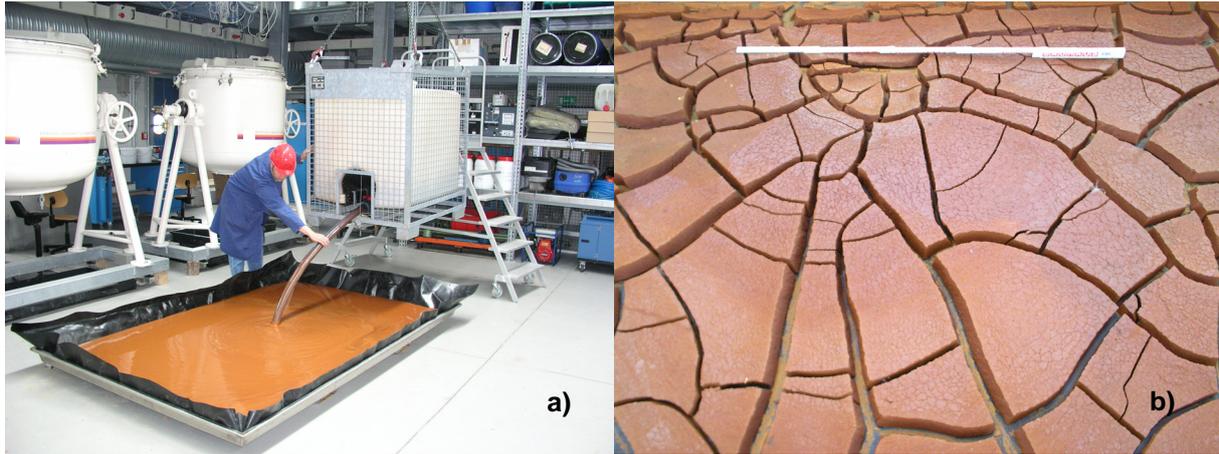


Abb. 4: Aufbereitung Wasserwerksschlamm; Ablassen Schlammkonzentrat (a), luftgetrocknetes Produkt (b).

**Eisen(II)sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )** wird technisch durch das Lösen von Eisenabfällen in Schwefelsäure, durch die Oxidation von teilweise geröstetem Pyrit an der Luft oder als Nebenprodukt bei der Fällung von Zementkupfer aus Kupfersulfatlösungen gewonnen [32]. In wässriger Lösung und in Gegenwart von Luftsauerstoff oxidiert Eisen(II) leicht zu Eisen(III)hydroxid. Zur Stabilisierung trägt die reduzierende Wirkung des zweiwertigen Eisens (z. B. Chromatreduktion zur Verringerung von Toxizität und Mobilität) bzw. die Mitfällung bzw. Sorption von Kontaminanten an den neu entstehenden Eisen(III)hydroxiden bei.

**Zeolith** ist ein natürlich vorkommendes oder synthetisches Mineral (z. B. aus Abfallprodukten wie Flugaschen [33]). Das Aluminiumsilikat weist eine dreidimensionale Gitterstruktur – verbunden durch Röhren und Poren – auf. Die potenzielle Kationenaustauschkapazität von Zeolithen ist direkt von der permanenten, negativen Ladung abhängig. Natürlich vorkommende Zeolithe haben sehr unterschiedliche Adsorptions- und Ionenaustauscherfähigkeiten. Der für die Untersuchungen verwendete natürliche Zeolith (Fa. Hauri Mineralstoffwerke, Bötzingen) wird durch Aufmahlen von Phonolith (Vulkangestein) gewonnen. Hauptbestandteile sind neben Zeolith Alkalifeldspat, Ägirinaugit und Wollastonit.

**Nano-Eisen** wird u. a. von der Fa. TODA KOGYO Corp., Japan, hergestellt und in Europa durch die Fa. ALSTOM Power Environmental Consult GmbH, Stuttgart, vertrieben. Es handelt sich um eine oberflächenstabilisierte Eisensuspension, die nach Herstellerangaben 20 Mass.-% Feststoff enthält. Dieser besteht aus stabilisierten Partikeln (mittlerer Teilchendurchmesser 60 nm bis 70 nm [34, 35]) mit einem Kern aus elementarem Eisen und einem oxidischen Überzug. Im Boden reagiert Nano-Eisen zu Eisen(II) unter gleichzeitiger pH-Erhöhung [35, 36]. Das entstandene  $\text{Fe}^{2+}$  ist ein Reduktionspartner für organische und anorganische Schadstoffe [34] und erhöht nach Oxidation zum Eisen(III)hydroxid die Sorptionskapazität des Bodens.

**Triple-Superphosphat {TSP:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ }** ist ein handelsüblicher Phosphatdünger. Die immobilisierende Wirkung von primärem Phosphat beruht auf der Fällung von schwerlöslichen Schwermetallphosphaten [14, 15, 37, 38]. Für die Untersuchungen wurde TSP in Laborqualität (zur Analyse) verwendet.

**Diammoniumphosphat {DAP:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ }** ist ebenfalls ein gängiger Phosphatdünger, der jedoch im Unterschied zur versauernden Wirkung des TSP zu einer pH-Wert-Erhöhung in der Bodenlösung führt. Zur Minimierung von pH-Effekten durch die Additivdosierung wurde in den Immobilisierungsexperimenten eine Mischung aus TSP und DAP eingesetzt. Das verwendete DAP hatte ebenfalls Laborqualität (zur Analyse).

**Apatite II™**, ein biogener Apatit  $\{Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2, x < 1\}$ , wird im Zusammenhang mit der Stabilisierung von Metallen durch Phosphat (Phosphate Induced Metal Stabilisation: PIMS) kommerziell angeboten. Dabei handelt es sich um ein in den USA patentiertes Verfahren (U.S. Patent # 6,217,775 [39]), für das die Fa. Slater Limited, UK, bis Ende 2005 europäischer Lizenznehmer war [40, 41]. Die Herstellung von Apatite II erfolgt aus Fischknochen [42]. Die Immobilisierung von Schwermetallen mittels Apatite II beruht auf Fällungs- und Sorptionsprozessen, die durch die mikroporöse Struktur des Additivs begünstigt werden [43].

**Fe-Apatite II™** wurde von der Fa. Slater Limited, UK, speziell für die Behandlung von kationisch/anionischen Mischkontaminationen entwickelt. Die Reaktivität beruht neben der Freisetzung von Phosphat auf der Wirkung des zugegebenen elementaren Eisens (Stahlschrot). Ziel ist dessen Oxidation zu dreiwertigen Eisen(hydr)oxiden (Rostbildung), um Schadstoffe mitzufällen bzw. die Sorptionskapazität zu erhöhen.

**TRAPPS™** ist ebenfalls ein Produkt der Fa. Slater Limited, UK, mit spezieller Wirksamkeit bei der Bleiimmobilisierung. Es handelt sich um ein Granulat auf apatitähnlicher Ausgangsbasis. Neben Blei können auch andere Schwermetalle wie z. B. Arsen, Antimon und Cadmium durch dessen Wirkung in schwerlösliche Spezies überführt werden [41].

**Daramend®** ist ein von der Fa. Adventus Americas Inc., USA, angebotenes Verfahren auf Basis variabler Produktformulierungen, die basierend auf der Freisetzung von Kohlenstoff und reduzierten Metallen (z. B. nullwertiges Eisen, Aluminium oder Zink) zu einer reduktiven Metallimmobilisierung in Sulfidform führen [44]. Eigene Untersuchungen des Additivs ergaben Schwefelgehalte (Sulfidquelle) von 80 g/kg. Organischer Kohlenstoff ist mit 11,8 % enthalten. Bei der Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde Langbeinit  $\{K_2Mg_2(SO_4)_3\}$  als massenmäßig dominantes Mineral und Schwefelquelle festgestellt.

**GEODUR** bietet als Dienstleister aus einer Hand die Aufbereitung und Behandlung von Abfällen an. Die Unternehmensgruppe (Geodur CIS AG / Geodur International AG / Geodur Services AG, Zug, CH) ist als Komplettanbieter von Lösungen auf dem Gebiet der Wiederverwertung von Reststoffen tätig. Das im Vorhaben untersuchte Verfahren basiert auf einer sulfidischen Metallfixierung unter alkalischen Bedingungen. Die Behandlungsrezeptur wurde auf Basis einer geochemischen Datenbank unter Einbeziehung umfangreicher Materialuntersuchungen inkl. des makroelementaren Stoffbestands entwickelt und umgesetzt.

**Bragimo** bezeichnet ein patentiertes Verfahren zur biotechnologischen Immobilisierung von Schadstoffen [45]. Dabei werden durch die gezielte Zugabe von Hefepilzen, elementarem Schwefel und organischem Kohlenstoff Milieubedingungen geschaffen, die die Bildung von Schwefelwasserstoff durch anaerobe Mikroorganismen begünstigen. Das mit dem Schwefelwasserstoff im Gleichgewicht stehende Sulfidanion dient als Fällungs- bzw. Reduktionsmittel. Die Hefen beschleunigen durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber Bodenschadstoffen die Einstellung reduzierender Bedingungen [46] und sind in der Lage, elementaren Schwefel zu reduzieren (Schwefelatmung [47]).

Um eine eventuelle additivbürtige Schwermetallbelastung der Bodenlösung (Sekundärkontamination) in den Stabilisierungsexperimenten zu quantifizieren und mögliche Veränderungen der hydrochemischen Leitparameter einschätzen zu können, wurden Eluate der Zuschlagstoffe ohne Bodenmaterial gem. DIN 38414 Teil 4 [48] hergestellt und untersucht. Da die Nano-Eisen-Suspension ohne Zusatz von Bodenmaterial nicht filtrierbar war, wurden ausschließlich die hydrochemischen Leitparameter (im Überstand) bestimmt. Die Additive des Geodur-Verfahrens waren nicht verfügbar. Für die Bragimo-Variante war eine S4-Elution nicht zielführend, da sich die Reaktion erst im Kontakt mit Bodenmaterial und bei Verweilzeiten > 24 h einstellt.

Tab. 2: Charakterisierung der eingesetzten Additive anhand von Metallkonzentrationen und hydrochemischen Leitparametern im Eluat.

Parameter	Einheit	WWS	Eisensulfat	Zeolith	Nano-Eisen	DAP
As		< 10	< 10	33,2		< 10
Cd		< 1	< 1	< 1		< 1
Cr		< 25	< 25	< 25		< 25
Cu	µg/L	5,3	8,4	6,2	n. b.	5,5
Ni		< 10	101	< 10		< 10
Pb		< 2,5	14,9	6,9		< 2,5
Sb		< 0,5	0,3	2,9		9,4
Zn		< 25	36,8	< 25		< 25
pH	–	7,4	3,3	10,7	9,0	8,0
LF	mS/cm	0,3	6,8	0,6	1,4	11,95
E <sub>H</sub>	mV	139	295	102	58	299
Parameter	Einheit	TSP	Apatite II™	Fe-Apatite II™	TRAPPS™	Daramend®
As		< 10	< 1	12,8	1,1	16,7
Cd		1,3	< 0,1	< 0,5	0,3	0,7
Cr		< 25	< 10	< 50	< 10	50,2
Cu	µg/L	23,2	19,7	69,7	< 1	59,7
Ni		< 10	< 2	45,3	11,7	393
Pb		10,5	< 2	9,7	24,5	35,9
Sb		48,4	22,3	< 2,5	< 0,5	5,7
Zn		86,8	< 0,5	< 25	9,4	270
pH	–	2,6	7,3	9,2	6,6	5,9
LF	mS/cm	22,6	0,89	9,65	1,8	34,6
E <sub>H</sub>	mV	354	126	84	198	-208

Die Zuschlagstoffe weisen i. d. R. geringe Eluatkonzentrationen an umweltrelevanten Metallen auf (vgl. Tab. 2). Bei Eisensulfat ist Ni (100 µg/L), bei Fe-Apatite II Cu (70 µg/L) und bei TSP Sb und Zn (48 µg/L bzw. 87 µg/L) geringfügig erhöht. Auffällig sind hingegen die Ni- und Zn-Konzentrationen im Eluat des für das Daramend-Verfahren eingesetzten Additivs (390 µg/L bzw. 270 µg/L). Additive, die als lösliche Salze eingesetzt werden, zeigen die zu erwartenden hohen Leitfähigkeiten, wogegen Sorbentien bzw. schwerlösliche Zuschlagstoffe nur in geringem Umfang mobile Ladungsträger freisetzen. Ausnahme bildet Fe-Apatite II mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 9,7 mS/cm. Hinsichtlich der Redoxpotenziale fällt das reduktiv wirkende Daramend mit Werten von < –200 mV auf. Zuschlagstoffe, die elementares Eisen beinhalten (Nano-Eisen, Fe-Apatite II), sind durch schwach reduzierende (60 mV bis 80 mV), alle weiteren Zuschlagstoffe durch schwach bis mäßig oxidierende Redoxpotenziale im Eluat gekennzeichnet.

### 4.3 Bodenbehandlung

Die Versuchsansätze umfassten diverse Behandlungsvarianten sowie jeweils eine Kontrolle mit unbehandeltem Bodenmaterial. Die Additivzugabe erfolgte i. d. R. als Feststoff. Die gewünschte Konzentration (einstelliger Prozent- bis Promillebereich) wurde durch Einwaage in Höhe der Endkonzentration bez. auf die Masse des trockenen Bodens eingestellt.

### 4.3.1 Laboruntersuchungen

Für die Laboruntersuchungen kam die durch Siebung erhaltene und luftgetrocknete Feinerdefraktion der Böden zum Einsatz; das Überkorn (Partikeldurchmesser  $d_p \geq 2$  mm) wurde verworfen. Die Additive wurden i. d. R. von Hand mittels eines Spatels untergemischt; die Homogenität der Additivverteilung wurde visuell kontrolliert.

Für zwei Immobilisierungsvarianten waren verfahrensbedingt abweichende Beaufschlagungstechniken erforderlich.

Die Behandlung nach dem Geodur-Verfahren erfolgte in einem Labor-Mischer (Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG, Hardheim). Neben den Additiven wurde Wasser zugesetzt. Das resultierende „erdfeuchte“ Produkt wies infolge der Granulierung ein Maximum der Partikelgrößenverteilung bei  $> 2$  mm auf. Für die experimentellen Untersuchungen wurde die Kornfraktion mit  $d_p \geq 4$  mm abgetrennt. Der Anteil des Überkorns betrug rd. 8 Mass.-%.

Bei der Nano-Eisen-Behandlung erfolgte die Additivzugabe als Suspension. Nach den Empfehlungen des Anbieters wurde sie aus dem Konzentrat durch Verdünnung mit entgastem Reinstwasser hergestellt. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu erzielen, erfolgte die Beaufschlagung „trocken in nass“ direkt in den für die Säulenexperimente verwendeten PMMA (Plexiglas)-Zylindern. In diese wurde zentral ein Rohr (Höhe 30 cm,  $\varnothing$  6 cm) eingebracht und mittels Feststofftrichter mit dem Bodenmaterial befüllt. Frisch aufgeschüttelte Nano-Eisensuspension wurde in den Ringspalt eingefüllt und das Innenrohr herausgezogen, wobei sich der austretende Boden mit der Suspension sättigte. Die Prozedur wurde lagenweise wiederholt, bis die gewünschte Festbetthöhe erreicht war. Die Beaufschlagung zeigt Abbildung 5.

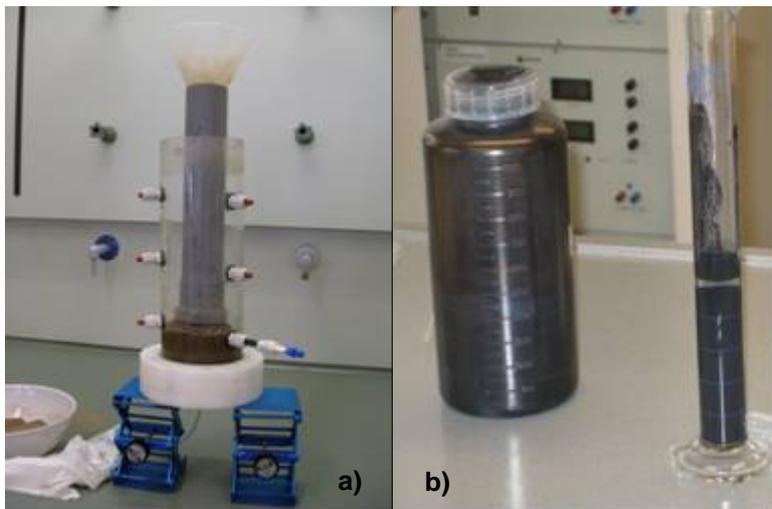


Abb. 5: Anordnung (a) zur „Trocken in Nass“-Beaufschlagung des Bodens mit einer Nano-Eisensuspension (b).

### 4.3.2 Technikumsuntersuchungen

Die Technikumsuntersuchungen wurden mit Originalmaterial ohne Abtrennung von Korngrößenfraktionen durchgeführt. Infolge des im Boden enthaltenen Grob- bzw. Bauschutts betrug der maximale Partikeldurchmesser ca. 250 mm. Die Behandlung fokussierte Verfahrensvarianten, die sich bei den Untersuchungen im Labormaßstab als Erfolg versprechend erwiesen hatten.

Die Höhe der Additivbeaufschlagung richtete sich nach den im Labormaßstab erprobten Rezepturen. Bei den Experimenten Galvanik {mit/ohne Eisen(II)sulfat} und Pigmentproduktion (mit/ohne Wasserwerksschlamm) erfolgte die Homogenisierung sowie der Additiveintrag mittels Betonmischfahrzeug. Zur Homogenisierung wurde der mittels Hallenkranaage gewogene Boden in Big-Bags in den Einfülltrichter aufgegeben und für eine Dauer von ca. 15 min gemischt. Durch Umkehren der Trommeldrehrichtung erfolgte der Wiederaustrag in Big-Bags.

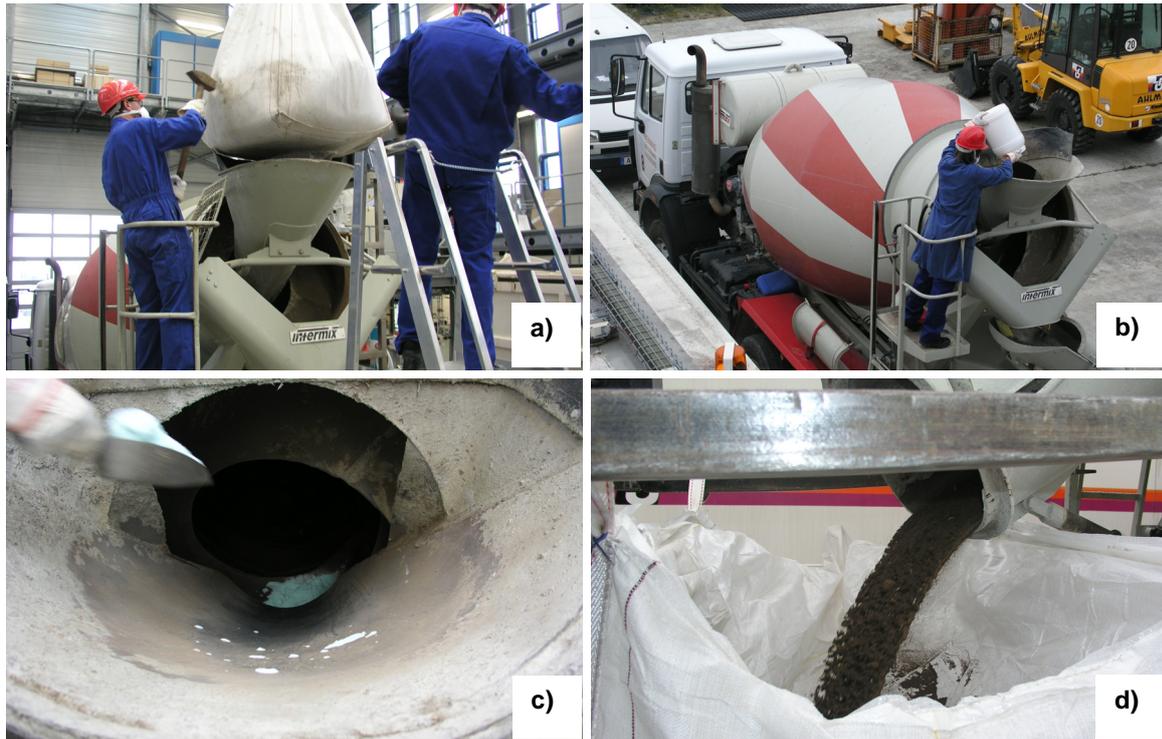


Abb. 6: Fallstudie Galvanik, Bodenbehandlung mit Eisen(II)sulfat (Technikumsmaßstab); Befüllen des Betonmischfahrzeugs mit dem zu behandelnden Boden (a), Zugabe des Additivs (b), Blick in den Aufgabetrichter (c) und Austrag des behandelten Bodens zur Lagerung in Big-Bags (d).



Abb. 7: Fallstudie Pigmentproduktion II, Bodenbehandlung nach dem Geodur-Verfahren (Technikumsmaßstab); Radlader (a) mit Mischschaufel (b), Beaufschlagung des Bodens mit in Wasser gelöstem Additiv (c), Produktaustrag (d).

Für die zu behandelnden Böden wurde die Drehrichtung nach der Homogenisierung solange reuert, bis der Boden unterhalb des Eintragsbereichs zu liegen kam. Danach wurde das eingewogene Additiv zugegeben und der beaufschlagte Boden erneut homogenisiert. Einen Überblick über die Bodenbehandlung mittels Betonmischfahrzeug gibt Abbildung 6.

Die Behandlung nach dem Geodur-Verfahren erfolgte durch den Verfahrensanbieter in Gegenwart des BayLfU. Die Beaufschlagung geschah chargenweise mittels Mischschaufel (Fa. Michaelis Maschinenbau GmbH, Grasberg). Zur Dosierung wurde eine Brückenwaage verwendet. Das Granulat wurde luftgetrocknet und bis zur Verwendung im Experiment in Edelstahlwannen gelagert. Die Bodenbehandlung zeigt Abbildung 7.

Um zu prüfen, ob mit den genannten Mischungstechniken eine ausreichende Homogenität der Additivbeaufschlagung erzielt wurde, und um die Wiederfindung der eingesetzten Additive zu bestimmen (Qualitätssicherung), wurden die behandelten Böden in bis zu 10facher Wiederholung beprobt und auf additivbürtige Leitparameter untersucht. Bei der Wasserwerksschlammbehandlung erfolgte die Bestimmung des Eisengehalts, bei der Behandlung nach dem Geodur-Verfahren und mit Eisen(II)sulfat der Schwefelgehalt quantifiziert.

#### 4.4 Untersuchungsmethoden, Auswerteverfahren

Die experimentelle Vorgehensweise bei der Erprobung und Bewertung von Verfahren zur chemischen Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in Böden gibt Abbildung 8 wieder.

Anhand von Additiv- und Bodeneigenschaften wurden geeignete Behandlungsrezepturen abgeleitet. Dabei wurde der Stand des Wissens sowie etwaige Empfehlungen von Anbietern kommerzieller Behandlungsrezepturen berücksichtigt und in (Batch-)Versuchen umgesetzt. Neben der prinzipiellen Eignung lassen sich in diesem Stadium bereits mögliche dosierungsabhängige Nebeneffekte der Behandlung abschätzen.

Diese Erkenntnisse flossen in das Design der Säulenversuche im Labormaßstab ein. Ziel dabei war es, unter möglichst naturnahen Bedingungen (Boden/Lösung-Verhältnis, Lagerungsdichte etc.) Eluat- sowie zu Versuchsende Feststoffproben zu gewinnen. Die Auslaugkurven wurden gem. LfU-LfW-Informationsblatt ‚Elutionsverfahren im Rahmen der Prüfung von immobilisiertem Bodenmaterial‘ [49] hinsichtlich des Wirkungsgrads bzw. des Elutionszielwerts ausgewertet.

Zudem wurden Teilproben des Eluats für vergleichende Toxizitätsuntersuchungen anhand des Wasserlinsentests herangezogen. An Feststoffproben aus den Säulenexperimenten erfolgten sequenzielle Extraktionen zur Kennzeichnung der Schadstoffbindungsform. Damit kann festgestellt werden, ob die Additivzugabe die Schadstoffe in auslaugresistentere Verbindungen überführt. Deren Langzeitbeständigkeit wurde entsprechend den Anforderungen der DepVerwV anhand von  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elutionen geprüft.

Ausgehend von den Ergebnissen der Laboruntersuchungen erfolgte eine Übertragung ausgewählter Behandlungsvarianten auf Säulenversuche im Technikumsmaßstab. Dabei standen die Handhabbarkeit der Beaufschlagung (Homogenität der Durchmischung, technische Erfordernisse) sowie mögliche Skaleneffekte bei der Bodenbehandlung im Realmaßstab im Fokus.

##### 4.4.1 Gesamtgehalte und Eluatkonzentrationen

Ausgangspunkt der Behandlungskonzepte für Bodenmaterialien bildeten der Gesamtgehalt und die Eluatkonzentration der Schadstoffe. Dazu wurden Extrakte mit Königswasser [50] und S4-Eluate gem. [48] hergestellt. Die Charakterisierung umfasste neben den Schadstoffen auch Makroelemente (z. B. Calcium, Natrium, Eisen). Diese Bestandteile wichtiger Bodenminerale können einerseits die Schadstoffverfügbarkeit, andererseits die Reaktion mit Immobilisierungsagencien kontrollieren.

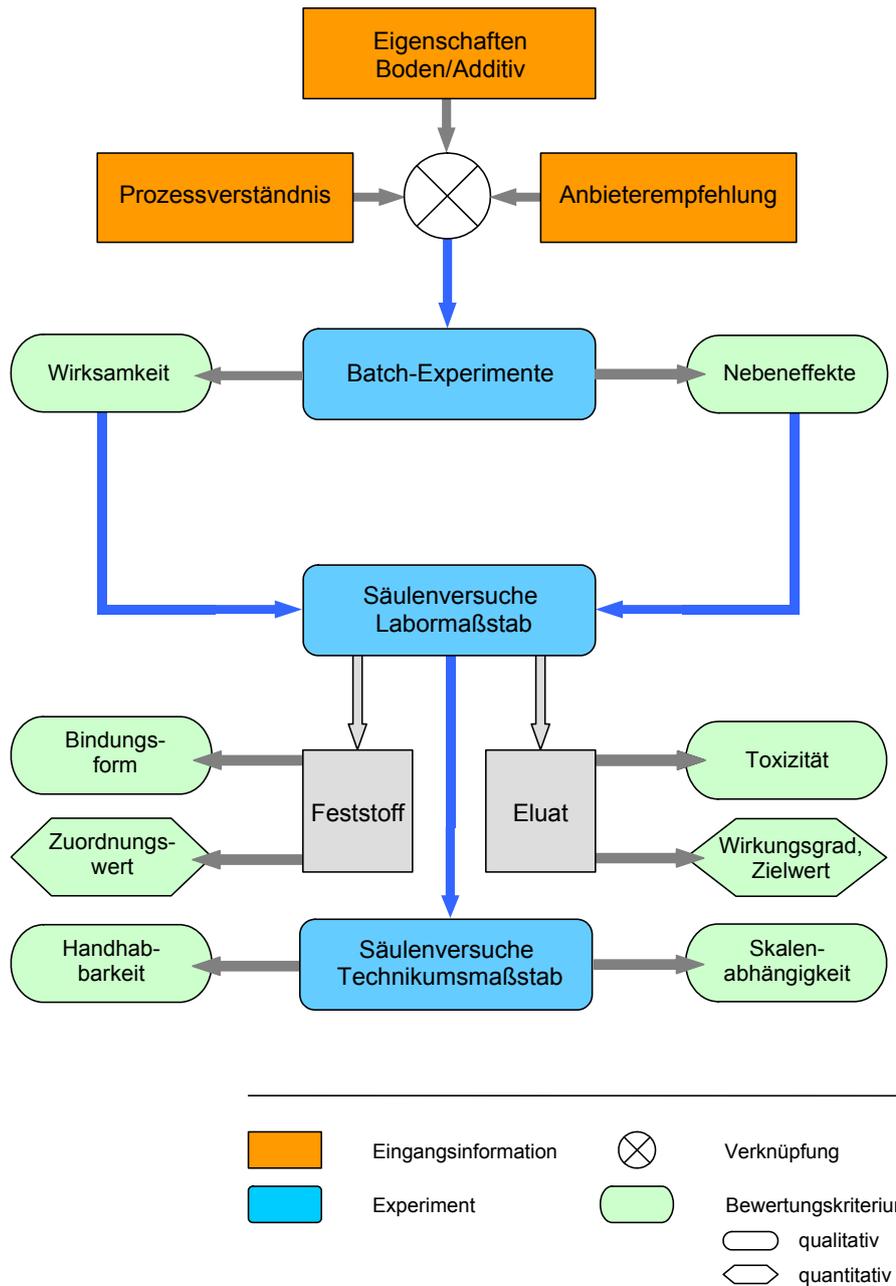


Abb. 8: Fließschema Untersuchungsprogramm.

#### 4.4.2 Batch-Experimente zur Additivwirksamkeit

Ausgehend von Empfehlungen der Verfahrensanbieter und vom Wissensstand zum Verhalten von anorganischen Schadstoffen in Böden wurden die Additive auf ihre Eignung für die konkrete Boden/Schadstoff-Kombination geprüft. Dazu wurden Batch-Experimente in Anlehnung an DIN DEV S4 durchgeführt, wobei den Ansätzen die Zuschlagstoffe in variiert Dosierung zugegeben wurden. Die qualitative bzw. dosisabhängige Auswertung erfolgte in Relation zum Elutionsverhalten einer unbehandelten Kontrolle (S4-Eluat ohne Zuschlagstoffe).

#### 4.4.3 Säulenversuche

Im Mittelpunkt des Vorhabens standen Säulenversuche, bei denen die zeitliche Entwicklung der Poren- und Sickerwasserzusammensetzung untersucht wurde. Die Versuchsansätze umfassten diverse Behandlungsvarianten im Vergleich zu einer unbehandelten Kontrolle des jeweiligen Bodenmaterials.

In der Feststoffschüttung reagierten die Schadstoffe nach Wasserzutritt mit den Additiven. Der Effluent wurde beprobt und analysiert. Dieser entspricht der Schadstoffkonzentration im Sickerwasser am Ort der Probenahme (Szenario Sicherung von Bodenkontaminationen). In Abbildung 9 sind die Versuchsstände wiedergegeben. Dem Design (Aufbau, Instrumentierung, Versuchsdauer, Randbedingungen) der Experimente lagen folgende Überlegungen zugrunde:

#### Quantifizierung des mittelfristigen Auslaugverhaltens

Als mittelfristiger Zeithorizont wurden fünf (Labor) bzw. zehn Jahre (Technikum) angesetzt. Um diesen Zeitraum experimentell abzubilden, wurde das Beregnungsvolumen so gewählt, dass der Volumenfluss über die Querschnittsfläche der kumulierten Niederschlagshöhe des Simulationszeitraums entspricht (Region Augsburg: Jahresniederschlagshöhe 700 mm). Daraus resultiert ein Beregnungsvolumen von ca. 23 L (Labor) bzw. 7.000 L (Technikum).

#### Vergleichbarkeit mit etablierten Elutionsverfahren, insbes. DIN DEV S4

Eine wesentliche Einflussgröße bei der Auslaugung von Feststoffen ist das Feststoff/Flüssigkeit-Verhältnis. Bei der Elution gem. DIN DEV S4 beträgt es 1:10, in einem durchströmten Festbett 3:1 bis 4:1. Um die Auslaugkurven der Labor-Säulenversuche im Sinne des Boden/Lösung-Verhältnisses von S4-Eluaten interpretieren zu können, wurden unter Berücksichtigung des kumulativen Beregnungsvolumens (s. o.) Bodenmassen von durchschnittlich 2,3 kg eingesetzt.

#### Erfassung von Verweilzeitabhängigkeiten

Bei zeitabhängigen Mobilisierungs-/Immobilisierungsvorgängen kann der Zeitraffereffekt experimenteller Untersuchungen zu Unter- bzw. Überbefunden im Sickerwasser führen. Um festzustellen, inwieweit dies bei den untersuchten Verfahren eine Rolle spielt, wurde die Sickerwasserverweilzeit gezielt variiert. Dazu dienten Flussunterbrechungen, die im Vergleich zu den Beregnungsphasen zu einer Verweilzeitzunahme um den Faktor 20 führten. Während der Flussunterbrechungen wurde die Konzentrationsentwicklung im Porenwasser anhand von Saugkerzenproben verfolgt.

#### Berücksichtigung variabler Wassersättigung

Unter natürlichen Bedingungen ist der Wasserhaushalt und damit das Redoxpotenzial des Bodens diversen Schwankungen unterworfen. Diese wurden bei den Säulenversuchen durch Perioden der Wassersättigung und -teilsättigung berücksichtigt. Bei Wassersättigung (Versuchsbeginn) erfolgte die Gleichgewichtseinstellung, bei -teilsättigung erfolgten die Beregnungsphasen und die Flussunterbrechung.

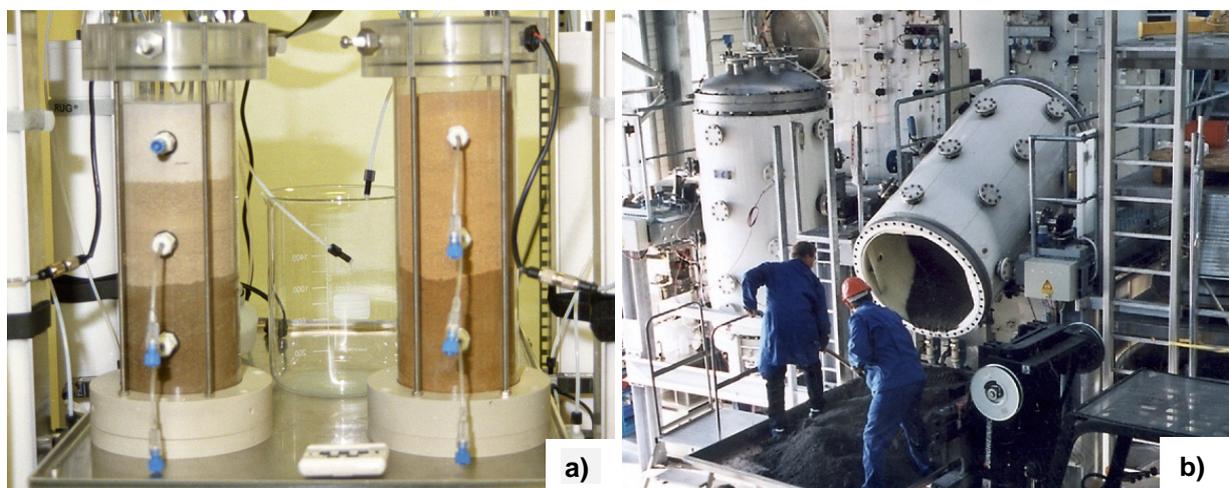


Abb. 9: Bodensäulen für Auslaugversuche im Labor- (a) und Technikumsmaßstab (b).

## Skalierbarkeit

Die Beurteilung von im Vollmaßstab Erfolg versprechenden Immobilisierungsverfahren erfordert ein Scale-up. Dazu wurden für ausgewählte Versuchsansätze Säulenversuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Die Vergleichbarkeit der Anordnungen sollte anhand ähnlicher Infiltrationsraten (Quotient Volumenfluss/Querschnittsfläche) sichergestellt werden. Unter Berücksichtigung der installierten Pumpenleistung sowie der Wasserleitfähigkeit des Bodens resultierten Volumenflüsse von 1,5 mL/min (Labor-) bzw. 330 mL/min (Technikum).

### 4.4.4 pH<sub>stat</sub>-Elution

Im Unterschied zum Säulenexperiment bildet die pH<sub>stat</sub>-Elution das Auslaugverhalten unter „worst case“-Bedingungen durch die Zugabe von Säure (1 N HNO<sub>3</sub>) bzw. Lauge (1 N NaOH) ab. Durch automatische Titration müssen pH-Werte von 4 bzw. 11 innerhalb von 30 min erreicht und über 24 h konstant gehalten werden. Oberflächenreaktionen bzw. die Auflösung von Bodenbestandteilen setzen den mit den entsprechenden Festphasen assoziierten Schadstoffanteil frei. Die Auslaugbedingungen entsprechen den Szenarien ‚Bodenversauerung durch sauren Niederschlag‘ bzw. ‚Beeinflussung durch alkalische Sickerwässer‘. Für die saure Elution kann wie beim Säulenversuch eine Abschätzung bez. der simulierten Echtzeit getroffen werden. Dazu ist der Protoneneintrag während des Versuchs dem Säureeintrag infolge des natürlichen Niederschlags (pH 5,6) gegenüberzustellen. Für die untersuchten Böden und Stabilisate bewegt sich der Zeitraffereffekt des pH<sub>stat</sub>-Versuchs je nach Stoffbestand zwischen einigen 100 und 200.000 Jahren.

### 4.4.5 Bindungsformenanalyse

Zur Bestimmung der Schwermetall-Bindungsformen in den Originalböden sowie in den dotierten Varianten wurde eine sequenzielle Extraktion nach Zeien [12] durchgeführt. Ziel war es festzustellen, inwieweit durch die Bodenbehandlung ein Schadstofftransfer in stabilere Bindungsformen erfolgt. Das Verfahren unterscheidet zwischen den Fraktionen „mobil“, „austauschbar“, „okkludiert in Mn-Oxiden“, „organisch gebunden“, „okkludiert in amorphen Fe-Oxiden“, „okkludiert in kristallinen Fe-Oxiden“ und „residual gebunden“. Diese entsprechen den mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln freisetzbaren Schadstoffanteilen. Die Extraktion des Bodenmaterials (vorschriftsgemäße Einwaage 2 g) erfolgte in sieben Schritten mit zunehmend „aggressiveren“ Reagenzien (s. Tab. 3). Die Qualitätssicherung beinhaltete eine Blindwertkorrektur. In den letzten Extraktionsschritt (Königswasseraufschluss) wurde der zertifizierte Referenzboden (RTH 907, Fa. LGC Promochem, Teddington, UK) einbezogen.

Tab. 3: Extraktionsmittel der Bindungsformenanalyse nach Zeien und Brümmer [12].

Fraktion	Extraktionsmittel
mobil	1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
austauschbar	1 M NH <sub>4</sub> OAc
okkludiert in Mn-Oxiden	0,1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl + 1 M NH <sub>4</sub> OAc
organisch gebunden	0,025 M NH <sub>4</sub> -EDTA
okkludiert in Fe-Oxiden (I)	0,2 M NH <sub>4</sub> -Oxalat (pH 3,25)
okkludiert in Fe-Oxiden (II)	0,1 M Ascorbinsäure + 0,2 M NH <sub>4</sub> -Oxalat
residual	14,9 M HNO <sub>3</sub> + 9,5 M HCl

### 4.4.6 Wasserlinsentest

Biologische Testsysteme bilden im Unterschied zur chemischen Analytik die Wirkung eines Stoffes/Stoffgemisches integral ab. Bei der chemischen Immobilisierung liefern sie eine Aussage über die Toxizität des Eluats des Originalbodens im Vergleich zum Eluat des behandelten Bodens.

Wasserlinsen (*Lemna minor*) sind einkeimblättrige, frei auf der Wasseroberfläche schwimmende, hö-

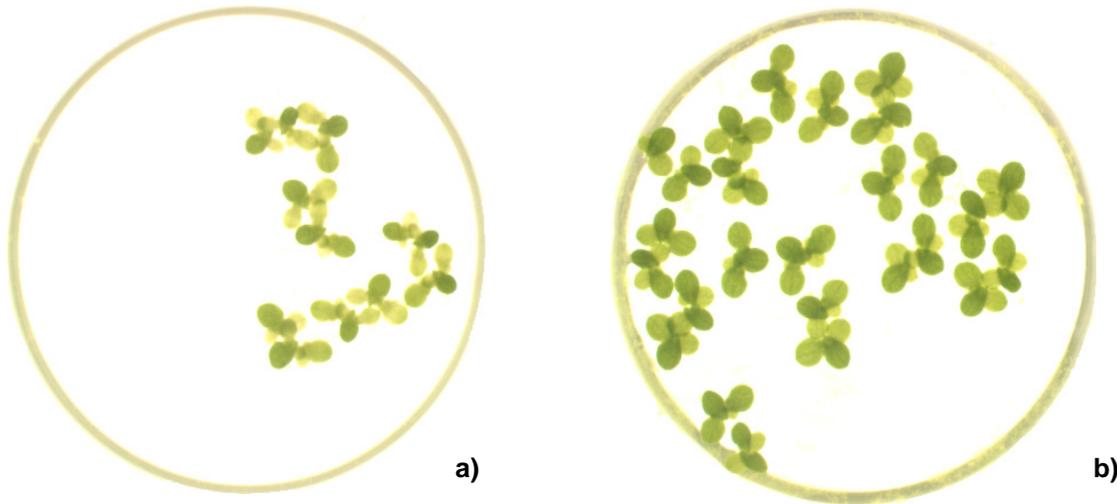


Abb. 10: Säuleneluate eines unbehandelten (a) und behandelten Bodens (b) im Wasserlinsen-Test nach 7 Tagen.

here Pflanzen, die eine hohe Sensitivität (Wachstumsstörung) gegenüber gelösten Schadstoffen zeigen [51, 52]. Der Test ermittelt die Dosis-Wirkungsbeziehung eines Testmediums, indem die Hemmung der Wachstumsrate im Vergleich zu einer Kontrolle bei verschiedenen Verdünnungsstufen beobachtet wird. Je niedriger die Konzentration des Testmediums ist, bei der eine Wachstumshemmung auftritt, desto höher ist der toxische Effekt auf die Wasserlinse (vgl. Abb. 10).

Für die Tests wurden Eluate aus den Säulenversuchen verwendet. Untersucht wurden fünf Verdünnungsstufen mit jeweils drei, für den Kontrollansatz (verdünntes Nährmedium ohne Eluatzugabe) sechs Wiederholungen. Während der Versuche waren die Testorganismen konstanten Bedingungen (Raumtemperatur, Lichtintensität zwischen 2.000 lx und 3.000 lx) ausgesetzt. Die Entwicklung der Wasserlinsenpopulationen wurde mittels digitaler Bildanalyse (Fa. Lemnatec, Würselen) ausgewertet. Mit dem Lemnatec BioStat Statistikprogramm wurden gemäß der ISO-Richtlinie [53] Effektkonzentrationen für eine 10–60 %ige Hemmung der Wachstumsrate berechnet.

#### 4.5 Bewertungskonzept für Immobilisierungsverfahren

Für eine szenarienbezogene Betrachtung der Immobilisierungsverfahren können aus den experimentellen Untersuchungen insbesondere die Auslaugkurven bzw. die  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluate herangezogen werden. Entsprechend den Empfehlungen des LfU-LfW-Informationsblatts ‚Bewertung des Auslaugverhaltens von immobilisiertem Bodenmaterial‘ [49] wurden die Parameter ‚Wirkungsgrad  $\eta$ ‘ und ‚Elutionszielwert  $\varepsilon$ ‘ ermittelt. Diese sind wie folgt definiert:

$$\eta = \frac{C_i^{\text{vor}} - C_i^{\text{nach}}}{C_i^{\text{vor}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

$C_i^{\text{vor}}$  Eluatkonzentration Substanz i vor Behandlung [ $\text{M/L}^3$ ]

$C_i^{\text{nach}}$  Eluatkonzentration Substanz i nach Behandlung [ $\text{M/L}^3$ ]

$$\varepsilon = \frac{C_i^{\text{nach}}}{C_i^{\text{Ziel}}} \quad (\text{Gl. 2})$$

$C_i^{\text{Ziel}}$  Eluat-Zielkonzentration Substanz i [ $\text{M/L}^3$ ]

Der Wirkungsgrad  $\eta$  kann Werte zwischen  $-\infty$  und  $+1$  annehmen. Positive Zahlenwerte für  $\eta$  kennzeichnen eine Netto-Immobilisierung, negative eine Netto-Mobilisierung durch die Behandlung. Damit quantifiziert der Wirkungsgrad gleichermaßen positive Effekte wie negative Begleiterscheinungen. Der Elutionszielwert  $\varepsilon$  kann Werte zwischen 0 und  $+\infty$  annehmen. Werte kleiner 1 kennzeichnen eine Unterschreitung der für das jeweilige Szenario gültigen Konzentration.

Während die Bewertungsgröße Wirkungsgrad ausschließlich auf Einzelstoffe anwendbar ist, sind bei den für alle relevanten Parameter einzuhaltenden Zielwerten Gesamtbetrachtungen erforderlich.

#### 4.5.1 Szenario Sicherung von Bodenkontaminationen

Zur Wirkungsgradberechnung gem. Gl. 1 wurden die Eluatkonzentrationen aus den Säulenversuchen (Labormaßstab) mit unbehandeltem ( $C_i^{\text{vor}}$ ) bzw. behandeltem ( $C_i^{\text{nach}}$ ) Boden verwendet. Um der Konzentrationsentwicklung über den Experimentverlauf Rechnung zu tragen (Auslaugkurven), wurden die ausgetragenen Schadstoffmassen berechnet und durch das Eluatvolumen dividiert. Aufgrund des Experimentdesigns entspricht dies näherungsweise dem Boden/Lösung-Verhältnis des S4-Eluats. In die Berechnung des Elutionszielwerts wurden für  $C_i^{\text{Ziel}}$  die Prüfwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung [6] einbezogen. Die ermittelten Elutionszielwerte entsprechen näherungsweise Situationen, in denen das behandelte Bodenkompartment bis zum Übergang gesättigte/ungesättigte Zone reicht bzw. oberhalb der gesättigten Zone endet.

#### 4.5.2 Szenario Deponieverwertung

Für eine Deponieverwertung muss das stabilisierte Bodenmaterial Eluatwerte einhalten, die von der Deponieklasse und der Verwertungssituation abhängen. Exemplarisch wurde eine Verwertung in bautechnisch erforderlichen Maßnahmen im Deponiekörper entsprechend DepVerwV [9, Abschn. 3.1, Tab. 1] unterstellt und getrennt für die Zuordnungswerte der Deponieklassen II und III geprüft (vgl. Tab. 4). Die entsprechenden Zuordnungswerte sind für stabilisierte Abfälle nach der Behandlung im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluat einzuhalten. Ist dies der Fall, gilt das Material unter den entsprechenden Verwertungsbedingungen als vollständig stabilisiert. Analog zum Szenario Sicherung von Bodenkontaminationen erfolgt die Bewertung anhand von Wirkungsgrad und Elutionszielwert. In die Berechnung des Wirkungsgrads gingen die Konzentrationen im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluat des unbehandelten ( $C_i^{\text{vor}}$ ) bzw. behandelten Bodens ( $C_i^{\text{nach}}$ ) ein. Für die Berechnung des Elutionszielwerts wurden die parameter- und deponieklassenbezogenen Zuordnungswerte sowie die Konzentrationen im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluat der behandelten Böden herangezogen.

Die Proben für die  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elution wurden nach Abschluss der Säulenexperimente gewonnen. Die Konzentrationen des  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluats wurden um die im Säulenversuch emittierte Fracht korrigiert.

Tab. 4: Prüf- [6] und Zuordnungswerte [54] für die Berechnung des Elutionszielwerts  $\varepsilon$ ; Werte in  $\mu\text{g/L}$ .

Element	Prüfwert	Zuordnungswert	
		DK II	DK III
As	10	200	2.500
Pb	25	1.000	5.000
Cu	50	5.000	10.000
Cr(VI)	8	100	500
Ni	50	1.000	4.000
Sb	10	70	500
Zn	500	5.000	20.000

## 5 Bewertungsergebnis

Die Bewertung bez. der Szenarien Sicherung sowie Deponieverwertung gibt einen Einblick in die mögliche Praxistauglichkeit der untersuchten Verfahren. Daher werden die Auswertungen anhand von Wirkungsgrad und Zielwert einer detaillierten Diskussion der experimentellen Befunde vorangestellt.

### 5.1 Sicherung von Bodenkontaminationen

Das Bewertungsergebnis für das Szenario Sicherung von Bodenkontaminationen gibt Tabelle 5 wieder. Diese fasst den Wirkungsgrad und die Elutionszielwerte sowie deren Ein-/Nichteinhaltung in einer Gesamtbetrachtung zusammen.

In Erweiterung von [49] wurden bei dieser Arbeit die Zielwerte als bedingt eingehalten gekennzeichnet, wenn nur für einen Schadstoff eine Überschreitung des jeweiligen Prüfwerts um maximal einen Faktor 2 vorlag und gleichzeitig entweder für keinen Schadstoff ein negativer Wirkungsgrad ermittelt wurde oder die Sickerwasseremission des jeweiligen Schadstoffs vorwiegend zu Beginn der Auslaugung erfolgte. Für Verfahren, die die Zielwerte bedingt einhalten, wäre in weiteren Untersuchungen die Additivdosierung ggf. anzupassen.

Tab. 5: Wirkungsgrad  $\eta$  der Immobilisierungsvarianten und Verfahrensbewertung anhand von Elutionszielwerten  $\varepsilon$  nach [49]; Basis: Prüfwerte gem. [6] und Materialverhalten bei Säulenelution.

Geschossfangsand I		$\eta$			$\varepsilon_{\text{Prüfwert}}$			erfüllt
		Cu	Pb	Sb	Cu	Pb	Sb	
Variante	WWS	0,77	0,90	0,89	0,78	3,66	19,4	–
	FeSO <sub>4</sub> /Z	–27,5	0,90	0,96	97,9	3,83	8,15	–
	DAP/TSP	–6,92	0,97	–2,61	27,2	0,97	665	–
Geschossfangsand II		$\eta$			$\varepsilon_{\text{Prüfwert}}$			erfüllt
		Cu	Pb	Sb	Cu	Pb	Sb	
Variante	WWS	0,61	0,99	0,93	0,19	0,02	1,33	(✓)
	TRAPPS™	0,45	0,99	0,51	0,26	0,02	9,62	–
	Apatite II™	–2,09	0,82	0,83	1,48	0,29	3,41	–
Galvanik		$\eta$			$\varepsilon_{\text{Prüfwert}}$			erfüllt
		Cr(VI)	Ni	Zn	Cr(VI)	Ni	Zn	
Variante	FeSO <sub>4</sub>	0,91	–1,82	–1,22	2,53	1,88	0,14	–
	Nano-Fe	0,88	–0,13	0,27	3,61	0,82	0,05	–
	Bragimo	0,97	–0,25	–1,13	0,84	0,86	0,14	✓
Pigmentproduktion I		$\eta$			$\varepsilon_{\text{Prüfwert}}$			erfüllt
		As	Cu	Pb	As	Cu	Pb	
Variante	WWS	0,99	0,53	0,00	2,62	0,24	0,10	–
	Fe-Apatite II™	0,93	0,21	–0,16	34,6	0,41	0,12	–
	Daramend™	0,74	–0,93	–1,76	127	0,99	0,28	–
	Geodur®	1,00	–6,29	–28,6	0,52	4,47	3,55	–
	Nano-Fe	0,67	–0,42	–0,25	163	0,75	0,13	–

✓, (✓), –: Elutionszielwert bei Gesamtbetrachtung der Leitkontaminanten erfüllt, bedingt bzw. nicht erfüllt

Bei der Fallstudie *Geschossfangsand I* wurden trotz hoher Wirkungsgrade bis 0,97 (Pb bei Behandlung mit DAP/TSP) durch keines der Additive die Elutionszielwerte erreicht. Zum Teil massive Überschreitungen (Varianten FeSO<sub>4</sub>/Zeolith bzw. DAP/TSP) korrespondieren mit negativen Wirkungsgraden für den jeweiligen Schadstoff, die auf eine additivinduzierte Mobilisierung hinweisen.

Lediglich die Variante WWS der Fallstudie *Geschossfangsand II* ergab eine (bedingte) Unterschreitung des Prüfwerts. Bei der Behandlung mit Apatite II wurde in geringem Umfang eine Kupfermobilisierung festgestellt ( $\eta = -2,09$ ).

Bei der Fallstudie *Galvanik* wurden durch sämtliche Additive für Cr(VI) hohe Wirkungsgrade erzielt. Die Nebenkontaminanten Ni und teilweise Zn wurden jedoch (insbesondere bei der FeSO<sub>4</sub>-Behandlung) additivbedingt mobilisiert. Der Prüfwert wurde lediglich bei der Bragimo-Variante für sämtliche betrachteten Parameter unterschritten.

Die Untersuchungen zur Fallstudie *Pigmentproduktion I* zeigen in zwei Fällen eine nahezu vollständige Festlegung des Hauptschadstoffs As (Wirkungsgrad: WWS 0,99, Geodur 1,00). Die Prüfwerte für den Ort der Beurteilung werden in einer Gesamtbetrachtung durch keines der Verfahren eingehalten.

## 5.2 Deponieverwertung

Das Bewertungsergebnis gibt Tabelle 6 wieder. Dargestellt sind Wirkungsgrad und Elutionszielwerte für die Einzelkomponenten sowie deren Ein-/Nichteinhaltung bei einer Gesamtbetrachtung. In Erweiterung von [49] wurden die Zielwerte als bedingt eingehalten gekennzeichnet, wenn nur für einen Schadstoff eine Überschreitung des Zuordnungswerts (DK II bzw. DK III) um maximal einen Faktor 2 vorlag und gleichzeitig für keinen Schadstoff ein negativer Wirkungsgrad ermittelt wurde. Entsprechende Verfahren besitzen Optimierungspotenzial, z. B. durch Anpassung der Additivdosierung.

Für die Fallstudie *Geschossfangsand I* wurden in sämtlichen Behandlungen z. T. negative Wirkungsgrade ermittelt. Dies deutet darauf hin, dass der Additiveinsatz in gewissem Umfang zu einer Labilisierung von Schadstoffbindungsformen im Boden führte, die sich bei der pH<sub>stat</sub>-Elution im Vergleich zum unbehandelten Boden in erhöhten worst case-Konzentrationen niederschlägt. Die Elutionszielwerte wurden in der Gesamtbetrachtung von keiner Behandlung eingehalten. Somit ist ein Einsatz des behandelten Bodens als Ersatzbaustoff nicht möglich.

Bei der Fallstudie *Geschossfangsand II* zeichnet sich WWS als einziges Additiv aus, mit dem durchwegs positive Wirkungsgrade erzielt wurden. Die Elutionszielwerte für eine Verwertung auf Deponien der Klasse II wurden von dieser Variante bedingt eingehalten. Die mit den Additiven TRAPPS und Apatite II behandelten Böden überschritten die Zielwerte DK II z. T. deutlich, wobei jedoch kein Zusammenhang zu negativen Wirkungsgraden der jeweiligen Komponenten besteht. Die Zielwerte für eine Verwertung auf Deponien der Klasse III wurden durch alle Additive eingehalten.

Wie bei den Säulenuaten wurden auch bei den pH<sub>stat</sub>-Untersuchungen der Fallstudie *Galvanik* für die Leitkontaminante Cr(VI) in allen Varianten positive Wirkungsgrade erzielt. Dies legt den Schluss nahe, dass die reduktive Chromatimmobilisierung auch unter ‚worst case‘-Bedingungen stabil ist. Der Elutionszielwert  $\varepsilon_{DK II}$  für Cr(VI) wurde durch die Behandlungen mit FeSO<sub>4</sub> und Nano-Fe nicht eingehalten. Dies gilt auch für die Gesamtbewertung dieser Behandlungen. Hinsichtlich Cr(VI) lieferte die Variante Bragimo eine deutliche Unterschreitung des Zielwerts  $\varepsilon_{DK II}$ .

Tab. 6: Wirkungsgrad  $\eta$  der Immobilisierungsvarianten und Verfahrensbewertung anhand von Elutionszielwerten  $\varepsilon$  (Zuordnungswerte DK II und DK III) nach [49]; Basis pH<sub>stat</sub>-Elution.

Geschoss- fangsand I	pH	$\eta$			$\varepsilon_{DK II}$			erfüllt	$\varepsilon_{DK III}$			erfüllt
		Cu	Pb	Sb	Cu	Pb	Sb		Cu	Pb	Sb	
Variante WWS FeSO <sub>4</sub> /Z DAP/TSP	4	-0,20	-0,05	0,92	1,70	153	2,36	-	0,85	30,7	0,33	-
		11	0,92	0,90	0,88	0,01	0,56		8,03	0,01	0,11	
	4	-0,19	0,98	0,79	1,69	2,28	6,03	-	0,84	0,46	0,84	-
		11	-5,56	0,96	0,77	0,87	0,22		14,8	0,43	0,04	
	4	0,01	-0,30	-1,90	1,40	190	83,7	-	0,70	38,0	11,7	-
		11	-0,98	0,93	-0,30	0,26	0,37		83,9	0,13	0,07	
Geschoss- fangsand II	pH	$\eta$			$\varepsilon_{DK II}$			erfüllt	$\varepsilon_{DK III}$			erfüllt
		Cu	Pb	Sb	Cu	Pb	Sb		Cu	Pb	Sb	
Variante WWS TRAPPS <sup>TM</sup> Apatite II <sup>TM</sup>	4	0,71	0,95	0,96	0,05	1,46	0,19	(✓)	0,02	0,29	0,03	✓
		11	0,60	0,77	0,81	0,01	0,05		0,79	0,00	0,01	
	4	-0,10	0,84	0,49	0,18	4,36	2,50	-	0,09	0,87	0,35	✓
		11	0,07	-0,84	0,47	0,02	0,42		2,15	0,01	0,08	
	4	0,67	0,95	0,60	0,05	1,25	1,95	-	0,03	0,25	0,27	✓
		11	-1,67	0,35	0,53	0,04	0,15		1,94	0,02	0,03	
Galvanik	pH	$\eta$			$\varepsilon_{DK II}$			erfüllt	$\varepsilon_{DK III}$			erfüllt
		Cr(VI)	Ni	Zn	Cr(VI)	Ni	Zn		Cr(VI)	Ni	Zn	
Variante FeSO <sub>4</sub> Nano-Fe Bragimo	4	0,90	0,26	0,20	0,20	1,10	0,30	-	0,04	0,27	0,08	✓
		11	0,62	-0,69	-0,62	1,57	0,12		0,02	0,31	0,03	
	4	0,89	0,20	0,03	0,23	1,18	0,36	-	0,05	0,29	0,09	✓
		11	0,62	0,10	0,28	1,56	0,06		0,01	0,31	0,02	
	4	0,97	-0,45	-0,20	0,06	2,15	0,45	-	0,01	0,54	0,11	✓
		11	0,98	-0,37	-0,46	0,08	0,10		0,02	0,02	0,02	
Pigment- produktion I	pH	$\eta$			$\varepsilon_{DK II}$			erfüllt	$\varepsilon_{DK III}$			erfüllt
		As	Cu	Pb	As	Cu	Pb		As	Cu	Pb	
Variante WWS Fe-Apatite II <sup>TM</sup> Daramend <sup>TM</sup> Geodur <sup>®</sup> Nano-Fe	4	1,00	0,66	-0,51	0,03	0,29	0,16	-	0,00	0,15	0,03	✓
		11	0,76	0,97	0,68	7,71	0,02		0,05	0,62	0,01	
	4	0,54	0,71	0,21	5,90	0,25	0,08	-	0,47	0,13	0,02	✓
		11	0,83	0,91	0,81	5,57	0,08		0,03	0,45	0,04	
	4	0,96	0,53	-0,41	0,56	0,41	0,15	-	0,05	0,20	0,03	✓
		11	0,65	0,60	0,50	11,3	0,37		0,08	0,91	0,18	
	4	0,94	0,97	-1,27	0,75	0,02	0,24	✓	0,06	0,01	0,05	✓
		11	0,98	0,98	-0,43	0,60	0,02		0,23	0,05	0,01	
	4	0,63	0,36	-0,89	4,80	0,55	0,20	-	0,38	0,28	0,04	-
		11	0,50	0,60	0,24	16,3	0,36		0,12	1,31	0,18	

✓, (✓), -: Elutionszielwert bei Betrachtung der Leitkontaminanten erfüllt, bedingt bzw. nicht erfüllt

Zusammen mit teils negativen Wirkungsgraden führen Überschreitungen für den Parameter Ni jedoch auch für diese Variante zu dem Ergebnis, dass eine Verwertung auf Deponien der Klasse II nicht zulässig wäre. Die Zielwerte für eine Verwertung auf Deponien der Klasse III werden durch alle Additive eingehalten.

Die Fallstudie *Pigmentproduktion I* zeigt für die Hauptkontaminanten As und Cu bei allen Varianten positive Wirkungsgrade; d. h., die Immobilisierung ist auch unter ‚worst case‘-Bedingungen wirksam. Trotzdem werden die Zielwerte für eine Verwertung auf Deponien der Klasse II für As um ein Vielfaches überschritten. In der Gesamtbetrachtung werden die Zielwerte nur für die Behandlung nach dem Geodur-Verfahren eingehalten. Die geforderten Zielwerte für Deponien der Klasse III werden durch alle Varianten mit Ausnahme der Nano-Eisen-Behandlung erfüllt.

### 5.3 Konsequenzen für die Praxis

Unter dem Blickwinkel der Altlastenbearbeitung ist die Immobilisierung anorganischer Schadstoffe sowohl als Maßnahme zur Deponieverwertung als auch zur Sicherung von Bodenkontaminationen wirtschaftlich interessant. Voraussetzung ist der Nachweis der Langzeitwirksamkeit (z. B. anhand experimenteller Untersuchungen, wie dem  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch, oder geeigneter Referenzprojekte). Darüber hinaus ist sicher zu stellen, dass die fachlichen Rahmenbedingungen im Vollzug der einschlägigen Gesetze erfüllt werden (Überwachung, Nachbesserung im Versagensfall, u. a. m.). Unter diesen Voraussetzungen ist mittels Immobilisierung im Einzelfall eine Sicherung von Bodenkontaminationen bzw. eine Ressourcen schonende Verwertung von ausgehobenem Material möglich.

Die Bewertung als Sicherungsmaßnahme belegt, dass lediglich ein Verfahren auf Basis der Ergebnisse im Labormaßstab in der Lage ist, die Schadstoffmobilität in den untersuchten Böden auf Werte unterhalb der zulässigen Konzentration am Ort der Beurteilung zu mindern. Ob dies auch für ein weiteres Verfahren gilt (bedingte Einhaltung der Prüfwerte), wäre im Rahmen weiterer Untersuchungen zu klären.

Die Verfahrensbewertung im Kontext der Deponieverwertung ergibt in der Zusammenschau der Untersuchungen ein relativ begrenztes Einsatzspektrum. Gefordert sind hier Verfahren, die eine Umwandlung eines gefährlichen in einen baustofflich verwertbaren, nicht gefährlichen Abfall gewährleisten. Dieses Ziel (Überschreitung der Zuordnungswerte für Deponien der Klasse II) wurde nur durch eines der untersuchten Verfahren sicher erreicht. Die Mehrzahl der Verfahren scheint unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten für eine Deponieverwertung der untersuchten Böden weniger geeignet zu sein. Dabei ist festzuhalten, dass die verfahrenstechnische Umsetzung der Immobilisierung (Additivbeaufschlagung mit geringem apparativem Aufwand, niedrige Dosierung) primär auf den Einsatzbereich Sicherung abzielte. Eine Verfahrensoptimierung im Hinblick auf eine Bodenbehandlung mittels stationärer Anlagen und spezifischer Mischeinrichtungen scheint in einigen Fällen möglich.

Hinsichtlich der angewandten Kriterien erweist sich die Zusammenschau von Wirkungsgrad und Elutionszielwert als geeignetes und vollzugstaugliches Instrumentarium. Diese ermöglichen es nicht nur, positive und negative Effekte sowie Begleiterscheinungen der Immobilisierung vergleichend zu quantifizieren, sondern auch Verfahrensansätze szenarienbezogenen zu bewerten und ggf. erforderliche Zusatzuntersuchungen abzuleiten.

## 6 Säulenversuche Labormaßstab

### 6.1 Versuchsdesign und -durchführung

Die Versuche im Labormaßstab erfolgten mit einer computergesteuerten Bodensäulenanlage (ipm-isc 01, Fa. emc-GmbH, Erfurt). Das Festbettvolumen betrug ca. 1,6 L. Die Plexiglassäulen wurden lagenweise mit den unbehandelten bzw. behandelten Bodenmaterialien gepackt und mit Hilfe eines Stempels manuell verdichtet. Als Auflager für das Festbett diente ein PE-Faservlies.

Durch seitliche Bohrungen wurde die Schüttung in drei Messebenen mit Miniatur-Saugkerzen aus Nylon (Macro Rhizon SMS, Fa. Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Giesbeek, NL) zur Gewinnung von Porenwasserproben unter gesättigten und ungesättigten Bedingungen instrumentiert (Abstand vom unteren Säulenrand: 5 cm, 13 cm und 21 cm). Ein wasserdichter Sitz wurde mittels PG-Verschraubungen sichergestellt. Bei ausgewählten Versuchen wurde zudem das Redoxpotenzial durch im Randbereich des Festbetts installierte Elektroden erfasst. Verwendet wurde eine Platin- vs. Silber/Silberchlorid-Messkette nach Mansfeldt [55]. Die Einbaupositionen – gemessen vom unteren Säulenrand – waren 6 cm und 22 cm (Pt-Elektroden) sowie 14 cm (gemeinsame Referenz-Elektrode). Die Redoxspannungen zwischen Platin- und Referenzelektrode wurden mit einer Micromec Logbox (Fa. TECHNETICS Datenlogger + Messtechnik GmbH, Freiburg) erfasst. Die gesamte Instrumentierung zeigt Abbildung 11 (links).

Zur selektiven Erfassung von Arsen(III) und (V) in der Fallstudie Pigmentproduktion wurde eine probenahmintegrierte Speziationmethode entwickelt [56]. Dabei durchströmt die Bodenlösung während der Saugkerzenprobenahme einen Anionentauscher (vgl. Abb. 11, rechts), der fünfwertiges Arsen quantitativ zurückhält, dreiwertiges jedoch nicht sorbiert. Mit dieser Methode werden Artefakte durch Speziesumwandlungen in der Zeit zwischen Probenahme und Analytik effizient unterbunden.

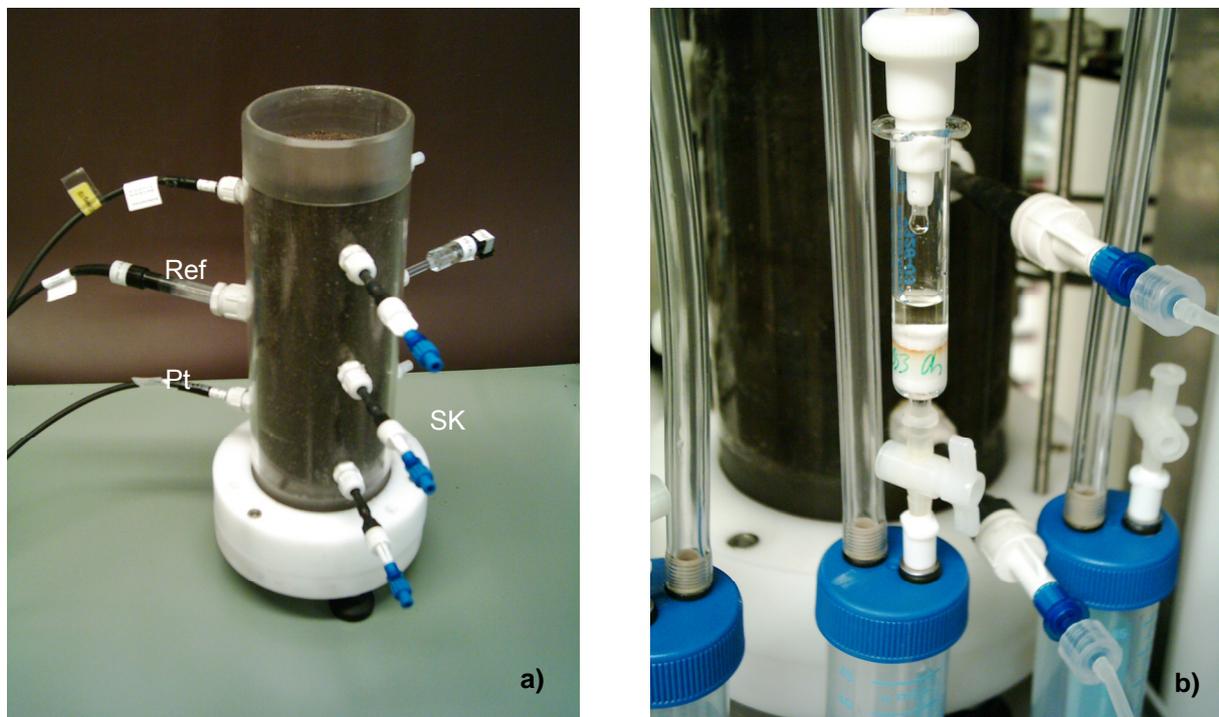


Abb. 11: Versuchsanordnung im Labormaßstab: (a) Instrumentierung der Bodensäulen zur Porenwasserbe-  
probung mittels Saugkerzen (SK) und Redoxpotenzialmessung mittels Platin- (Pt) vs. Silber/Silberchlorid  
(Ref)-Messkette, (b) Probenahme mit Arsenspeziation über quaternäres Amin.

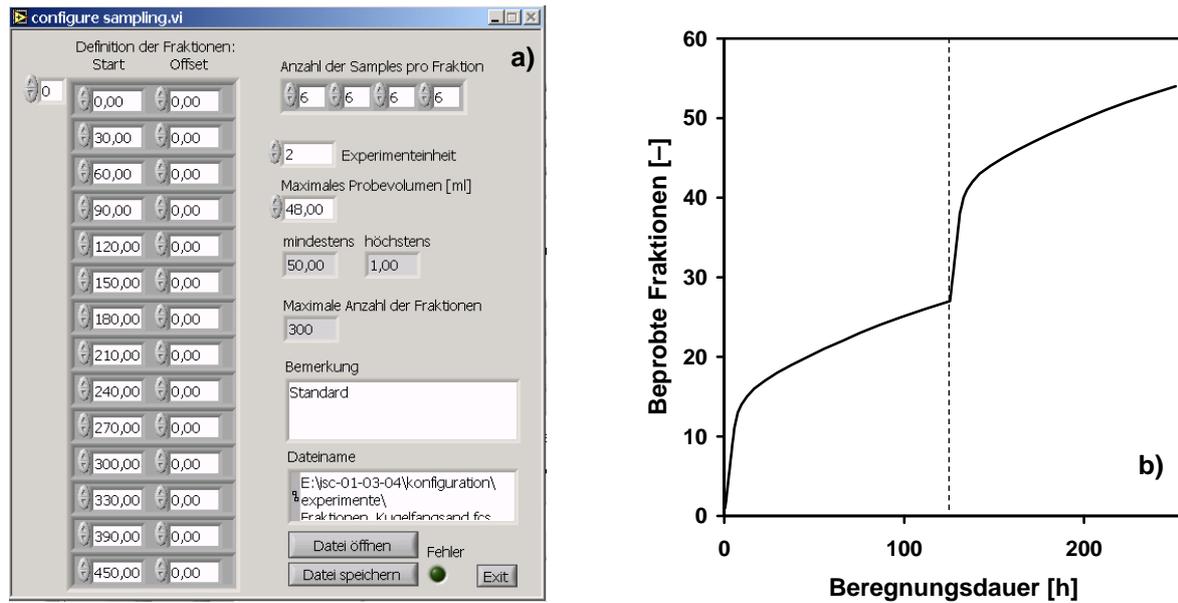


Abb. 12: Zeitlich variable Probenahmeintervalle im Säulenabstrom: (a) Bedienoberfläche der Prozesssteuerung (Zeitangaben in Minuten), (b) Summenkurve der Probenahmeintervalle als Funktion der Berechnungsdauer; gestrichelte vertikale Linie: Beginn der zweiten Berechnungsperiode.

Die Randbedingungen der Säulenversuche wurden wie folgt variiert: Zunächst erfolgte eine Aufsättigung der Bodensäulen im aufwärts gerichteten Fluss zur Einstellung definierter hydraulischer Ausgangsbedingungen und zur Optimierung der Additivverfügbarkeit (insbesondere Auflösung eingesetzter Salze). Daran schloss sich eine Phase zur Gleichgewichtseinstellung unter gesättigten Bedingungen an; dabei wurde die Entwicklung der Porenwasserkonzentrationen anhand von Saugkerzenproben verfolgt. In der Regel wurden dem System (ca. 0,9 L Bodenlösung) je Saugkerze und Probenahme 7,5 mL entnommen. Nach Bestimmung hydrochemischer Leitparameter wurden die Einzelproben für die Elementanalytik zu einer Mischprobe vereinigt.

Der Gleichgewichtseinstellung folgten zwei Perioden kontinuierlicher Berechnung, getrennt durch eine Flussunterbrechung (in Abhängigkeit vom Versuchsdesign 68 h bis 196 h). Die Elution erfolgte mit entgastem Leitungswasser unter Lysimeterrandbedingungen (freies Dränen am Säulenauslauf). Zur Kennzeichnung des Fließregimes wurde nach Abschluss der zweiten Berechnungsperiode die Durchbruchkurve eines Tracers aufgenommen. Dazu wurde als Influent  $10^{-2}$  M Kaliumbromid-Lösung vorgelegt und die Bromidkonzentration bis zum vollständigen Durchbruch mittels ionenselektiver Elektrode verfolgt.

Die Beprobung des Säuleneluats war in der Prozesssteuerung so implementiert, dass die zeitliche Auflösung zu Beginn der Berechnungsphasen maximal war und sich mit zunehmender Experimentdauer verringerte (vgl. Abb. 12). Jedes Probenahmeintervall erfasste sechs äquidistante Stichproben des Säuleneluats; das restliche Perkolat wurde in einem Sammelgefäß aufgefangen.

Bei den 18 Säulenversuchen im Labormaßstab wurden in vier Fallstudien (Geschossfangsand I und II, Galvanik und Pigmentproduktion I) insgesamt 14 Behandlungsvarianten auf ihre Wirksamkeit im Vergleich zu einer unbehandelten Kontrolle geprüft. Die experimentellen Bedingungen fasst Tabelle 7 zusammen.

Tab. 7: Experimentelle Bedingungen bei den Säulenversuchen im Labormaßstab mit unterschiedlich kontaminierten Böden.

			Fallstudie Geschossfangsand I				Fallstudie Geschossfangsand II			
			Kontrolle	WWS	FeSO <sub>4</sub> / Zeolith	DAP/ TSP	Kontrolle	WWS	TRAPPS	Apatite II
Festbetteigen- schaften	Festbettmasse	kg	2,50	2,39	2,51	2,44	2,50	2,50	2,50	2,50
	Additivdosierung	g/kg	–	50	10/80	20/10	–	50	30	30
	Höhe	m	0,26	0,26	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	0,27
	Querschnittsfläche	m <sup>2</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>
	Lagerungsdichte	Mg/m <sup>3</sup>	1,51	1,44	1,56	1,48	1,57	1,57	1,57	1,46
Versuchs- abschnitte	Equilibrierung	s	3,5·10 <sup>5</sup>	3,5·10 <sup>5</sup>	3,5·10 <sup>5</sup>	3,5·10 <sup>5</sup>	6,0·10 <sup>5</sup>	6,0·10 <sup>5</sup>	6,0·10 <sup>5</sup>	6,0·10 <sup>5</sup>
	1. Berechnungsperiode	s	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>
	Flussunterbrechung	s	2,5·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>
	2. Berechnungsperiode	s	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>	4,3·10 <sup>5</sup>
Fließ- bedingungen	Wassergehalt <sub>volumetrisch</sub>	–	0,29	0,35	0,32	0,24	0,36	0,37	0,38	0,40
	Wasservolumen <sub>gespeichert</sub>	L	0,48	0,58	0,51	0,4	0,57	0,58	0,61	0,69
	Darcy-Geschwindigkeit	m/s	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>
	Abstandsgeschwindigkeit	m/s	1,4·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,4·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	9,8·10 <sup>-6</sup>
	Verweilzeit	s	1,9·10 <sup>4</sup>	2,3·10 <sup>4</sup>	2,1·10 <sup>4</sup>	1,6·10 <sup>4</sup>	2,3·10 <sup>4</sup>	2,3·10 <sup>4</sup>	2,4·10 <sup>4</sup>	2,7·10 <sup>4</sup>

Tab. 7 (Forts.): Experimentelle Bedingungen bei den Säulenversuchen im Labormaßstab mit unterschiedlich kontaminierten Böden.

			Fallstudie Galvanik				Fallstudie Pigmentproduktion I					
			Kontrolle	FeSO <sub>4</sub>	Nano-Eisen	Bragimo	Kontrolle	WWS	Fe-Apatite II	Daramend	Geodur	Nano-Eisen
Festbetteigenschaften	Festbettmasse	kg	1,93	2,04	1,88	1,99	2,50	2,50	2,50	2,50	1,90	2,20
	Additivdosierung	g/kg	–	10	4,5	62,5	–	50	20	30	374	3,0
	Höhe	m	0,25	0,25	0,25	0,26	0,25	0,26	0,25	0,25	0,26	0,25
	Querschnittsfläche	m <sup>2</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>				
	Lagerungsdichte	Mg/m <sup>3</sup>	1,24	1,30	1,17	1,21	1,39	1,38	1,37	1,36	1,16	1,39
Versuchsabschnitte	Equilibrierung	s	6,9·10 <sup>5</sup>	6,9·10 <sup>5</sup>	6,9·10 <sup>5</sup>	6,9·10 <sup>5</sup>	4,2·10 <sup>5</sup>	4,2·10 <sup>5</sup>	4,2·10 <sup>5</sup>	4,2·10 <sup>5</sup>	3,4·10 <sup>5</sup>	3,4·10 <sup>5</sup>
	1. Berechnungsperiode	s	4,1·10 <sup>5</sup>	4,1·10 <sup>5</sup>	4,1·10 <sup>5</sup>	4,1·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>
	Flussunterbrechung	s	7,1·10 <sup>5</sup>	7,1·10 <sup>5</sup>	7,1·10 <sup>5</sup>	7,1·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>5</sup>
	2. Berechnungsperiode	s	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>	4,5·10 <sup>5</sup>				
Fließbedingungen	Wassergehalt <sub>volumetrisch</sub>	–	0,34	0,34	0,39	0,37	0,32	0,39	0,36	0,39	0,28	0,28
	Wasservolumen <sub>gespeichert</sub>	L	0,54	0,54	0,63	0,61	0,52	0,63	0,57	0,63	0,46	0,44
	Darcy-Geschwindigkeit	m/s	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>				
	Abstandsgeschwindigkeit	m/s	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,2·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,4·10 <sup>-5</sup>	1,4·10 <sup>-5</sup>
	Verweilzeit	s	2,2·10 <sup>4</sup>	2,2·10 <sup>4</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	2,4·10 <sup>4</sup>	2,1·10 <sup>4</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	2,3·10 <sup>4</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	1,8·10 <sup>4</sup>	1,8·10 <sup>4</sup>

## 6.2 Ergebnisse

### 6.2.1 Geschossfangsand I

#### Porenwasserkonzentrationen – Gleichgewichtseinstellung

Die nach Wassersättigung der Bodensäulen mittels Saugkerzen entnommenen Porenwasserproben geben Einblick in behandlungsbedingte Konzentrationsunterschiede. Zudem lässt sich feststellen, ob bzw. wie rasch sich ein Gleichgewicht (Konzentrationsverlauf parallel zur Zeit-Achse) einstellt.

Je schneller dies der Fall ist, desto kürzer können Abklingzeiten bei der Bodenbehandlung bemessen werden bzw. desto unempfindlicher ist das Elutionsverhalten des stabilisierten Bodens gegenüber Verweilzeitänderungen (z. B. infolge variabler Niederschlagsintensitäten). Die Konzentration von Kupfer, Antimon und Blei im Porenwasser (Saugkerzenproben) gibt Abbildung 13 wieder. Die Kupferkonzentration der Kontrolle nahm während der Gleichgewichtseinstellung von 1,4 mg/L auf 1 mg/L ab.

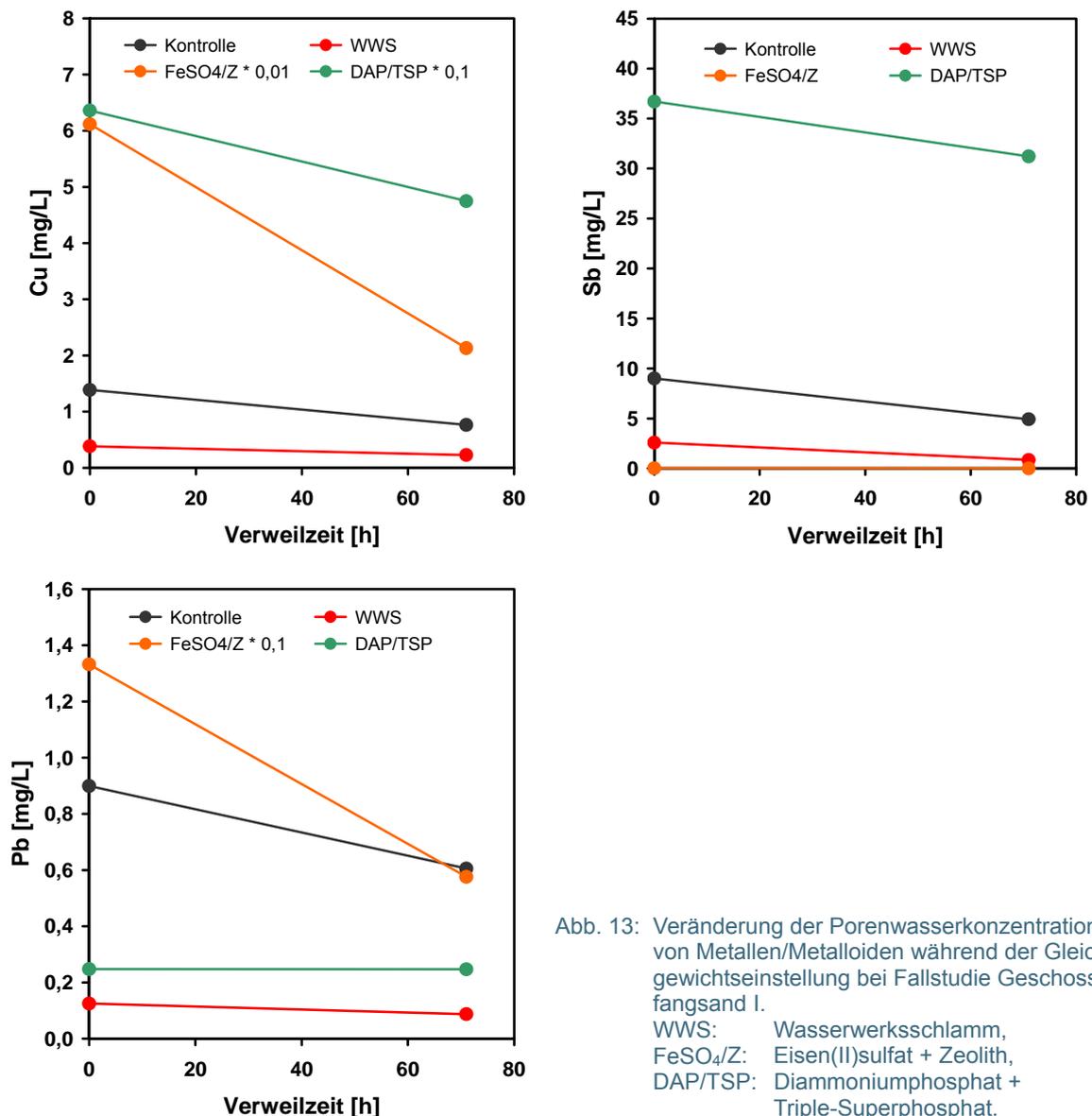


Abb. 13: Veränderung der Porenwasserkonzentration von Metallen/Metalloiden während der Gleichgewichtseinstellung bei Fallstudie Geschossfangsand I.

WWS: Wasserwerksschlamm,  
 FeSO<sub>4</sub>/Z: Eisen(II)sulfat + Zeolith,  
 DAP/TSP: Diammoniumphosphat + Triple-Superphosphat.

Der mit WWS behandelte Boden wies demgegenüber Konzentrationen von rd. 0,4 mg/L auf, was auf eine unmittelbar eintretende Sorption von Kupfer an Eisenhydroxid hindeutet. Die mit Eisensulfat/Zeolith und DAP/TSP behandelten Varianten zeigten gegenüber der Kontrolle deutlich erhöhte Konzentrationen von max. 600 mg/L bzw. 63 mg/L. Die Mobilisierung von Kupfer durch Eisensulfat/Zeolith lässt auf eine versauernde Wirkung des Additivgemischs infolge der Oxidation des zweiwertigen Eisens schließen (s. Gl. 3).



In dem mit DAP/TSP behandelten Boden ist der Kupferaustrag dagegen auf eine Mobilisierung organischer Substanz und deren kupferkomplexierende Wirkung [57] zurückzuführen.

Für Antimon wurde lediglich in der DAP/TSP-Behandlung eine Mobilisierung festgestellt. Da in Geschossfangsanden ein wesentlicher Anteil des Antimons an Eisenoxide [23] sorbiert ist und diese auch eine wichtige Senke für Phosphat [58] darstellen, ist davon auszugehen, dass die Antimonmobilisierung das Ergebnis konkurrierender Sorptionsprozesse ist. Die Erhöhung der Eisenoxidgehalte in den Behandlungen mit WWS und Eisensulfat/Zeolith reduzierte gegenüber der Kontrolle die Porenwasserkonzentration.

Bei der Leitkontaminante Blei erwiesen sich die Additive WWS und DAP/TSP als geeignete Zuschlagstoffe. Dies bestätigt die vermutete sorptive Festlegung von Blei an Eisenhydroxid [59] bzw. die Fällung schwerlöslicher Bleiphosphate [23]. Die Beaufschlagung mit Eisensulfat/Zeolith bewirkte dagegen eine anfängliche Blei-Mobilisierung und im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung einen Rückgang der Bleikonzentration auf das Niveau der Kontrolle. Offensichtlich gehen in dieser Variante zunächst Bleiionen in Lösung, bevor an neu gebildeten Eisenoxiden (Oxidation des zweiwertigen Eisens, s. o.) eine sorptive Festlegung erfolgt.

Einen dem Blei entsprechenden Konzentrationsverlauf zeigten in dem mit Eisensulfat/Zeolith behandelten Boden eine Reihe weiterer Schwermetalle sowie vor allem das Element Mangan mit Maximalkonzentrationen von 220 mg/L. Da Manganoxide eine wesentliche Senke für Schwermetalle in Böden darstellen [30], ist zeitgleich zu deren Auflösung und  $\text{Mn}^{2+}$ -Freisetzung eine Mobilisierung von Schadstoffen zu erwarten. Primäre Ursache für die Schadstoffmobilisierung bei Eisensulfat/Zeolith-Behandlung ist demnach die reduktive Auflösung der Mangan-Festphasen. Letztere wird in dieser Variante durch den anfänglichen Überschuss an  $\text{Fe}^{2+}$  und die niedrigen pH-Werte begünstigt [60].

## Effluentkonzentrationen – 1. und 2. Berechnungsphase

**Hydrochemische Parameter.** Die pH-Werte der Kontrolle sowie der mit WWS und DAP/TSP behandelten Varianten lagen in einem Bereich zwischen 6,4 und 8,4 und zeigten einen weitgehend ähnlichen Verlauf (vgl. Abb. 14, links). Das DAP/TSP-Gemisch pufferte den pH-Wert im Vergleich zu den Einzelsubstanzen (vgl. [22]) erfolgreich. Eine deutliche Versauerung zeigte sich in der mit Eisensulfat/Zeolith behandelten Säule. Dies entspricht dem Verhalten gem. Gl. 3. Der pH-Verlauf belegt, dass das geringe Puffervermögen des Bodens auch durch die Zugabe des alkalisch wirkenden Zeoliths nicht nennenswert erhöht wird. Nach einem Berechnungsvolumen von etwa 3 L war die Oxidation des zweiwertigen Eisens weitestgehend abgeschlossen und der pH-Wert entsprach dem der übrigen Säuleneluate.

Die elektrische Leitfähigkeit zeigte in allen Bodensäulen hohe Anfangswerte, gefolgt von einer exponentiellen Abnahme auf ein Niveau von etwa 0,5 mS/cm {Eluent (Leitungswasser): 0,45 mS/cm}. Diese Charakteristik weist auf den Austrag mobiler Ladungsträger hin, die sich während der vorangegangenen Gleichgewichtseinstellung in der wässrigen Phase anreicherten (Lösung/Desorption). Die niedrigsten Werte der elektrischen Leitfähigkeit wurden in der WWS-behandelten Säule festgestellt. Dies kann der erhöhten Sorptionskapazität dieser Variante zugeschrieben werden.

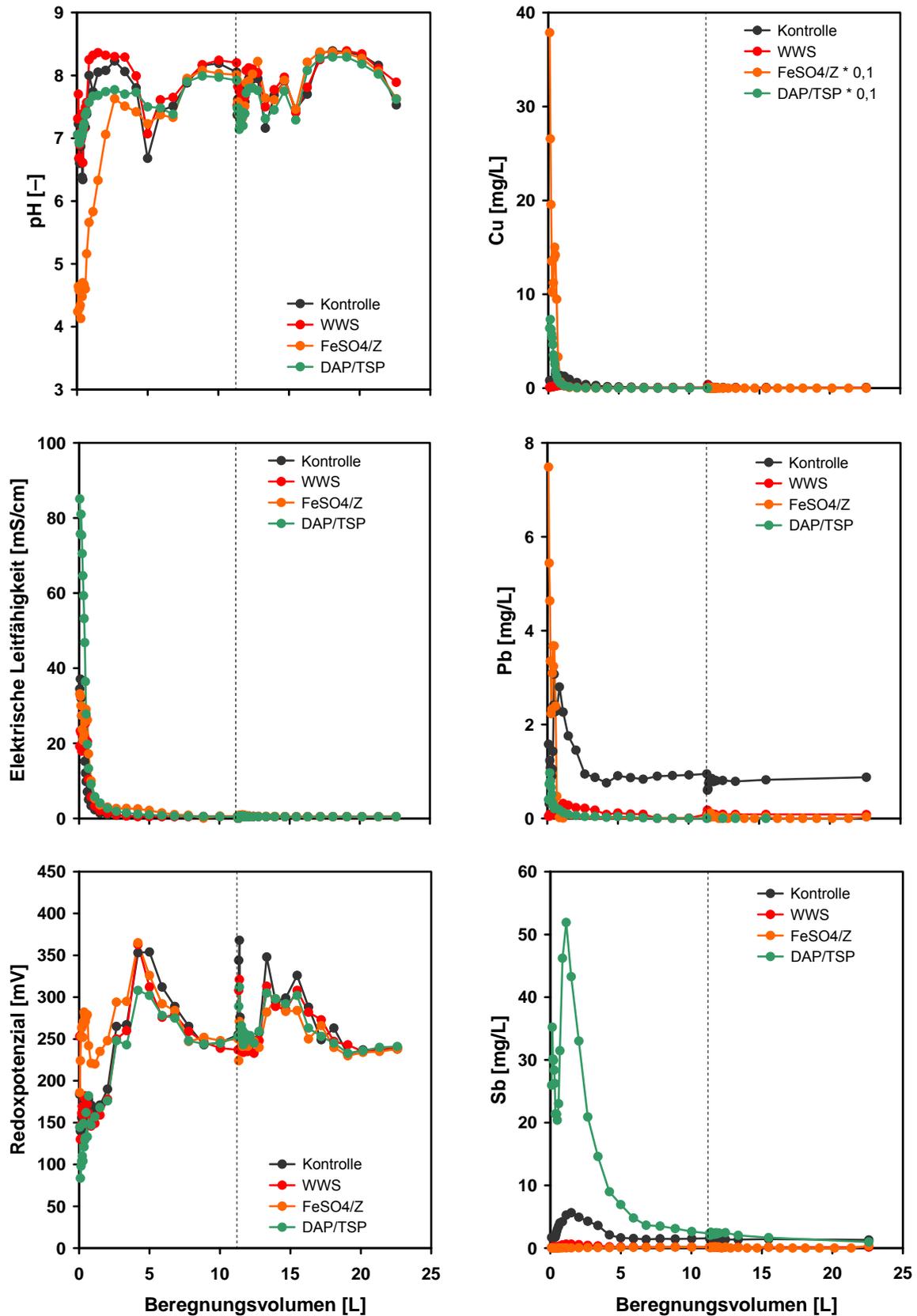


Abb. 14: Hydrochemische Leitparameter (links) und ausgewählte Metalle/Metalloide (rechts) im Effluenten der Fallstudie Geschossfangsand I. Gestrichelte vertikale Linie: Beginn der zweiten Beregnungsperiode; WWS: Wasserwerksschlamm, FeSO<sub>4</sub>/Z: Eisen(II)sulfat + Zeolith, DAP/TSP: Diammoniumphosphat + Triple-Superphosphat.

Aufgrund der guten Löslichkeit der Phosphatdünger wurde in der DAP/TSP-behandelten Säule die höchste Leitfähigkeit (bis zu 85 mS/cm) festgestellt. Dazu trugen die eluierten Phosphat- und DOC-Konzentrationen (60 g/L bzw. 1,6 g/L) wesentlich bei.

Das Redoxpotenzial sämtlicher Varianten zeigte erwartungsgemäß ein dem pH-Wert gegenläufiges Verhalten. Entsprechend der initial niedrigen pH-Werte wies die Behandlungsvariante mit Eisensulfat/Zeolith zu Beginn erhöhte Redoxpotenziale auf. Insgesamt liegt das Redoxpotenzial der Effluente mit Werten zwischen 100 mV und 350 mV im schwach bis moderat oxidierenden Bereich.

**Anorganische Schadstoffe.** Die Folgerungen, die sich aus den Porenwasserkonzentrationen bez. der mobilisierenden/immobilisierenden Wirkung der Additive ergeben, werden durch die Auslaugkurven (vgl. Abb. 14, rechts) bestätigt.

Die Maximalkonzentrationen nahmen in folgender Reihe ab:

Eisensulfat/Zeolith > DAP/TSP > Kontrolle > WWS (Kupfer),  
 Eisensulfat/Zeolith > Kontrolle > DAP/TSP > WWS (Blei) bzw.  
 DAP/TSP > Kontrolle > WWS > Eisensulfat/Zeolith (Antimon).

Die herausragende Wirkung des WWS steht im Einklang mit der effizienten Minderung von Schadstoffkonzentrationen durch Oberflächenkomplexierung (Blei und Antimon) bzw. Ionenaustauschreaktionen (insbes. Kupfer, vgl. [61]). Beide Prozesse werden durch die hohe spezifische Oberfläche des WWS (248 m<sup>2</sup>/g) sowie dessen Gehalt an amorphen Eisen(hydr)oxiden (Ferrihydrit) begünstigt.

Die Schwermetall-Auslaugkurven sämtlicher Behandlungsvarianten weisen charakteristische Verläufe auf. Bei der Kontrolle und der WWS-Behandlung wurden Maximalkonzentrationen nach einem Berechnungsvolumen von ca. 2 L beobachtet, ein schadstoff- und additivspezifisches Basisniveau stellte sich nach ca. 5 L Berechnungsvolumen ein. Demgegenüber traten die maximalen Kupfer- und Bleikonzentrationen bei den mit Eisensulfat/Zeolith und DAP/TSP behandelten Böden unmittelbar zu Beginn der Berechnung auf und klangen deutlich rascher ab. Dabei wurde das Konzentrationsniveau der Kontrolle, insbesondere bei Blei, z. T. deutlich unterschritten. Die Mobilisierung dieser Schadstoffe ist somit auf ein relativ enges Zeitfenster begrenzt. Ursache dafür dürfte die Zunahme des Effluent-pH (Eisensulfat/Zeolith) bzw. der exponentielle Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit und Phosphatkonzentration (DAP/TSP) sein, da diese entscheidend zur antagonistischen Wirkung der Additive beitragen (vgl. Gleichgewichtseinstellung).

Die Auslaugkurve des Antimons in der Behandlungsvariante mit DAP/TSP belegt demgegenüber eine länger anhaltende Freisetzung auf hohem Niveau. Die Konzentration nähert sich erst gegen Ende der ersten Berechnungsperiode asymptotisch der Kontrolle. Die Erhöhung der Antimonverfügbarkeit durch konkurrierende Sorption scheint somit auch bei geringeren Phosphatkonzentrationen (Basisniveau ca. 25 mg/L) wirksam zu sein.

Tab. 8: Kumulierter Austrag der Metalle/Metalloide (Leitkontaminanten) im Säulenversuch mit Bodenmaterial der Fallstudie Geschossfangsand I. Sämtliche Angaben in mg.

	Cu	Pb	Sb
Kontrolle	3,88	21,15	41,59
WWS	0,88	2,07	4,38
FeSO <sub>4</sub> /Z	110,62	2,16	1,84
DAP/TSP	30,72	0,55	150,29

Deutliche Auswirkungen der Flussunterbrechung auf die Effluentkonzentrationen sind zu Beginn der zweiten Berechnungsphase nicht festzustellen. Diese Unempfindlichkeit gegenüber der Verweilzeitvariation lässt den Schluss zu, dass die beobachteten Effluentkonzentrationen das Resultat von Gleichgewichtsprozessen sind.

In Tabelle 8 ist der Gesamtaustrag der Leitkontaminanten bei den Säulenversuchen der Fallstudie Geschossfangsand I dargestellt. Die Behandlung mit WWS erzielte bei sämtlichen Parametern eine Minderung der mit dem Sickerwasser ausgetragenen Masse um ca. eine Größenordnung. Im Unterschied dazu ergab die Behandlung mit Eisensulfat/Zeolith zwar eine deutliche Reduktion bei Blei und Antimon, der Kupferaustrag war jedoch gegenüber der Kontrolle um zwei Größenordnungen erhöht. Eine verstärkte Eluierbarkeit ergab sich bei der Behandlung mit DAP/TSP neben Kupfer auch für Antimon. Bei den letztgenannten Additiven machen die antagonistischen Effekte somit deren positive Wirkung auf das Elutionsverhalten zunichte.

## 6.2.2 Geschossfangsand II

### Porenwasserkonzentration – Gleichgewichtseinstellung

Die Ergebnisse der Porenwasserbeprobung nach Sättigung der Bodensäulen gibt Abbildung 15 wieder. Im Vergleich zur Fallstudie Geschossfangsand I lagen die Konzentrationen der Leitkontaminanten um ca. zwei Größenordnungen niedriger. Dies bestätigt die Resultate der Grundcharakterisierung der beiden Böden (vgl. Tab. 1).

Die Kupferkonzentrationen im Porenwasser der Kontrolle und des mit WWS behandelten Bodens verliefen deckungsgleich und wiesen keine Abhängigkeit von der Verweilzeit auf (Gleichgewichtskonzentration). Demgegenüber nahm die Konzentration in den Varianten mit den phosphathaltigen Additiven innerhalb der ersten 20 h nach Sättigung zu und im weiteren Verlauf wieder ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist wie bei der Fallstudie Geschossfangsand I in der Kupfermobilisierung durch gelöste organische Substanz zu sehen. Diese kann entweder durch Phosphat von mineralischen Oberflächen desorbiert oder – im Fall des biogenen Additivs Apatite II – durch Lösung freigesetzt werden.

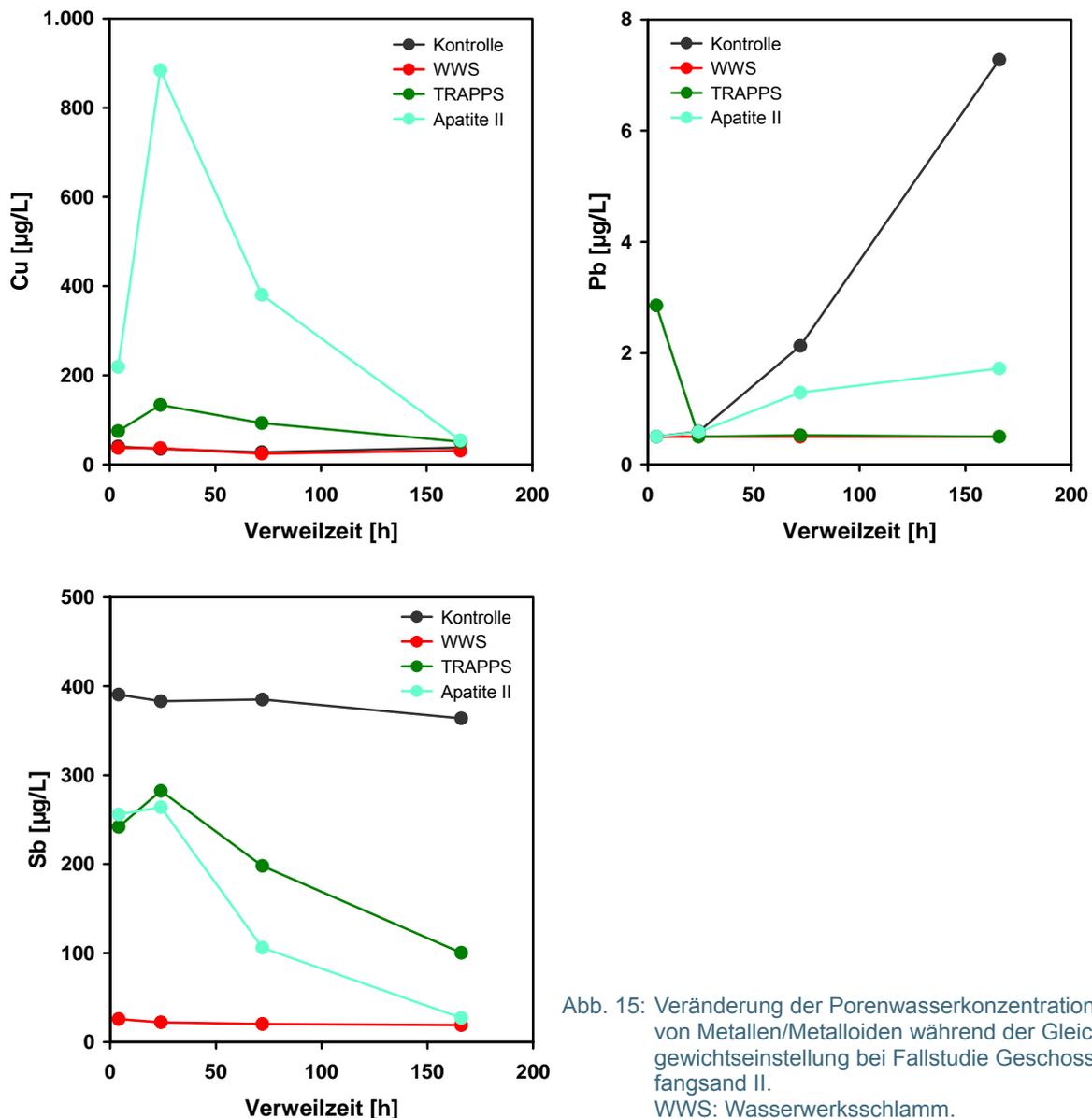


Abb. 15: Veränderung der Porenwasserkonzentration von Metallen/Metalloiden während der Gleichgewichtseinstellung bei Fallstudie Geschossfangsand II.  
WWS: Wasserwerksschlamm.

Die Bleikonzentration des Porenwassers stellte sich bei allen Behandlungsvarianten auf einem im Vergleich zur Kontrolle niedrigeren Niveau ein. Sie war jedoch nur im Fall der WWS-Behandlung unabhängig von der Verweilzeit. Bei der TRAPPS-Variante erfolgte die Blei-Stabilisierung leicht verzögert, bei der Apatite II-Variante und der Kontrolle erhöhte sich die Bleikonzentration mit der Zeit. Möglicherweise reichte die Phosphat-Nachlieferung aus dem Additiv nicht aus, um die Bleifreisetzung aus dem unbehandelten Boden vollständig zu kompensieren.

Die Antimonkonzentration im Porenwasser des unbehandelten Bodens lag zeitunabhängig bei knapp 400 µg/L. Demgegenüber waren die Konzentrationen in allen Behandlungen deutlich reduziert. Bei der WWS-Behandlung war die Immobilisierung bereits nach der ersten Probenahme abgeschlossen (Reaktionszeit < 4 h). Bei den phosphathaltigen Additiven wurde bez. Antimon kein Gleichgewicht erreicht.

### Effluentkonzentrationen – 1. und 2. Beregnungsphase

**Hydrochemische Parameter.** Die Entwicklung der pH-, Leitfähigkeits- und Redoxpotenzialwerte während der Beregnung zeigt Abbildung 16 (links). Die pH-Werte bewegten sich in einem Bereich zwischen 7,2 und 8,5 und zeigten einen weitgehend ähnlichen Verlauf. Zu Beginn der ersten und zweiten Beregnungsphase wiesen die Effluente der mit phosphathaltigen Additiven behandelten Böden niedrigere pH-Werte als die der WWS-Variante und der Kontrolle auf, was möglicherweise auf den Pufferbereich des Säure/Base-Paares  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_a$  6,8) zurückzuführen ist.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde gegenüber dem Wert der Beregnungslösung (0,45 mS/cm) lediglich durch die TRAPPS-Behandlung nennenswert erhöht. Einen wesentlichen Beitrag zu den mobilen Ladungsträgern leisteten Calcium und Sulfat mit Maximalkonzentrationen von 1,4 g/L bzw. 35 g/L. Dieser Befund deckt sich mit Röntgenbeugungsanalysen vom TRAPPS-Feststoff, bei denen die Calciumsulfatminerale Anhydrit, Gips und Bassanit nachgewiesen wurden.

Die Redoxpotenziale zeigten wie die pH-Werte bei allen Varianten einen ähnlichen Verlauf; zum pH-Wert gegenläufige Tendenzen (vgl. Fallstudie Geschossfangsand I) sind insbesondere zu Beginn der Beregnungsphasen auffällig. Mit Werten zwischen 150 mV und 250 mV sind die Effluente als schwach oxidierend einzustufen.

**Anorganische Schadstoffe.** Die Maxima der Schadstoffkonzentrationen im Effluenten nahmen in folgender Reihe ab:

Apatite II	> Kontrolle	> TRAPPS	> WWS (Kupfer),
Apatite II	> Kontrolle	> WWS	> TRAPPS (Blei) bzw.
Kontrolle	> TRAPPS	> Apatite II	> WWS (Antimon).

Die Reihenfolge entspricht insbesondere bei dem Parameter Blei nicht den Befunden der Porenwasseranalytik.

Die Auslaugcharakteristika lassen sich in vier Gruppen unterteilen: Sie verliefen entweder auf konstant niedrigem Niveau (z. B. Blei und Antimon in der WWS-behandelten Säule), erreichten nach einem initialen Minimum ein Plateau (z. B. Antimon in der TRAPPS-Behandlung), waren exponentiell rückläufig (z. B. Kupfer in der Kontrolle, WWS- und TRAPPS-Behandlung) oder wiesen ein ‚verzögertes‘ Maximum (z. B. Antimon in der Kontrolle) auf. Besonders auffällig ist die Auslaugkurve des Bleis in der unbehandelten Säule, gekennzeichnet durch ein absolutes Minimum zu Beginn der Elution. Die Diskrepanz zu den am Ende der Sättigung beobachteten Porenwasserkonzentrationen legt den Schluss nahe, dass die Durchströmung mit entgastem Leitungswasser die Freisetzung dieses Elements gegenüber der Situation bei Wassersättigung begünstigt.

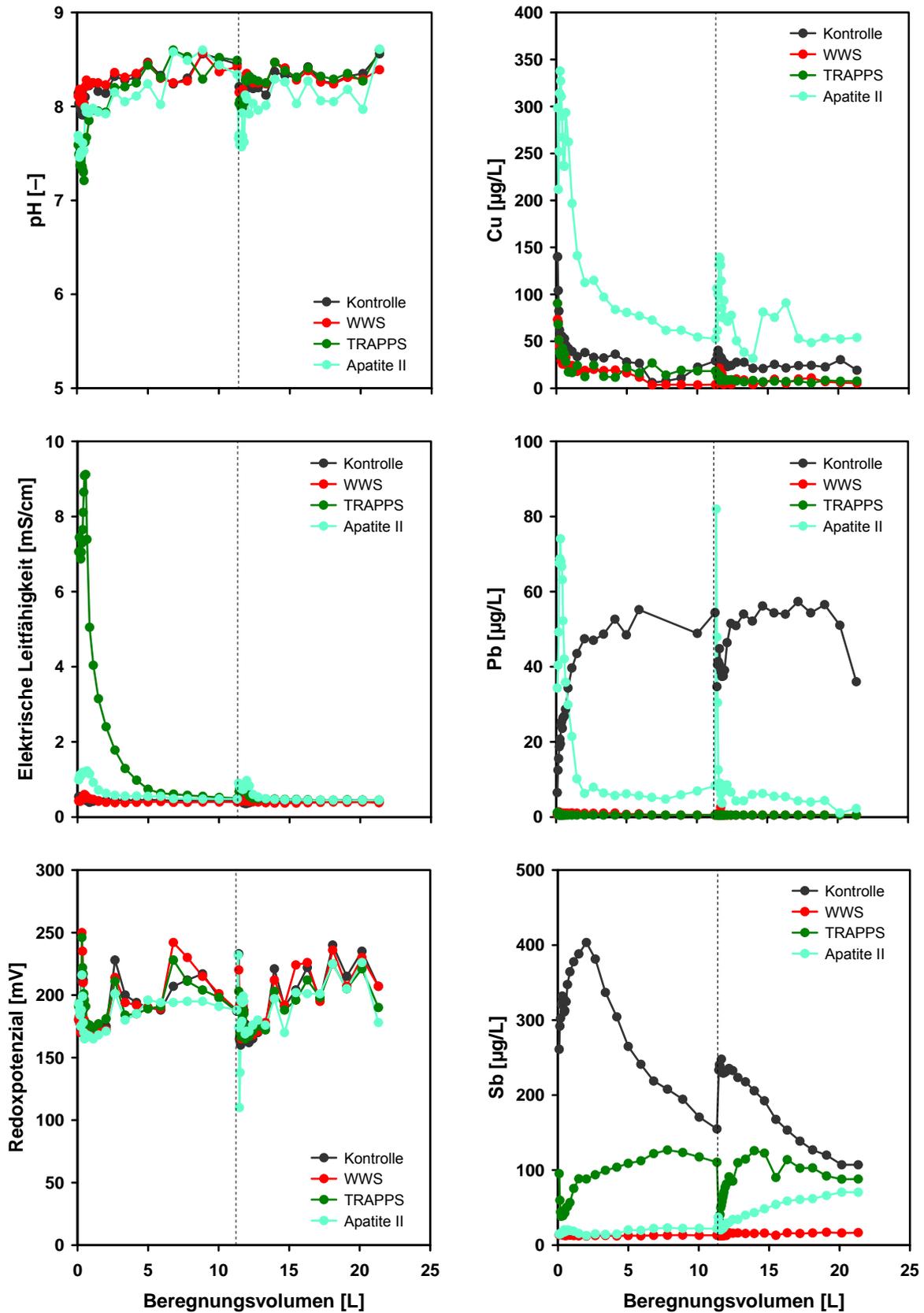


Abb. 16: Hydrochemische Leitparameter (links) und ausgewählte Metalle/Metalloide (rechts) im Effluenten der Fallstudie Geschosfangsand II. Gestrichelte vertikale Linie: Beginn der zweiten Beregnungsperiode; WWS: Wasserwerksschlamm.

Der Einfluss der Flussunterbrechung auf die Schadstoffmobilisierung/-immobilisierung ist aus den Konzentrationsniveaus zu Beginn der zweiten Beregnungsphase (senkrechte Linie in Abb. 16) ersichtlich. Für den Parameter Kupfer ergab sich in der mit Apatite II behandelten Variante eine Konzentrationszunahme von ca. 60 µg/L auf 150 µg/L. Da gleichzeitig erhöhte DOC-Konzentrationen bis 16 mg/L beobachtet wurden (Ende der ersten Beregnungsphase: 2,5 mg/L), ist davon auszugehen, dass die Zunahme der Kupferkonzentration von der Solubilisierung durch gelöste organische Substanz herrührt.

Derselbe Effekt dürfte auch für die impulsartige Konzentrationszunahme von Blei in der Apatite II-Variante verantwortlich sein. In der Kontrolle ergaben sich für Blei nach der Flussunterbrechung geminderte Konzentrationen. Dies erhärtet die Vermutung, dass die Durchströmung der Bodensäule eine Bleimobilisierung aus der Kontrolle begünstigt.

Der Parameter Antimon wies nach Wiederaufnahme der Beregnung in der Kontrolle eine markante Konzentrationszunahme um ca. 100 µg/L auf; erst nach einem kumulativen Beregnungsvolumen von 16 L wurde der Endwert der ersten Beregnungsphase wieder erreicht. Dieses Verhalten belegt eine deutliche Verweilzeitabhängigkeit der Effluentkonzentration, wie es für eine ratenlimitierte Nachlieferung aus der Feststoffmatrix charakteristisch ist. Im Unterschied dazu war in der TRAPPS-Behandlung zu Beginn der zweiten Beregnungsphase die Antimonkonzentration erniedrigt; mit zunehmender Verweilzeit verstärkte sich somit die immobilisierende Wirkung des Additivs (ratenlimitierte Festlegung). Während in der mit WWS behandelten Variante keine Auswirkung der Flussunterbrechung feststellbar war, erhöhte sich die Antimonkonzentration im Effluenten der mit Apatite II beaufschlagten Bodensäule kontinuierlich, ohne dass anhand der weiteren analytisch erfassten Parameter eine Interpretation möglich wäre.

Tab. 9: Kumulierter Austrag der Metalle/Metalloide (Leitkontaminanten) im Säulenversuch mit Bodenmaterial der Fallstudie Geschossfangsand II. Sämtliche Angaben in mg.

	Cu	Pb	Sb
Kontrolle	0,54	0,90	4,46
WWS	0,21	0,01	0,30
TRAPPS	0,30	0,01	2,17
Apatite II	1,67	0,16	0,77

Den Gesamtaustrag der Leitkontaminanten bei den Säulenversuchen der Fallstudie Geschossfangsand II ist in Tabelle 9 dargestellt. Wie bei Fallstudie Geschossfangsand I zeigte die Behandlung mit WWS durchwegs positive Effekte, auch wenn der Kupferaustrag gegenüber der Kontrolle lediglich halbiert wurde. Ebenfalls bestätigt wird die Wirksamkeit phosphathaltiger Additive für die Blei-Stabilisierung. Die Verwendung alternativer Phosphat-Quellen erbrachte im Vergleich zu den in der Fallstudie Geschossfangsand I eingesetzten Mineraldüngern einen geringeren Austrag an Kupfer und Antimon. Eine Netto-Mobilisierung (Faktor 3 im Vergleich zur Kontrolle) wurde bei der Apatite II-Behandlung festgestellt. Diese ist wahrscheinlich das Ergebnis der Mobilisierung organischer Substanz und deren kupferkomplexierende Wirkung.

### 6.2.3 Fallstudie Galvanik

#### Porenwasserkonzentration – Gleichgewichtseinstellung

Die Porenwasserkonzentration der galvaniktypischen Schadstoffe Chrom, Nickel und Zink sowie des Mangans nach Wassersättigung der Bodensäulen zeigt Abbildung 17.

Für das Element Chrom wiesen sämtliche Behandlungsvarianten zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zur Kontrolle geminderte Konzentrationen auf. Durch Beaufschlagung mit Eisensulfat und Nano-Eisen erfolgte eine sofortige und nahezu vollständige Stabilisierung. Dies steht im Einklang mit der für beide Additive beschriebenen Kinetik der Chromatreduktion [20, 62].

Die Stabilisierung durch Eisensulfat basiert auf der chromatreduzierenden Wirkung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen gem. Gl. 4 und der Fällung von Chrom(III)-Festphasen sowie auf der Sorption von Chrom an negativ geladenen Oberflächen der Bodenmatrix [63].

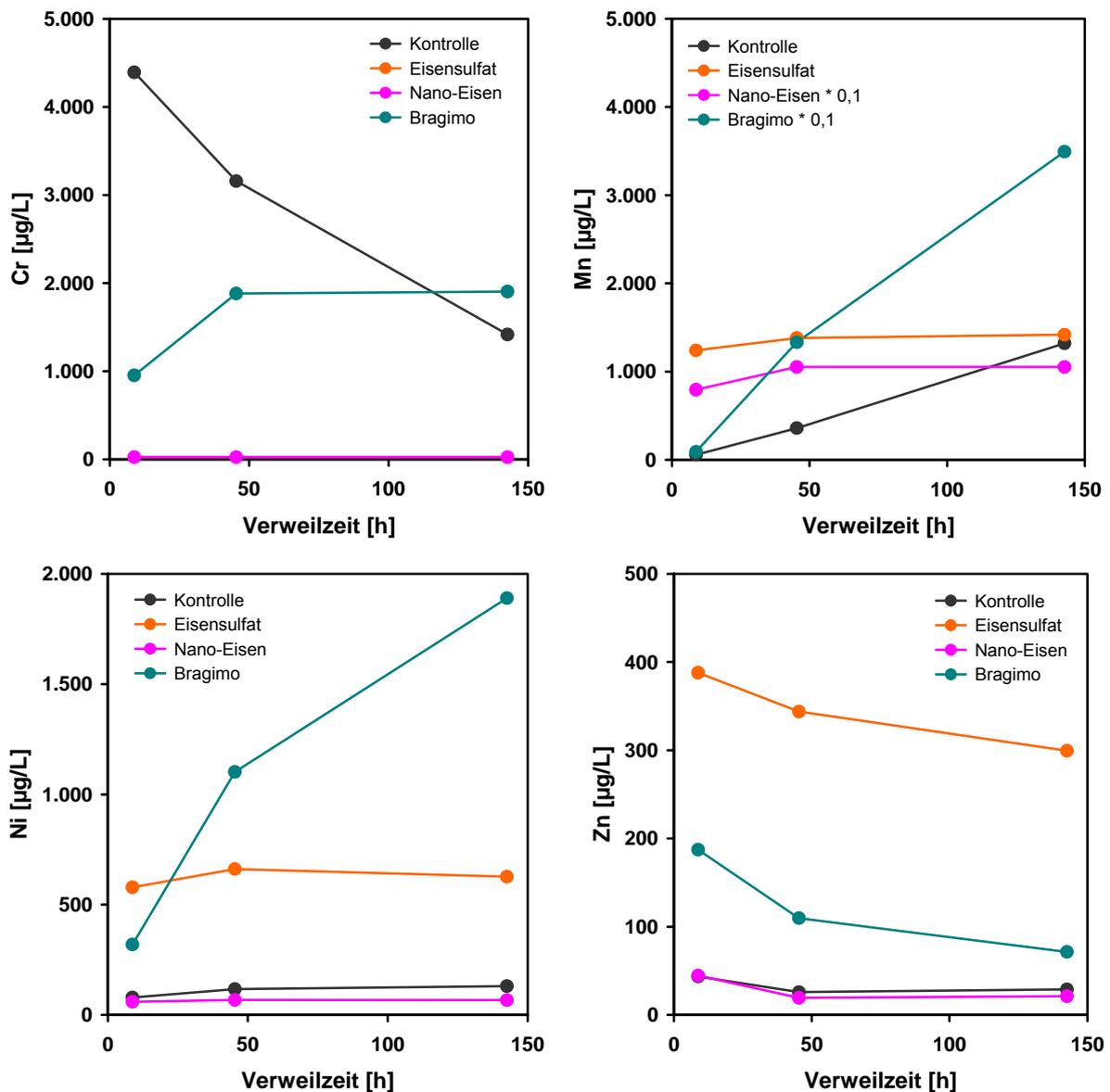


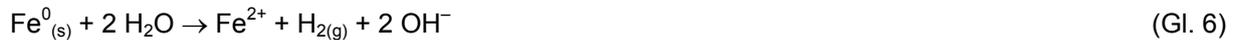
Abb. 17: Veränderung der Porenwasserkonzentration von Metallen/Metalloiden während der Gleichgewichtseinstellung bei Fallstudie Galvanik.



Auch die Stabilisierung des Chromats durch Nano-Eisen beruht auf einer Redoxreaktion [64]:



Möglicherweise erfolgt die Reaktion nicht mit dem elementaren Eisen, sondern mit in einem Zwischenschritt oxidativ gebildetem  $\text{Fe}^{2+}$  [36]:



Bei der Bragimo-Variante ergaben sich im Verlauf der Equilibrierungsphase gegenüber der Kontrolle um ca. 400 µg/L erhöhte Chromkonzentrationen im Porenwasser. Ursache ist der Konzentrationsrückgang in der Kontrollsäule.

Dieser Befund lässt sich mit dem Verhalten des Mangans erklären (vgl. Abb. 17), das für alle Varianten unterschiedlich stark ausgeprägte Konzentrationszunahmen auf Endwerte von 1.250 µg/L (Kontrolle, Eisensulfat) bzw. 10.000 µg/L (Nano-Eisen) und 40.000 µg/L (Bragimo) aufweist. Als Quelle dienen bodenbürtige Manganoxide, deren reduktive Auflösung  $\text{Mn}^{2+}$  als potenzielles Reduktionsmittel für Chromat (nach Gl. 7) in Lösung bringt [60]:



Da das Standardpotenzial für das Redoxpaar Mn(IV)/Mn(II) höher ist als für Fe(III)/Fe(II), begünstigt die Gegenwart reduzierter Fe-Spezies (Behandlungen mit Nano-Eisen, Eisensulfat) die Bildung von  $\text{Mn}^{2+}$ . Bei der Kontrollsäule kommt dagegen primär der Abbau organischer Bodensubstanz als Ursache für die Absenkung des Redoxpotenzials in den manganreduzierenden Bereich in Frage. Redoxpotenzialwerte von minimal 100 mV wurden mittels im Festbett installierter Redoxelektroden [55] registriert.

Bemerkenswert ist, dass bei der Bragimo-Variante trotz maximaler Mn-Konzentrationen im Porenwasser, anders als bei der Kontrolle, die Chromkonzentrationen nicht rückläufig sind. Ursache ist das Verhalten der reduzierten Chromspezies in Gegenwart organischer Komplexbildner (s. u. Chromspeziation).

Für die Parameter Nickel und Zink ergab lediglich die Behandlung mit Nano-Eisen eine Minderung der Porenwasserkonzentration im Vergleich zur Kontrolle. Bei den Eisensulfat- und Bragimo-Behandlungen zeigten sich dagegen z. T. drastische Konzentrationszunahmen. Mögliche Ursachen liegen in der versauerungsbedingten Mobilisierung dieser Elemente durch Eisensulfat (vgl. Geschossfangsand I) bzw. in der Komplexbildung durch organische Liganden (Bragimo-Behandlung).

## Effluentzusammensetzung – 1. und 2. Beregnungsphase

**Hydrochemische Parameter.** Die Charakterisierung der Bodensäuleneffluente anhand von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und Redoxpotenzial zeigt Abbildung 18 (links).

Die pH-Werte der Kontrolle und der Nano-Eisen-Behandlung bewegten sich während der ersten und zweiten Beregnungsphase zwischen 7,8 und 8,5. Die Werte der Eisensulfat- und Bragimo-Variante lagen niedriger, insbesondere zu Beginn der Beregnungsphasen. Bei der Eisensulfat-Behandlung war die Versauerung deutlich moderater als in der Fallstudie Geschossfangsand I. Dies ist auf die höhere Säureneutralisationskapazität des Bodens (Pufferung der bei der Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  frei werdenden Protonen, vgl. Tab. 1) sowie die geringere Eisensulfat-Dosierung zurückzuführen. Bei der Bragimo-Variante spiegelt die Versauerung die mikrobielle  $\text{CO}_2$ -Produktion (Kohlensäurebildung) bzw. Freisetzung von Metaboliten (organischen Säuren [65]) wider.

Die elektrischen Leitfähigkeitswerte belegen bei der Kontrolle, der Nano-Eisen- und der Bragimo-Variante nach initial erhöhten Werten einen raschen Rückgang des Austrags mobiler Ladungsträger.

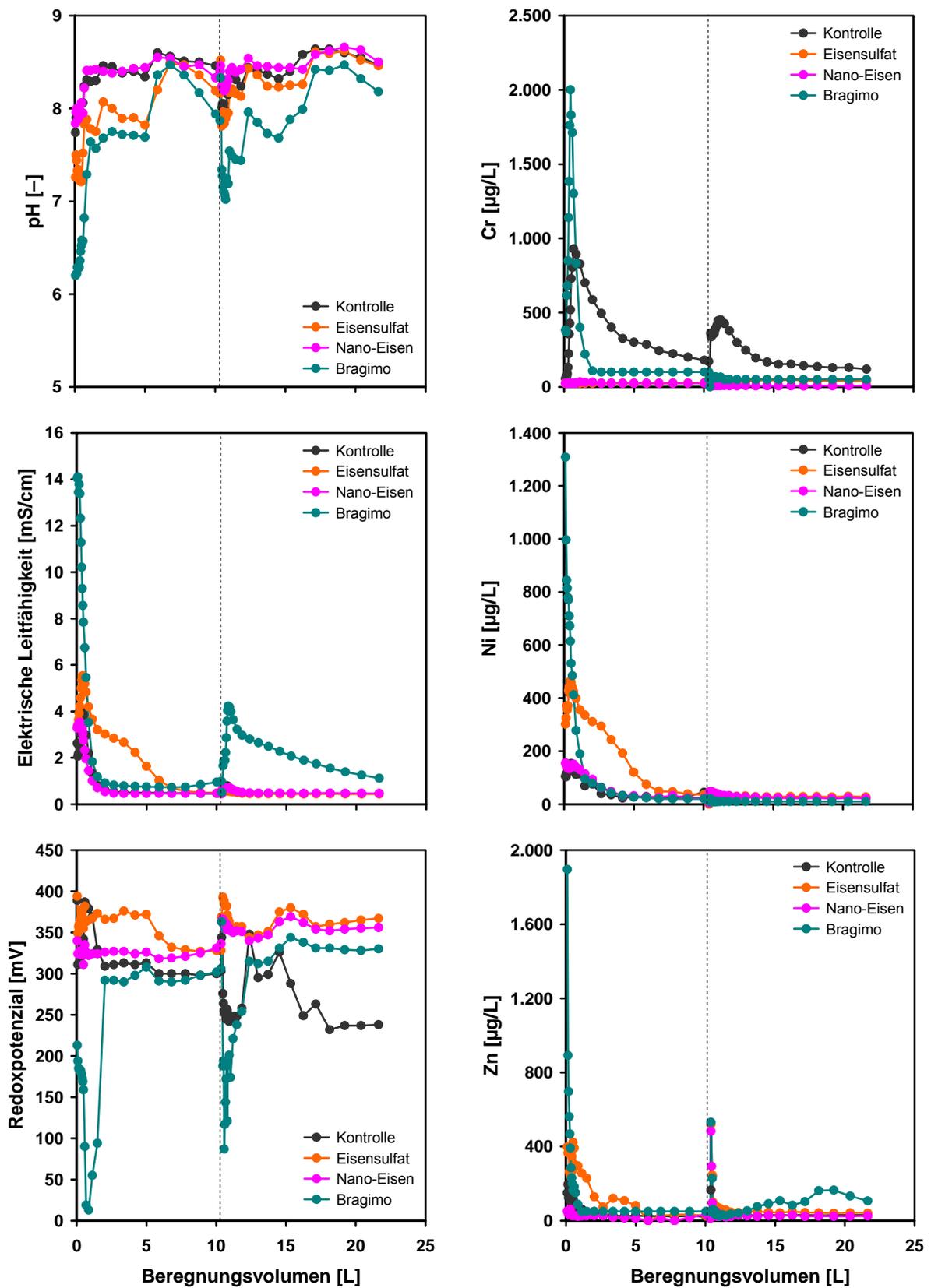


Abb. 18: Hydrochemische Leitparameter (links) und ausgewählte Metalle/Metalloide (rechts) im Effluenten der Fallstudie Galvanik. Gestrichelte vertikale Linie: Beginn der zweiten Beregnungsperiode.

Ein stationäres Basisniveau wurde nach einem Berechnungsvolumen von ca. 2,5 L erreicht. Demgegenüber ergab sich bei der Eisensulfat-Behandlung ein länger anhaltendes Leitfähigkeitssignal, das i. W. durch die Sulfatkonzentration geprägt wird.

Bei der Bragimo-Variante fällt zu Beginn der zweiten Berechnungsphase eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit auf. Diese geht einher mit DOC- und erstmalig festgestellten Sulfat-Konzentrationen von max. 1,1 g/L bzw. 1,8 g/L. Die Zunahme der DOC-Konzentration im Vergleich zur ersten Berechnungsphase belegt eine zeitabhängige Freisetzung mikrobieller Abbauprodukte. Die hohen Sulfatkonzentrationen legen dagegen eine Oxidation des aus dem elementaren Schwefel (Additiv) gebildeten Sulfids nahe. Dass zunächst Sulfid aus dem zugegebenen Schwefel gebildet wurde, ist einerseits konsistent mit der beobachteten Schwarzfärbung der unteren Säulenhälfte und passt andererseits zu den während der Gleichgewichtseinstellung im Festbett gemessenen Redoxpotenzialen (minimal  $-200$  mV). Schon während der ersten Berechnungsphase nahm an der oberen Messstelle das Redoxpotenzial zu und erreichte während der Flussunterbrechung oxidierende Werte von rd. 550 mV. Unter diesen Bedingungen wird Sulfid zu Sulfat oxidiert und kann mit dem Sickerwasser ausgetragen werden.

Das Redoxpotenzial der Effluente verdeutlicht die Unterschiede zwischen dem biotischen und den abiotischen Behandlungsverfahren, obwohl es methodisch bedingt nicht den im Festbett gemessenen Werten entspricht. Einbrüche des Redoxpotenzials sind bei der Bragimo-Behandlung insbesondere zu Beginn der ersten und zweiten Berechnungsphase ersichtlich. Potenzialwerte nahe 0 mV belegen die reduzierenden Bedingungen, die durch die Beaufschlagung mit Zucker, elementarem Schwefel und Hefe erzielt wurden.

**Leitkontaminanten.** Den Austrag der galvaniktypischen Schadstoffe im Effluenten der Bodensäulen zeigt Abbildung 18 (rechts).

Die Maximalkonzentrationen nahmen in folgender Reihe ab:

Bragimo	> Kontrolle	> Eisensulfat	≈ Nano-Eisen (Chrom),
Bragimo	> Eisensulfat	> Nano-Eisen	≈ Kontrolle (Nickel) bzw.
Bragimo	> Eisensulfat	> Kontrolle	> Nano-Eisen (Zink).

Bis auf das Element Zink entspricht dies den Verhältnissen der Porenwasserkonzentration zum Ende der Equilibrierungsphase.

Die  $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ -Konzentrationen der Nano-Eisen- und Eisensulfat-Behandlung verliefen auf konstant niedrigem Niveau im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze und belegen eine nahezu vollständige Immobilisierung des Chroms. Demgegenüber wies die Kontrolle Maximalkonzentrationen von ca. 1.000  $\mu\text{g/L}$  kurz nach Beginn der ersten Berechnungsphase auf; gegen Ende der zweiten Berechnungsphase wurden Werte von 200  $\mu\text{g/L}$  erreicht. Bei der Bragimo-Behandlung traten zu Beginn der Berechnung gegenüber der Kontrolle kurzzeitig erhöhte Konzentrationen auf, die nach einem Berechnungsvolumen von ca. 2 L auf das Niveau der Bestimmungsgrenze (matrixbedingt 100  $\mu\text{g/L}$ ) zurückgingen.

Ein ähnlich ausgeprägtes Konzentrationssignal ergab sich in der nach dem Bragimo-Verfahren behandelten Variante für den Parameter Nickel. Ausgehend von Spitzenwerten von ca. 1.300  $\mu\text{g/L}$  wurden nach 2 L Berechnungsvolumen die relativ niedrigen Werte der Kontrolle und der Nano-Eisen-Variante erreicht. Lediglich die Behandlung mit Eisensulfat führte zu einem länger anhaltenden Nickelaustrag, der sich dem Niveau der anderen Varianten nach 7 L Berechnungsvolumen annäherte.

Einen den Nickel-Konzentrationen ähnlichen Verlauf wies das Element Zink auf. Bei der Bragimo-Variante ist die allmähliche Konzentrationszunahme bis zum Ende der zweiten Berechnungsphase auffällig. Möglicherweise ist diese auf die Auflösung von Zinksulfid nach Übergang zu sulfidoxidierenden Bedingungen in der oberen Säulenhälfte zurückzuführen.

Hinsichtlich des Konzentrationsverhaltens nach Flussunterbrechung (Beginn 2. Berechnungsphase, s.

vertikale Linie in Abb. 18) fällt beim Parameter Chrom die Kontrollvariante auf. Eine Verdoppelung der Konzentration im Vergleich zu dem in der ersten Berechnungsphase erreichten Niveau deutet auf eine ratenlimitierte Nachlieferung aus der Bodenfestphase hin. Diese wird jedoch durch die Geschwindigkeit der Immobilisierung bei allen Behandlungsvarianten kompensiert.

Die Parameter Nickel und Zink reagierten nicht bzw. kaum auf die Flussunterbrechung. Dies legt nahe, dass die Freisetzung im Gleichgewicht erfolgt oder einer sehr langsamen Kinetik unterliegt.

**Chromspeziation.** Um festzustellen, ob die vermutete reduktive Chromatstabilisierung erfolgreich war, wurden die Effluentproben der Fallstudie Galvanik selektiv auf Chromat untersucht und der Anteil von Chrom(III) aus der Differenz  $\{\text{Chrom}_{\text{gesamt}}, \text{Chrom(VI)}\}$  bestimmt. Die Ergebnisse der kumulierten Austräge aus den Bodensäulen fasst Abbildung 19 zusammen.

Beide Chromspezies wurden aus den behandelten Böden in geringeren Konzentrationen ausgetragen als aus der Kontrolle. Hinsichtlich der relativen Anteile der Spezies fällt bei der Bragimo-Variante die Dominanz der dreiwertigen Form auf. Bei dem zu Beginn der ersten Berechnungsphase aufgetretenen Chrompeak handelte es sich fast ausschließlich um Cr(III). Dessen Austrag folgt einer der gelösten organischen Substanz ähnlichen Charakteristik (vgl. Abb. 19, rechts). Dies steht im Einklang mit der Komplexierung von Chrom(III) durch organische Liganden [66]. Trotz des kurzzeitigen Mehraustrags von  $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$  im Vergleich zur Kontrolle bewirkt die Bragimo-Behandlung eine deutliche Minderung der Effluent-Toxizität.

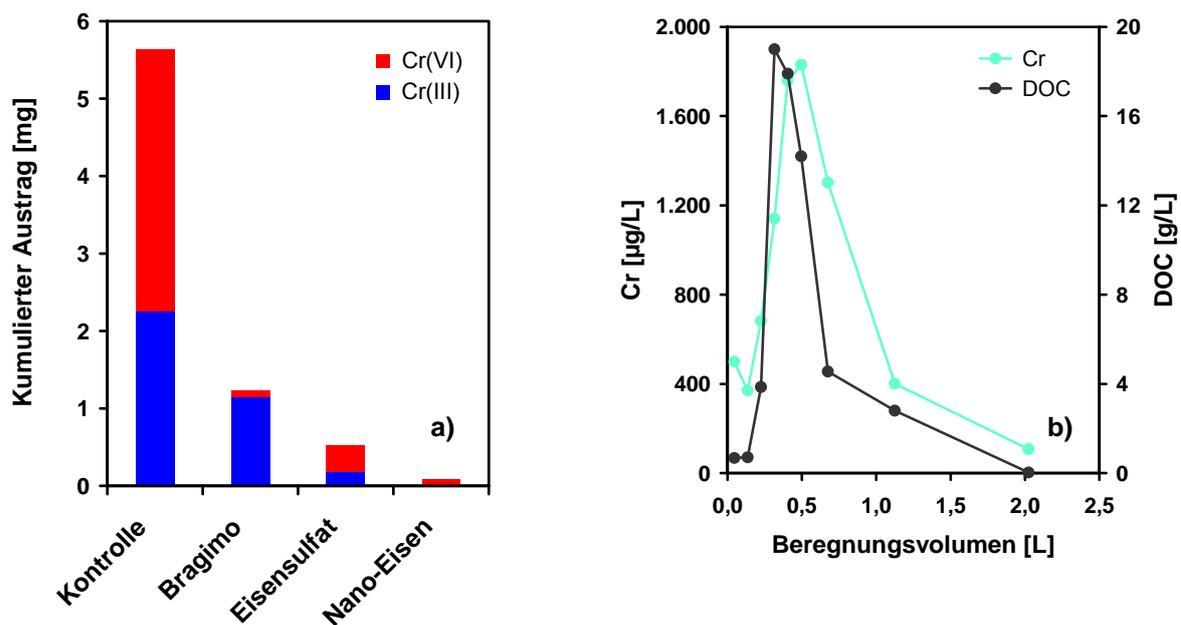


Abb. 19: Säulenversuche zur Fallstudie Galvanik: Vergleich des kumulierten Austrags der Chromspezies (a); Chrom und DOC im Effluenten der Bragimo-Variante (b).

Tab. 10: Kumulierter Austrag der Metalle/Metalloide (Leitkontaminanten) im Säulenversuch mit Bodenmaterial der Fallstudie Galvanik. Sämtliche Angaben in mg.

	Cr <sub>gesamt</sub>	Cr(VI)	Ni	Zn
Kontrolle	5,64	3,38	0,68	0,64
Eisensulfat	0,52	0,34	1,93	1,41
Nano-Eisen	0,05	0,08	0,77	0,46
Bragimo	1,22	0,08	0,86	1,36

Der Gesamtaustrag der Leitkontaminanten bei den Säulenversuchen zur Fallstudie Galvanik ist in Tabelle 10 dargestellt.

Durch keines der Behandlungsverfahren war eine Netto-Immobilisierung aller Parameter möglich. In der Zusammenschau positiver und negativer Effekte schneidet Nano-Eisen am besten ab, da lediglich beim Nickelaustrag eine geringfügige Erhöhung gegenüber der Kontrolle zu verzeichnen war. Die Beaufschlagung mit Eisensulfat und die Behandlung nach dem Bragimo-Verfahren scheinen sich bez. der Chrom<sub>gesamt</sub>- (Eisensulfat < Bragimo) und der Nickel-Austräge (Bragimo < Eisensulfat) in etwa die Waage zu halten. Berücksichtigt man explizit die Immobilisierung von Chrom(VI), so wurden mit den Varianten Bragimo und Nano-Eisen die besten Ergebnisse erzielt.

### 6.2.4 Fallstudie Pigmentproduktion I

#### Porenwasserkonzentration – Gleichgewichtseinstellung

Die Entwicklung der Leitkontaminanten Arsen, Kupfer und Blei nach Wassersättigung zeigt Abbildung 20. Da die Varianten Geodur und Nano-Eisen in einer separaten Versuchsreihe untersucht wurden, sind die Probenahmezeitpunkte und -häufigkeiten nicht identisch.

Für das Element Arsen erbrachten alle Additive eine Minderung der Porenwasserkonzentration gegenüber der Kontrolle, die durch eine rasche Arsenfreisetzung auf einem Niveau von ca. 7.000 µg/L gekennzeichnet war. Die geringsten Konzentrationen wurden in den mit Wasserwerksschlamm und nach dem Geodur-Verfahren behandelten Varianten festgestellt. Die unmittelbare Festlegung des Arsens nach Wassersättigung legt eine schnelle Kinetik der Oberflächenkomplexierung durch Eisenoxide (Wasserwerksschlamm) nahe bzw. zeigt, dass das sulfidische Fällungsprodukt der Geodur-Behandlung nicht durch Oxidationsprozesse aufgelöst wurde [67, 68].

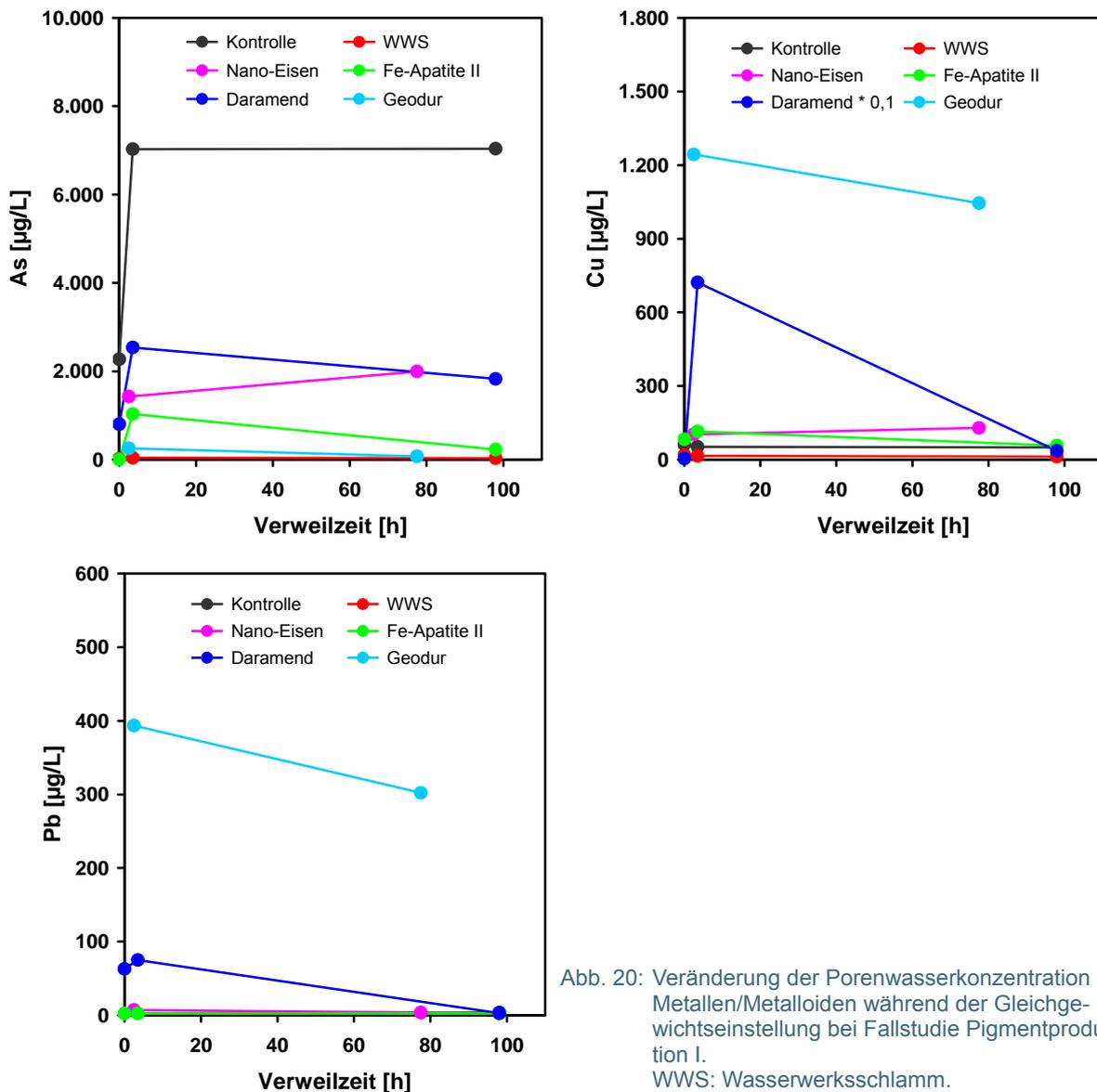


Abb. 20: Veränderung der Porenwasserkonzentration von Metallen/Metalloiden während der Gleichgewichtseinstellung bei Fallstudie Pigmentproduktion I. WWS: Wasserwerksschlamm.

Die Verfahrensvarianten mit Fe-Apatite II, Nano-Eisen und Daramend nahmen bez. Arsen eine intermediäre Stellung ein und weisen eine ähnliche Verweilzeitabhängigkeit wie die Kontrolle auf.

Bei Kupfer und Blei fällt bei den Behandlungsvarianten Geodur und Daramend eine z. T. deutliche Überschreitung der Porenwasserkonzentrationen der Kontrolle auf. Möglicherweise geht dies auf die reduzierenden Bedingungen bzw. den hohen pH-Wert zurück.

### Effluentkonzentration – 1. und 2. Berechnungsphase

**Hydrochemische Parameter.** Die Charakterisierung der Effluente anhand von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und Redoxpotenzial fasst Abbildung 21 (links) zusammen.

Die pH-Werte der Kontrolle sowie der mit WWS, Nano-Eisen bzw. Fe-Apatite II behandelten Varianten verliefen ähnlich und lagen im schwach alkalischen Bereich. Bei der Geodur-Variante war der Effluent entsprechend des alkalisch-sulfidischen Stabilisierungsmechanismus stark basisch ( $\text{pH} > 12$ ); für die Daramend-Behandlung waren zu Beginn der Berechnungsphasen neutrale und im weiteren Verlauf leicht steigende pH-Werte charakteristisch.

Anfänglich war die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zur Kontrolle v. a. bei der mit Daramend behandelten Säule erhöht. Dies wurde durch die erhöhte Freisetzung von Calcium, Magnesium, Mangan und Natrium sowie DOC verursacht. Das Maximum der DOC-Konzentration lag bei 1.850 mg/L. Ursache dürften die organischen Bestandteile von Daramend (11,8 Mass.-% organischer Kohlenstoff) sein. Ebenfalls erhöhte Leitfähigkeiten zeigte die Behandlung mit Fe-Apatite II (Freisetzung von Calcium und Natrium). Während diese beiden Varianten ein sehr niedriges Basisniveau der elektrischen Leitfähigkeit kennzeichnet, ist für die Geodur-Variante nach intermediären Startwerten ein konstant hohes Niveau von ca. 8 mS/cm charakteristisch. Ursache ist neben dem Austrag von Alkali- und Erdalkalielelementen insbesondere der hohe pH-Wert des Effluents.

Die Redoxpotenziale der Kontrolle sowie der WWS- und Fe-Apatite II-Variante verliefen nahezu deckungsgleich um 400 mV (oxidierende Bedingungen). Die Redoxpotenziale der anderen Varianten nahmen in der Reihenfolge Daramend, Nano-Eisen und Geodur ab. Für letztere Behandlung ergaben sich über den gesamten Elutionszeitraum negative  $E_H$ -Werte (reduzierende Bedingungen), die die Stabilität sulfidischer Mineralphasen begünstigen.

**Leitkontaminanten.** Den Austrag der pigmentproduktionstypischen Schadstoffe im Effluenten der Bodensäulen zeigt Abbildung 21 (rechts). Die Maximalkonzentrationen nahmen in folgender Reihe ab:

Kontrolle > Nano-Eisen > Daramend > Fe-Apatite II > WWS > Geodur (Arsen),  
 Geodur > Daramend > Nano-Eisen > Fe-Apatite II > WWS > Kontrolle (Kupfer) und  
 Geodur > Daramend > Nano-Eisen > Kontrolle  $\approx$  Fe-Apatite II  $\approx$  WWS (Blei).

Dies entspricht i. W. den Befunden für die Porenwasserkonzentration zum Ende der Equilibrierungsphase.

Für den Parameter Arsen bestätigt sich die Effizienz der sulfidischen Fällung und der Wasserwerk-schlammbehandlung. Die Sorption von Arsen an Eisenoxide ist in der Literatur ausführlich belegt, z. B. [69]. Die Reaktion erfolgt hauptsächlich über Ligandenaustausch mit den  $\text{OH}_2^-$  (Aquo-) bzw.  $\text{OH}^-$  (Hydroxo-)Gruppen der Eisenoxidoberflächen [70]. Ebenfalls erfolgreich stellte sich der Rückhalt von Arsen durch Fe-Apatite II dar. Da Phosphat nicht nachweisbar war ( $< 1 \text{ mg/L}$ ), spielen im Unterschied zur Fallstudie Geschossfangsand I konkurrierende Sorptionsmechanismen eine weniger ausgeprägte Rolle.

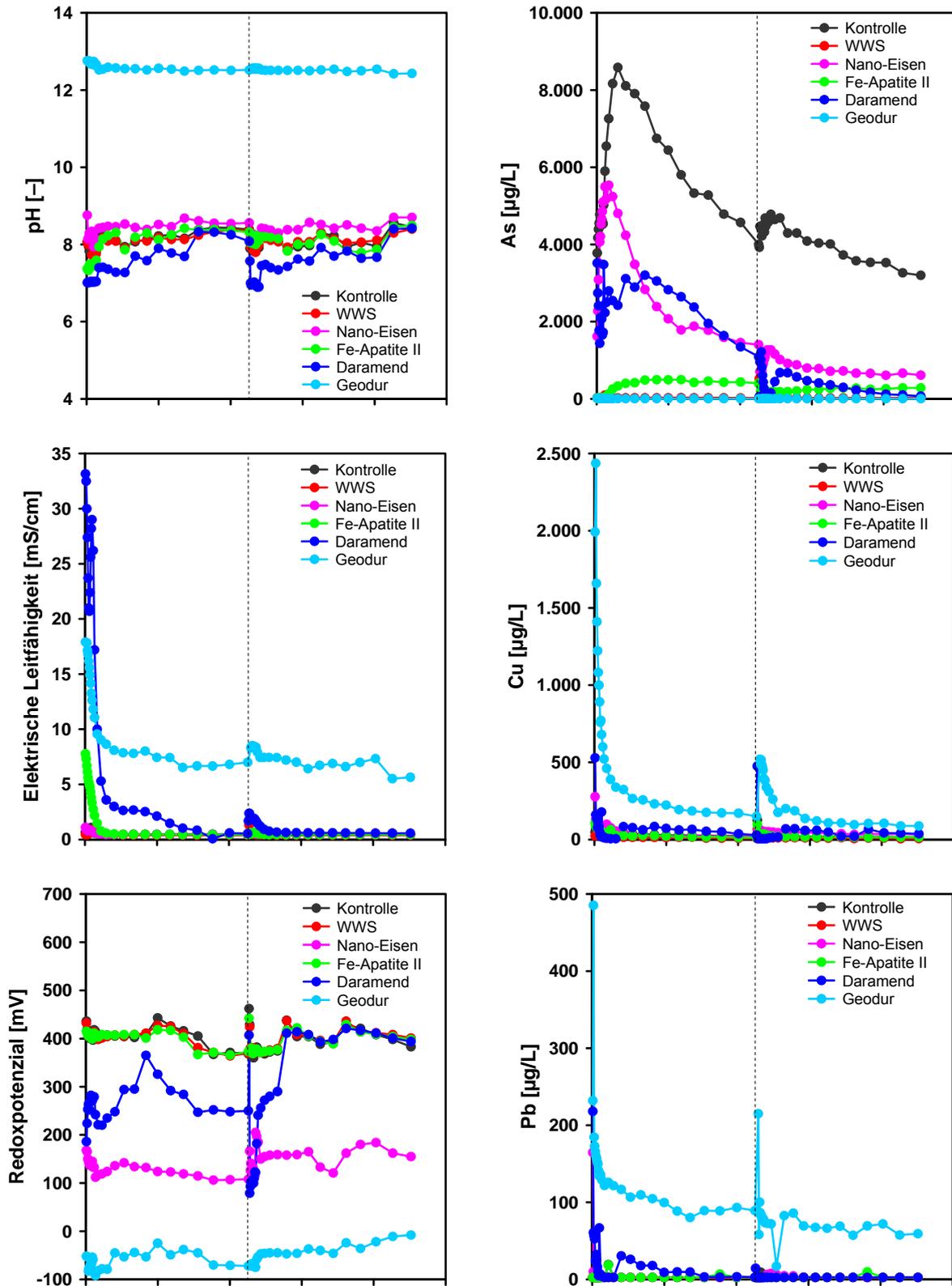


Abb. 21: Hydrochemische Leitparameter (links) und ausgewählte Metalle/Metalloide (rechts) im Effluenten der Fallstudie Pigmentproduktion I. Gestrichelte vertikale Linie: Beginn der zweiten Beregnungsperiode; WWS: Wasserwerksschlamm.

Die Wirksamkeit des Additivs geht vermutlich auf das im Fe-Apatite II enthaltene elementare Eisen zurück. Dieses reagiert mit Wasser und Sauerstoff zumindest teilweise zu Eisen(hydr)oxid und stellt Sorptionsplätze für Arsen zur Verfügung. Zusätzlich kann der im Additiv enthaltene Apatit aufgrund seiner mikroporösen Struktur als Sorbent für Metalle/Metalloide dienen.

Die Behandlung mit Daramend bewirkte ebenfalls – allerdings in vergleichsweise geringem Umfang – reduzierte Arsenkonzentrationen. Als Immobilisierungsmechanismen kommen die spezifische Sorption von Arsen an neu gebildeten Eisen(hydr)oxiden und die Fällung als Arsensulfid in Frage. Allerdings deuten sehr hohe Sulfatkonzentrationen im Eluat (bis zu 15 g/L) wie auch die gemessenen Redoxpotenziale im Effluenten darauf hin, dass der Redoxbereich der Sulfatreduktion nicht erreicht und es daher nicht zur Fällung von Arsensulfid kam.

Die Behandlung mit Nano-Eisen verlief hinsichtlich der Retention des Arsens ebenfalls weniger erfolgreich. Maximalkonzentrationen der Kontrolle von nahezu 9.000 µg/L standen Werte von ca. 6.000 µg/L gegenüber. Dies steht nicht im Einklang mit der in [71, 72] beschriebenen effizienten Entfernung von drei- bzw. fünfwertigem Arsen durch elementares Eisen. Ein möglicher Grund ist, dass bei den zitierten Arbeiten die Reaktion des Additivs mit arsen-dotierten Lösungen untersucht wurde, während es sich in diesem Fall um die Behandlung eines arsenbelasteten Bodens handelte.

Die Kupferkonzentrationen im Effluenten lagen entsprechend der Gleichgewichtseinstellung bis auf die Geodur- bzw. Daramend-Varianten im Bereich der Kontrolle. Die Behandlung mit Daramend wies zu Beginn der Beregnungsphasen rückläufige Kupferkonzentrationen auf, gefolgt von einer höheren Freisetzung bis zum Ende der Beregnungsphasen. Für das Auslagverhalten der Geodur-Variante waren ausgehend von Spitzenkonzentrationen bis 2.500 µg/L ein rascher Konzentrationsrückgang und ein asymptotisch angenähertes Basisniveau charakteristisch (erste/zweite Beregnungsphase: ca. 200 µg/L bzw. 150 µg/L).

Die Befunde für das Element Blei entsprechen weitestgehend denen für Kupfer; auch hier wurden gegenüber den anderen Varianten in der Geodur- bzw. untergeordnet auch in der Daramend-Behandlung erhöhte Konzentrationen festgestellt, die durch additivbürtige Sekundärbelastungen bzw. die hohen pH-Werte und DOC-Konzentrationen bedingt sein können.

Nach der Flussunterbrechung ergaben sich bei Arsen behandlungsspezifische Konzentrationsveränderungen im Vergleich zur ersten Beregnungsperiode. In der Kontrolle wurde eine Konzentrationszunahme von 4.000 µg/L auf 4.800 µg/L festgestellt. Die als Folge der Verweilzeiterhöhung verstärkte Arsen-Nachlieferung legt nahe, dass das Konzentrationsniveau gegen Ende der ersten Beregnungsperiode durch die Auflösungskinetik arsenhaltiger Mineralphasen (Schweinfurter Grün mittels Röntgenbeugungsanalysen nachgewiesen) bzw. die Kinetik von Desorptionsprozessen kontrolliert wurde. Im Unterschied dazu ergaben sich bei den Nano-Eisen- und Daramend-Varianten zu Beginn der zweiten Beregnungsperiode geminderte Konzentrationen, was auf eine kinetisch gehemmte Stabilisierung durch die Additive hinweist (vgl. TRAPPS-Behandlung, Fallstudie Geschossfangsand II). Bei der Daramend-Behandlung stimmt dies tendenziell mit dem Rückgang des Redoxpotenzials überein. Bei der Beaufschlagung mit Nano-Eisen war weniger eine reduktive Festlegung des Arsens zu erwarten {höhere Mobilität von As(III) gegenüber As(V)} als vielmehr eine Sorption an aus dem elementaren Eisen hervorgegangenen Eisenoxiden. Insofern dürfte die Immobilisierungskinetik primär die Zeitabhängigkeit der Eisen-Oxidation wiedergeben.

Während bei Blei keine nennenswerten Effekte der Flussunterbrechung feststellbar waren, zeigte sich für Kupfer in der nach dem Geodur-Verfahren behandelten Variante eine deutliche Konzentrationsänderung. Die Verdoppelung der Effluentkonzentration zu Beginn der zweiten Beregnungsperiode belegt, dass der Austrag unter kontinuierlicher Beregnung die Folge eines ratenlimitierten Stoffübergangs fest/flüssig war.

Tab. 11: Kumulierter Austrag der Metalle/Metalloide (Leitkontaminanten) im Säulenversuch mit Bodenmaterial der Fallstudie Pigmentproduktion I. Sämtliche Angaben in mg.

	As	Pb	Cu
Kontrolle	108,92	0,06	0,58
WWS	0,59	0,06	0,27
Fe-Apatite II	7,82	0,07	0,46
Daramend	28,70	0,16	1,12
Geodur	0,10	1,68	4,22
Nano-Eisen	35,91	0,07	0,82

Das integrale Verhalten der Leitkontaminanten bei den Säulenversuchen zur Fallstudie Pigmentproduktion I zeigt Tabelle 11.

Eine alle Leitparameter im Vergleich zur Kontrolle betreffende Immobilisierung wurde allein durch die WWS-Behandlung erzielt. Hinsichtlich der Hauptkontaminante Arsen lieferten die Geodur- und die WWS-Behandlung das beste Ergebnis. Die aus der Kontrolle ausgetragene Masse wurde um drei Größenordnungen unterschritten. Unter diesen Bedingungen scheint die beim Geodur-Verfahren erfolgte geringfügige Kupfer- und Bleimobilisierung gegenüber der Kontrolle von untergeordneter Bedeutung zu sein.

## 7 Skaleneffekte bei der Schadstoff(im)mobilisierung

Aufgrund der räumlichen Variabilität physikalisch-chemischer Bodeneigenschaften kann aus dem Nachweis einer wirksamen Bodenbehandlung im Labormaßstab nicht zwangsläufig auf eine erfolgreiche Übertragbarkeit in den Realmaßstab (Scale-up) geschlossen werden.

Mögliche Ursachen für ein abweichendes Auslaugverhalten beim Skalenübergang können sein:

### Diskriminierung von Schadstoffquellen/-senken bei der Gewinnung von Kornfraktionen

Für Säulenuntersuchungen im Labormaßstab ist aus Reproduzierbarkeitsgründen eine Fraktionierung nach dem Partikeldurchmesser unerlässlich. Ziel der Grobkornausschleusung ist es, eine homogenere Teilprobe zu erhalten. Als Siebschnitt hat sich in der Bodenkunde eine Maschenweite von 2 mm (Feinerdefraktion) etabliert. In erster Näherung ist davon auszugehen, dass die bei den Laboruntersuchungen verwendeten Säulenvolumina mindestens ein repräsentatives Elementarvolumen, REV, der Feinerdefraktion abbilden. Stellt jedoch das verworfene Überkorn eine nennenswerte Schadstoffquelle dar (z. B. kontaminierte Bauschuttfragmente), so führen die Ergebnisse von Laborsäulenversuchen zu einer Unterschätzung des Auslaugverhaltens unter Realbedingungen. Bei größer dimensionierten Festbetten ( $D/d_p$ -Verhältnis » 10) spielen Randgängigkeiten eine untergeordnete Rolle und es kann auf die Abtrennung des Grobkorns verzichtet werden. Somit ist es bei Untersuchungen im Technikumsmaßstab eher möglich, die Bodeneigenschaften ganzheitlich abzubilden.

### Verweilzeitabhängigkeit

Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Schadstoffen in Böden beinhalten stets einen Zeiträffereffekt (Ausnahme: Lysimeterstudien unter Atmosphären-Randbedingungen). Die Auslauguntersuchungen im Labormaßstab waren bez. der Berechnung auf die Simulation eines kumulierten Niederschlagsäquivalents von fünf Jahren ausgelegt (vgl. Abschn. 4.4.3). Das entsprechende Volumen an Infiltrationslösung wurde innerhalb eines Zeitraums von ca. 250 h aufgegeben. Aus dem Festbettvolumen/-querschnitt und unter Vernachlässigung von Verdunstungsverlusten resultieren Verweilzeiten zwischen 5 h und 7 h. Unter Realbedingungen (700 mm Niederschlag, 66 % Verdunstung) beträgt die Verweilzeit des Sickerwassers in einem analog dimensionierten Bodenvolumen überschlägig 2.400 h (100 Tage). Spielen Verweilzeitabhängigkeiten beim Stoffübergang fest/flüssig (Schadstoffmobilisierung) bzw. flüssig/fest (-immobilisierung) eine Rolle, so können sich unter Realbedingungen von den Laboruntersuchungen deutlich abweichende Konzentrationen ergeben. Somit ist beim Scale-up von Immobilisierungsstrategien zu prüfen, ob die beobachtete Sickerwasserkonzentration das Ergebnis von Gleichgewichts- oder ratenlimitierten Reaktionsprozessen ist.

### Verfahrenstechnische Aspekte der Additivbeaufschlagung

Mit Blick auf eine geringe Störung von Stoffhaushalt und physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften erfolgte die Additivbeaufschlagung in möglichst niedriger Dosierung (einstelliger Prozent- bzw. Promille-Bereich, Ausnahme Geodur-Behandlung). Bei der Beaufschlagung und manuellen Durchmischung der Feinerdefraktion (Labormaßstab) ist die Homogenität in gewissem Umfang optisch kontrollierbar. Demgegenüber ist die Homogenität des Mischguts größerer Skalen sowohl stärker apparativ limitiert als auch in Abhängigkeit vom Verhältnis der Partikeldurchmesser Boden/Additiv optisch schwerer einzuschätzen. Die Schadstoffimmobilisierung kann nur dann effektiv sein, wenn eine räumlich und zeitlich optimale Additivverfügbarkeit gegeben ist. Ist die Verteilung der Zuschlagstoffe im Festbett unzureichend (z. B. Klumpenbildung), so sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass es entlang der Fließstrecke zu Immobilisierungsreaktionen kommt. Insofern ist für ein Scale-up von Stabilisierungsrezepturen nicht nur der Nachweis eines adäquaten Stabilisierungsmechanismus zu erbringen, sondern auch dessen verfahrenstechnische Umsetzbarkeit zu demonstrieren.

### Skalenabhängigkeit von Transportprozessen

Transportvorgänge in porösen Medien können auch infolge der Maßstabsabhängigkeit der Dispersion skalenabhängig sein. Inerte (nicht reaktive) Tracer, die mit der Berechnungslösung aufgegeben werden (Puls-/Sprungfunktion), sind mit zunehmender Beobachtungsskala oftmals durch einen früheren Durchbruch (raschere Konzentrationszunahme im Abstrom) und eine stärkere Aufspreizung der Konzentrationsfront gekennzeichnet. Bei nichtlinearer Verteilung reaktiver Substanzen zwischen Feststoff und Lösung (z. B. gem. Freundlich-/Langmuir-Isotherme) kann sich aus der Zunahme der Dispersion mit dem Beobachtungsmaßstab ein verändertes Auslaugverhalten ergeben. Wird die Effizienz der Immobilisierung anhand vergleichender Untersuchungen mit behandelten/unbehandelten Böden beurteilt, kommt der Charakterisierung des Fließregimes im Boden wesentliche Bedeutung zu.

Um festzustellen, ob Stabilisierungsverfahren eine Skalenabhängigkeit aufweisen, wurden für die Fallstudien Galvanik und Pigmentproduktion I und II die Behandlungsvarianten Eisensulfat bzw. Wasserwerksschlamm und Geodur vergleichend im Technikumsmaßstab untersucht.

## 7.1 Anlagentechnik / Versuchsdurchführung

Die Technikumsanlage zur Durchführung von Auslaugexperimenten (Fa. Kaiser & König GmbH, Friedberg) besteht aus zwei baugleichen Reaktoren mit einem Fassungsvermögen von je ca. 2 m<sup>3</sup> (Maßstabsfaktor bez. Laboranlage: 1.000 : 1). Das Elutionsmittel (Leitungswasser) wird in einem Pufferbehälter vorgehalten, der aus dem Leitungsnetz diskontinuierlich füllstandsgeregelt gespeist wird. Mittels Membrandosierpumpen wird das Elutionsmittel einer Vollkreisdüse (Sprühwinkel: 90°; VKL-0.6-90-G1/8-PP, Fa. Spraying Systems, Hamburg) im Säulenkopf zugeführt und gleichmäßig über den Querschnitt aufgebracht. Der Effluent wird in zwei Eluatbehältern aufgefangen und ereignisgesteuert (Signal: potenzialfreier Kontakt bei Max-Füllstand) beprobt (WS16, Fa. WaterSam GmbH, Rottenburg/Neckar). Abgesehen von dem Umstand, dass zeitvariable Probenahmeintervalle nicht implementiert sind, erlauben Aufbau und Komponenten der Anlage eine den Experimenten im Labormaßstab analoge Prozessführung.

Die Beaufschlagung des Bodens mit Additiven erfolgte wie in Abschn. 4.3.2 beschrieben. Zur Überprüfung der Homogenität der Mischung wurde das unbehandelte und behandelte Bodenmaterial mittels Bohrstock beprobt und analytisch charakterisiert. Das Hauptaugenmerk lag auf den additivbürtigen Elementen und deren Verteilung im Feststoff.

Den Einbau in die Reaktoren sowie deren Instrumentierung zeigt Abbildung 22. Zunächst wurde das Bodenmaterial in einen Schüttgutwagen mit ‚dosierbarem‘ Hebel-Scherenverschluss umgefüllt. Mit Hilfe eines Hallenkrans wurde dieser an der Oberkante des Reaktors positioniert, um das Bodenmaterial lagenweise einzubringen und zu verdichten. Messinstrumente (wahlweise TDR- und Temperatursonden sowie Saugkerzen) wurden in 32 cm, 97 cm und 167 cm Abstand vom unteren Rand der Schüttung durch Flanschöffnungen eingebracht und an das Datenerfassungssystem angeschlossen. Als Auflager für das Festbett diente ein mit einem Glasfaservlies abgedeckter Siebboden.

Die einzelnen Experimentabschnitte (Aufsättigung, Equilibrierung, Berechnungsperioden mit Flussunterbrechung) entsprachen dem Design der Laborversuche. Eine „exakte“ Übereinstimmung der Darcy-Geschwindigkeiten zwischen den Untersuchungsstufen war nicht möglich, da am Markt keine Beregnungsdüsen erhältlich sind, die einen entsprechend geringen Volumenfluss über die Querschnittsfläche von 0,85 m<sup>2</sup> optimal verteilen. Um eine homogene Beregnung zu gewährleisten, wurde die Infiltrationsrate um den Faktor 1,7 (bezogen auf den Labormaßstab) auf die minimal notwendige Durchflussmenge von 20 L/h erhöht. Die experimentellen Bedingungen der Auslaugversuche im Technikum fasst Tabelle 12 zusammen. Beim Scale-up dreidimensionaler Geometrien tritt grundsätzlich der Effekt auf, dass die Oberfläche im Vergleich zum Volumen weniger stark zunimmt.

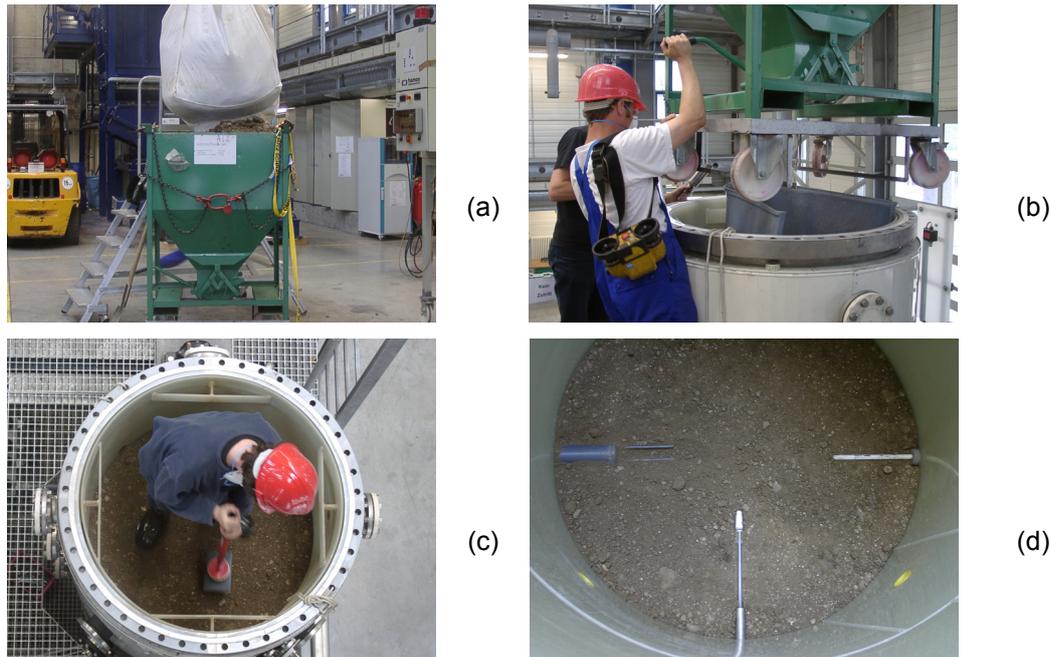


Abb. 22: Befüllung (a) des Schüttgutwagens mit dem Bodenmaterial („Big Bag“), (b) Entleerung in den Reaktor, (c) schichtweise Verdichtung des Bodenmaterials, (d) Blick auf eine instrumentierte Schüttsschicht mit TDR-Sonde (9-Uhr-Stellung), Temperatursonde (3-Uhr-Stellung) und Saugkerze (6-Uhr-Stellung).

Im vorliegenden Fall beträgt der volumetrische Skalenfaktor 1.000, der oberflächenbezogene ca. 100. Bei annähernd gleichen Filtergeschwindigkeiten ergab sich im Vergleich zum Labormaßstab infolge der überproportionalen Zunahme des gespeicherten Wasservolumens eine in etwa dreimal höhere Verweilzeit. Um dies im Experimentdesign zu berücksichtigen, wurde die Dauer der Flussunterbrechung um den Faktor 3 erhöht.

Tab. 12: Experimentelle Bedingungen bei den Säulenversuchen im Technikumsmaßstab mit unterschiedlichen kontaminierten Böden.

			Fallstudie Galvanik		Fallstudie Pigmentproduktion I		Fallstudie Pigmentproduktion II	
			Kontrolle	FeSO <sub>4</sub>	Kontrolle	WWS	Kontrolle	Geodur
Festbetteigenschaften	Festbettmasse	kg	2.153	2.223	2.824	2.822	2.384	2.406
	Additivdosierung	g/kg	–	10	–	15	–	374
	Höhe	m	1,56	1,63	1,76	1,81	1,74	1,96
	Querschnittsfläche	m <sup>2</sup>	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
	Lagerungsdichte	Mg/m <sup>3</sup>	1,62	1,60	1,89	1,84	1,61	1,45
Versuchsabschnitte	Equilibrierung	s	6,9·10 <sup>5</sup>	6,9·10 <sup>5</sup>	5,0·10 <sup>5</sup>	5,0·10 <sup>5</sup>	5,8·10 <sup>5</sup>	5,8·10 <sup>5</sup>
	1. Berechnungsperiode	s	4,6·10 <sup>5</sup>	4,6·10 <sup>5</sup>	5,3·10 <sup>5</sup>	5,3·10 <sup>5</sup>	6,1·10 <sup>5</sup>	6,1·10 <sup>5</sup>
	Flussunterbrechung	s	1,2·10 <sup>6</sup>	1,2·10 <sup>6</sup>	1,8·10 <sup>6</sup>	1,8·10 <sup>6</sup>	1,7·10 <sup>6</sup>	1,7·10 <sup>6</sup>
	2. Berechnungsperiode	s	5,1·10 <sup>5</sup>	5,1·10 <sup>5</sup>	5,6·10 <sup>5</sup>	5,6·10 <sup>5</sup>	6,1·10 <sup>5</sup>	6,1·10 <sup>5</sup>
Fließbedingungen	Wassergehalt <sub>volumetrisch</sub>	–	0,27	0,27	0,23	0,27	0,19	0,14
	Wasservolumen <sub>gespeichert</sub>	m <sup>3</sup>	0,355	0,377	0,351	0,414	0,284	0,227
	Darcy-Geschwindigkeit	m/s	6,5·10 <sup>-6</sup>	6,5·10 <sup>-6</sup>	6,5·10 <sup>-6</sup>	6,5·10 <sup>-6</sup>	6,5·10 <sup>-6</sup>	6,5·10 <sup>-6</sup>
	Abstandsgeschwindigkeit	m/s	2,4·10 <sup>-5</sup>	2,4·10 <sup>-5</sup>	2,8·10 <sup>-5</sup>	2,4·10 <sup>-5</sup>	3,4·10 <sup>-5</sup>	4,8·10 <sup>-5</sup>
	Verweilzeit	s	6,4·10 <sup>4</sup>	6,8·10 <sup>4</sup>	6,3·10 <sup>4</sup>	7,5·10 <sup>4</sup>	5,1·10 <sup>4</sup>	4,1·10 <sup>4</sup>

Vor dem Start der Beregnung wurde das Festbett von unten nach oben mit entgastem Leitungswasser gesättigt und hydraulisch definierte Anfangsbedingungen eingestellt. Zur Equilibrierung wurden die Systeme ca. eine Woche in gesättigtem Zustand belassen und die Zusammensetzung der Bodenlösung mittels Saugkerzenbeprobung verfolgt. Analog zu den Laboruntersuchungen wurde das Elutionsmittel in zwei Beregnungsperioden aufgegeben. Die Flussunterbrechung diente der Untersuchung kinetisch kontrollierter Festlegungs- bzw. Mobilisierungsreaktionen. Im Anschluss an die zweite Beregnungsperiode wurde die Durchbruchkurve des ‚inerten‘ Tracers Bromid (0,01 M KBr-Lösung) aufgenommen („Sprungantwort“), um das Fließregime im Boden zu charakterisieren. An die Messwerte wurden mit dem Programmpaket CXTFIT [73] analytische Lösungen der Konvektions-Dispersions-Gleichung angepasst und deren Parameter (Retardationskoeffizient R, Säulen-Pécletzahl Pé) ausgewertet.

Um trotz unterschiedlicher Förderraten und gespeicherter Wasservolumina die Auslaugkurven der Labor- und Technikumsversuche miteinander vergleichen zu können, erfolgte die Auftragung der Eluatkonzentration über der Anzahl ausgetauschter Porenvolumina (PV, ‚dimensionslose‘ Zeit). Diese gibt das Verhältnis von kumulativem Beregnungsvolumen zum wassergefüllten Volumen der Säule an. Das Porenvolumen ergibt sich aus dem Volumenfluss  $Q$  [ $\text{m}^3 \times \text{s}^{-1}$ ], dem Zeitpunkt der Probenahme  $t$  [s] und dem gespeicherten Wasservolumen der jeweiligen Säule unter Beregnungsbedingungen  $V_w$  [ $\text{m}^3$ ], s. Gleichung 8.

$$PV_i = \frac{Q \cdot \sum_{i=1}^n t_i}{V_w} \quad (\text{Gl. 8})$$

Der Wassergehalt wurde nach Versuchsabschluss (s. Abb. 23) aus der Wägung des entnommenen Bodenmaterials unter Berücksichtigung des Nachlaufvolumens und der eingebauten Trockenmasse bestimmt.



Abb. 23: Rückbau des Festbetts nach Versuchsabschluss, Neigen eines Reaktors (a) zum Entleeren in eine Absetzmulde (b) und Wiegen des Schüttguts zur Wassergehaltsbestimmung (c).

## 7.2 Fallstudie Galvanik – Eisensulfatbehandlung

### 7.2.1 Additivbeaufschlagung

Durch die Eisensulfatbehandlung wurde der Eisen- und Schwefelgehalt des Bodens erhöht. Der Parameter Schwefel im Feststoff wurde zur Überprüfung der Homogenität der Additivbeaufschlagung herangezogen. Die Bestimmung erfolgte mittels CS-Analysator an sieben Feststoffproben. Die Feststoffanalysen ergaben eine mittlere Zunahme des Schwefelgehaltes um 1,2 g/kg. Dies entspricht einer Wiederfindung der als Eisensulfat zugeführten Schwefelmasse von ca. 107 %. Der Variationskoeffizient (Quotient Standardabweichung, Mittelwert) betrug 6 %. Dies belegt, dass das Additiv mittels Betonmischfahrzeug vollständig und homogen verteilt in den Boden eingebracht werden konnte.

### 7.2.2 Auslaugkurven

Den Skalenvergleich des Auslaugverhaltens von Chrom, Mangan und Nickel im unbehandelten und mit Eisensulfat beaufschlagten Boden zeigt Abbildung 24. Während der Flussunterbrechung kam es zu einer ausgeprägten Setzung der Schüttung, wodurch sich die Wasserleitfähigkeit reduzierte. Die Kernzone der Schüttung wurde deshalb in der zweiten Beregnungsperiode nicht durchströmt, sondern das Wasser floss entlang des Ringspalts zwischen Schüttung und Reaktorwand. Durch diesen versuchsbedingten ‚bypass‘ war weder die zweite Beregnungsperiode noch das Tracerexperiment auswertbar. Die Ergebnisdarstellung und -diskussion beschränkt sich daher im Folgenden auf die erste Beregnungsperiode.

**Kontrollböden.** Die Sickerwasseremissionen aus den unbehandelten Säulen der Labor- und Technikumsuntersuchungen gibt Abbildung 24 wieder. Hinsichtlich der Chromemission mit dem Sickerwasser unterscheiden sich die Ergebnisse um den Faktor 19: einer Maximalkonzentration von 1.000 µg/L im Laborversuch stehen 19.000 µg/L im Technikumsversuch gegenüber. Trotz dieses ausgeprägten Unterschieds in den Konzentrationsniveaus sind die Auslaugcharakteristika ähnlich (vgl. kleine Grafik in Abb. 24 links, oben).

Bei den Elementen Mangan und Nickel ergaben sich zum Chrom gegenläufige Trends zwischen Labor- und Technikumsmaßstab. Die Maximalwerte lagen bei 2.500 µg/L (Mangan, Labor) bzw. 160 µg/L (Nickel, Labor) und rd. 250 µg/L bzw. 50 µg/L (Technikum). Die Übereinstimmung des Auslaugverhaltens von Mangan und Nickel ist konsistent mit der Bedeutung von Manganoxiden als Schwermetallsenke in Böden [74, 75]. Bei deren (reduktiver) Auflösung kommt es zur kongruenten Freisetzung sorbierter/okkludierter Schwermetalle in die Bodenlösung. Die freigesetzten  $Mn^{2+}$ -Ionen wirken als Reduktionsmittel für Cr(VI), was die gegenläufigen Konzentrationsniveaus von Chrom und Mangan erklärt (vgl. Abschn. 6.2.3).

Trotz ihrer Bedeutung für zahlreiche Redoxreaktionen sind die Gehalte von Mn-Oxiden im Boden i. d. R. niedrig. Morphologisch handelt es sich meist um feinverteilte Feststoffbestandteile mit Partikeldurchmessern im Korngrößenbereich der Feinerdefraktion und hoher spezifischer Oberfläche [30]. Da die Korngrößenfraktion > 2 mm im Boden der Fallstudie Galvanik einen Massenanteil von 60,5 % einnimmt, liegt es nahe, dass die bei den Laborversuchen verwendete Feinerde im Vergleich zu dem in den Technikumsuntersuchungen eingesetzten Gesamtboden an Mn angereichert war.

**Behandelte Böden.** Die Effizienz der Chromimmobilisierung durch Eisensulfat wird durch die Ergebnisse der Technikumsuntersuchung bestätigt. Den hohen Effluentkonzentrationen der unbehandelten Böden stehen maximale Auslaugkonzentrationen von 140 µg/L (Technikum) und 25 µg/L (Labor) gegenüber. Im Mg-Maßstab lag das Austragsniveau damit ca. fünfmal höher als bei der Laboruntersuchung. Möglicherweise wirkte dabei die Höhe der Additivdosierung limitierend.

Wie die Kontrollansätze zeigen auch die behandelten Varianten bei Mangan und Nickel eine im Vergleich zu Chrom umgekehrte Rangfolge der Untersuchungsmaßstäbe. Dies bestätigt die Schlüsselrolle von reduktiv aufgelösten Mn-Oxiden bei der Freisetzung von Nickel sowie den Beitrag von  $Mn^{2+}$  zur Chromatstabilisierung.

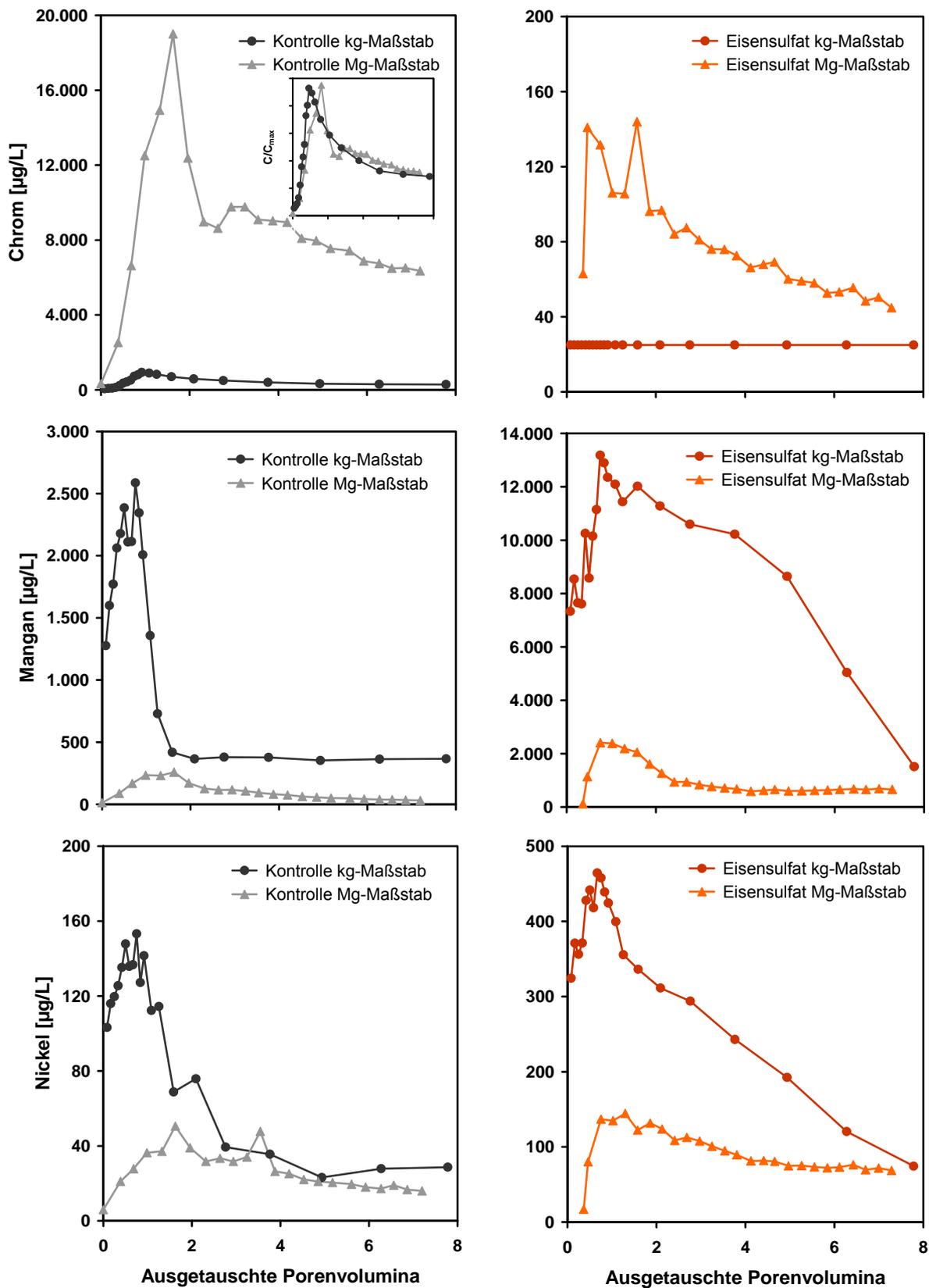


Abb. 24: Skalenvergleich der Elution von Chrom, Mangan und Nickel bei den Versuchen zur Fallstudie Galvanik; unbehandelte (links) vs. Eisensulfat-behandelte Böden (rechts). Kleines Bild: Normierte Darstellung zur Verdeutlichung ähnlicher Chrom-Auslaugcharakteristika zwischen Labor- und Technikumsmaßstab.

## 7.3 Fallstudie Pigmentproduktion I – WWS-Behandlung

### 7.3.1 Additivbeaufschlagung

Die Wasserwerksschlammbehandlung erhöht den Eisenoxidgehalt des Bodens. Eisen eignet sich daher zur Kennzeichnung der Additivhomogenität. Als mittlerer Eisengehalt ergaben sich bei Röntgenfluoreszenzanalysen Werte von 17,3 g/kg (homogenisierter unbehandelter Boden) bzw. 42 g/kg (behandeltes Material). Der Variationskoeffizient von 6,6 % (n = 10) spricht für einen gleichmäßigen Additiveintrag. Bei Wasserwerksschlamm-Zugabe in Höhe von 15,3 g/kg (Eisengehalt: 44 Mass.-%) wurde nach der Behandlung im Boden um den Faktor 3,6 mehr Eisen gefunden als rechnerisch erwartet. Der Überbefund könnte aus einem zusätzlichen Eintrag über die Mischwerkzeuge (Abrasion durch enthaltenen Grobschutt, technisch unvermeidbare Verunreinigungen durch vorheriges Mischgut) herrühren.

### 7.3.2 Auslaugkurven

Die Auslaugkurven von Arsen und Kupfer für die beiden untersuchten Skalen zeigt Abbildung 25. Die Bleikonzentrationen (nicht dargestellt) lagen im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze.

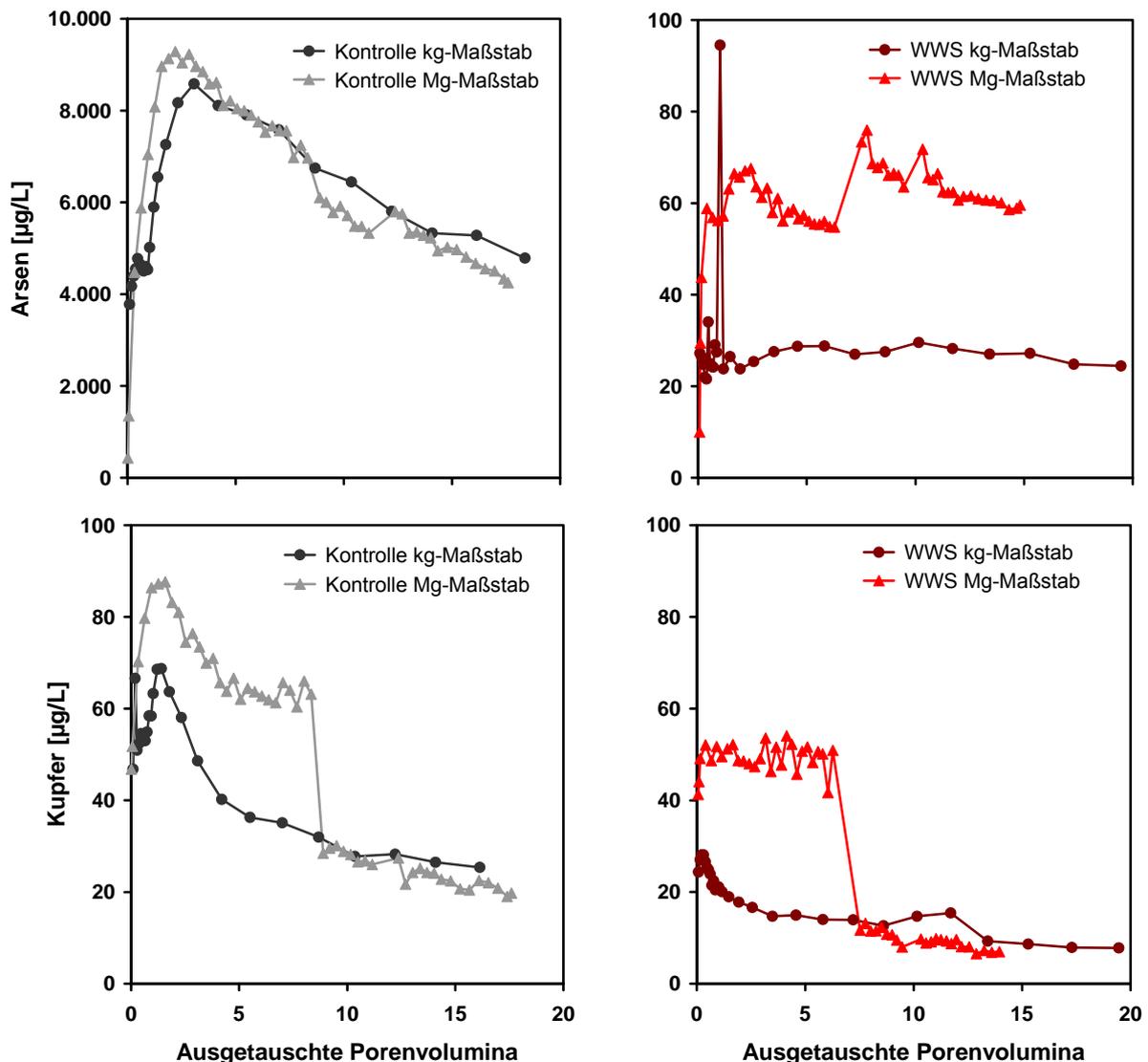


Abb. 25: Skalenvergleich der Elution von Arsen und Kupfer bei der Fallstudie Pigmentproduktion I; unbehandelte (links) vs. WWS-behandelte Böden (rechts).

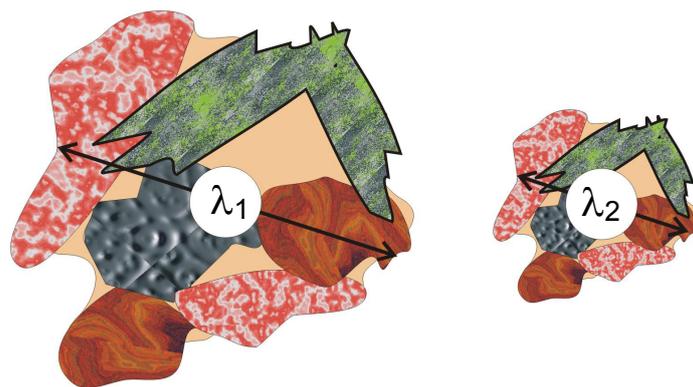


Abb. 26: Miller-ähnliche Medien, modifizierte Abbildung nach [76].

**Kontrollböden.** Die Arsen-Auslaugkurven der unbehandelten Varianten der Untersuchungen im kg- und Mg-Maßstab sind nahezu deckungsgleich. Die Arsenemission kann daher in erster Näherung als skalenunabhängig angesehen werden. Im Unterschied zur Fallstudie Galvanik werden die As-Mobilisierung und der Austrag mit dem Sickerwasser durch die Abtrennung der Feinfraktion für die Laboruntersuchung nicht beeinflusst. Dies lässt darauf schließen, dass die mobilitätsbestimmenden Stoffeigenschaften des Bodens über alle Korngrößenfraktionen gleichmäßig verteilt sind.

In der Bodenphysik wurde zur Berücksichtigung der Skalenabhängigkeit bodenhydraulischer Eigenschaften das Konzept der Miller-ähnlichen Medien eingeführt. Dem Konzept liegt zugrunde, dass bei bekanntem Skalenfaktor  $\lambda$  die Eigenschaften von porösen Medien, die aus Aggregaten unterschiedlicher Korngröße, aber ähnlicher Geometrie (vgl. Abb. 26) bestehen, ineinander überführt werden können. Die deckungsgleichen Arsen-Auslaugkurven lassen auf ein bez. der Arsenfreisetzung Miller-ähnliches Medium mit Skalenfaktor  $\lambda = 1$  schließen.

Ein wesentlicher Aspekt für die Skaleninvarianz der Arsen-Auslaugkurven ist – neben der räumlichen Struktur von Schadstoffquellen und -senken – die durch Gleichgewichtsprozesse geprägte Arsenfreisetzung in das Porenwasser (vgl. Diskussion in Kap. 6). Diese bewirkt, dass die um den Faktor 3 erhöhte Verweilzeit im Technikumsversuch keinen nennenswerten Einfluss auf die Sickerwasserkonzentration ausübt.

Auch hinsichtlich der Kupferelution stimmen die Auslaugkurven der Experimente im Labor- und Technikumsmaßstab qualitativ (erste Berechnungsperiode) und quantitativ (zweite Berechnungsperiode) überein. Der „Versatz“ im Konzentrationsniveau nach Wiederaufnahme der Berechnung (Technikumsversuch) ist anhand der Messdaten nicht erklärbar.

**Behandelte Böden.** Die Effizienz der Arsenstabilisierung durch die WWS-Behandlung wird durch die Ergebnisse der Technikumsuntersuchung bestätigt.

Allerdings unterscheiden sich die Austragsniveaus mit rd. 30  $\mu\text{g/L}$  (Labor) und rd. 60  $\mu\text{g/L}$  (Technikum) deutlich. Eine mögliche Ursache liegt in der unterschiedlichen Dosierung (5 % vs. 1,5 %), die einen reduzierten Arsenrückhalt bei der Behandlung im Mg-Maßstab bewirkt haben könnte.

Bei dem Parameter Kupfer zeigt sich ein den Auslaugkurven der unbehandelten Böden ähnliches Bild, v. a. hinsichtlich des ‚Versatzes‘ der Effluentkonzentration bei der Untersuchung im Technikumsmaßstab. In beiden Varianten bewirkte die WWS-Behandlung gegenüber der Kontrolle in etwa eine Halbierung der jeweiligen Konzentrationen.

### 7.3.3 Fließregime

Zur Charakterisierung des Fließregimes wurden sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab im Anschluss an die zweite Berechnungsphase Bromid-Durchbruchkurven aufgenommen. Die Messwerte sind zusammen mit den Ergebnissen der Kurvenanpassung in Abbildung 27 wiedergegeben.

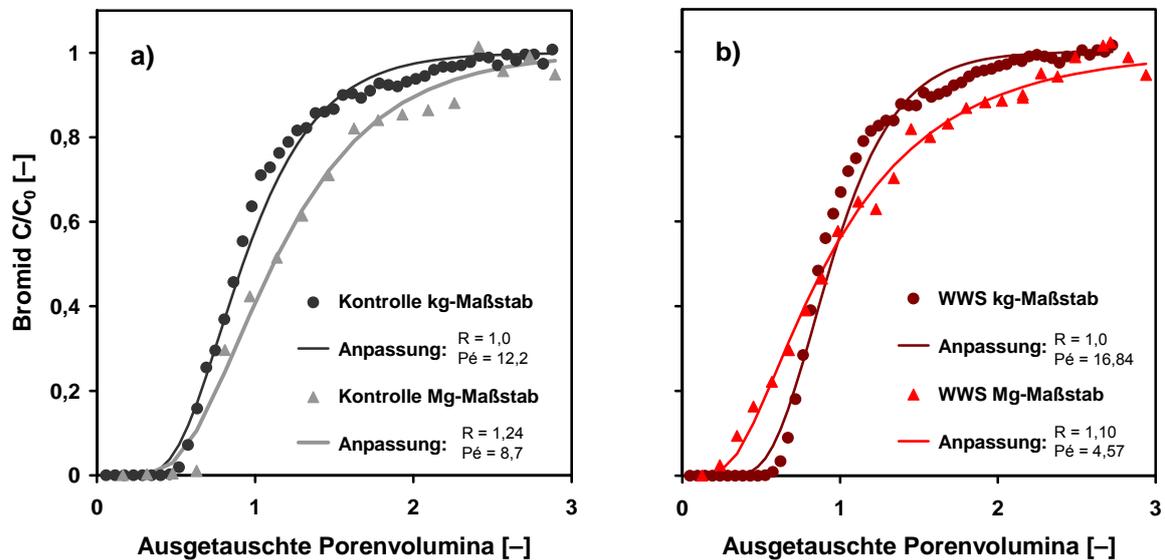


Abb. 27: Fließregime in Fallstudie Pigmentproduktion I, WWS-Behandlung; Tracerdurchbruchkurven (Sprungantwort, Tracerkonzentration  $10^{-2}$  M  $\text{Br}^-$ ) und deren Anpassung mittels Stofftransportmodell CXTFIT. Vergleich der unbehandelten (a) und behandelten Böden (b).

Die Kurven zeigen einen sigmoidalen Verlauf. Dieser Befund und die Übereinstimmung zwischen Messdaten und Kurvenanpassung belegen, dass bei sämtlichen Säulenversuchen ein konvektiv-dispersives Fließregime vorherrschte.

Ein symmetrischer Kurvenverlauf ist in den Laborexperimenten gegeben; die Durchbruchkurven der Technikumsversuche zeigen dagegen ab etwa 1,5 Porenvolumina einen langsameren Anstieg bis zur Maximalkonzentration (Tailing). Dies spricht für eine Zunahme der Dispersion im Technikumsversuch. Auch die als Anpassungsergebnis erhaltenen Péclet-Zahlen belegen, dass sich die longitudinale Dispersion im Vergleich zum Labormaßstab merklich erhöhte.

Grund für die mit der Maßstabsvergrößerung zunehmende Dispersion ist das weitere Porengrößenspektrum (keine Korngrößenfraktionierung). Die damit verbundene breite Verteilung von Fließgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Poren fällt insbesondere durch die längere Fließstrecke ins Gewicht.

## 7.4 Fallstudie Pigmentproduktion I/II – Geodur-Behandlung

### 7.4.1 Additivbeaufschlagung

Die Behandlung des Bodens nach dem (alkalisch-sulfidischen) Geodur-Verfahren führt zu einer Zunahme des Schwefelgehalts. Dieser eignet sich als Tracer für die Beurteilung der Homogenität der Beaufschlagung. Je acht Feststoffproben des un-/behandelten Bodens wurden mittels CS-Analysator auf Schwefel untersucht. Für den behandelten Boden ergab sich ein mittlerer Gehalt von 0,14 Mass.-% bei einem Variationskoeffizienten von 5 %. Die Gehalte der Kontrolle lagen im Bereich der Bestimmungsgrenze. Die geringe Streuung belegt, dass mittels Mischschaufel (vgl. Abschn. 4.3.2) eine homogene Additivbeaufschlagung im Technikumsmaßstab erzielt worden ist.

### 7.4.2 Auslaugkurven

Den Skalenvorgleich der Elution gibt Abbildung 28 anhand der Parameter Arsen und Kupfer wieder.

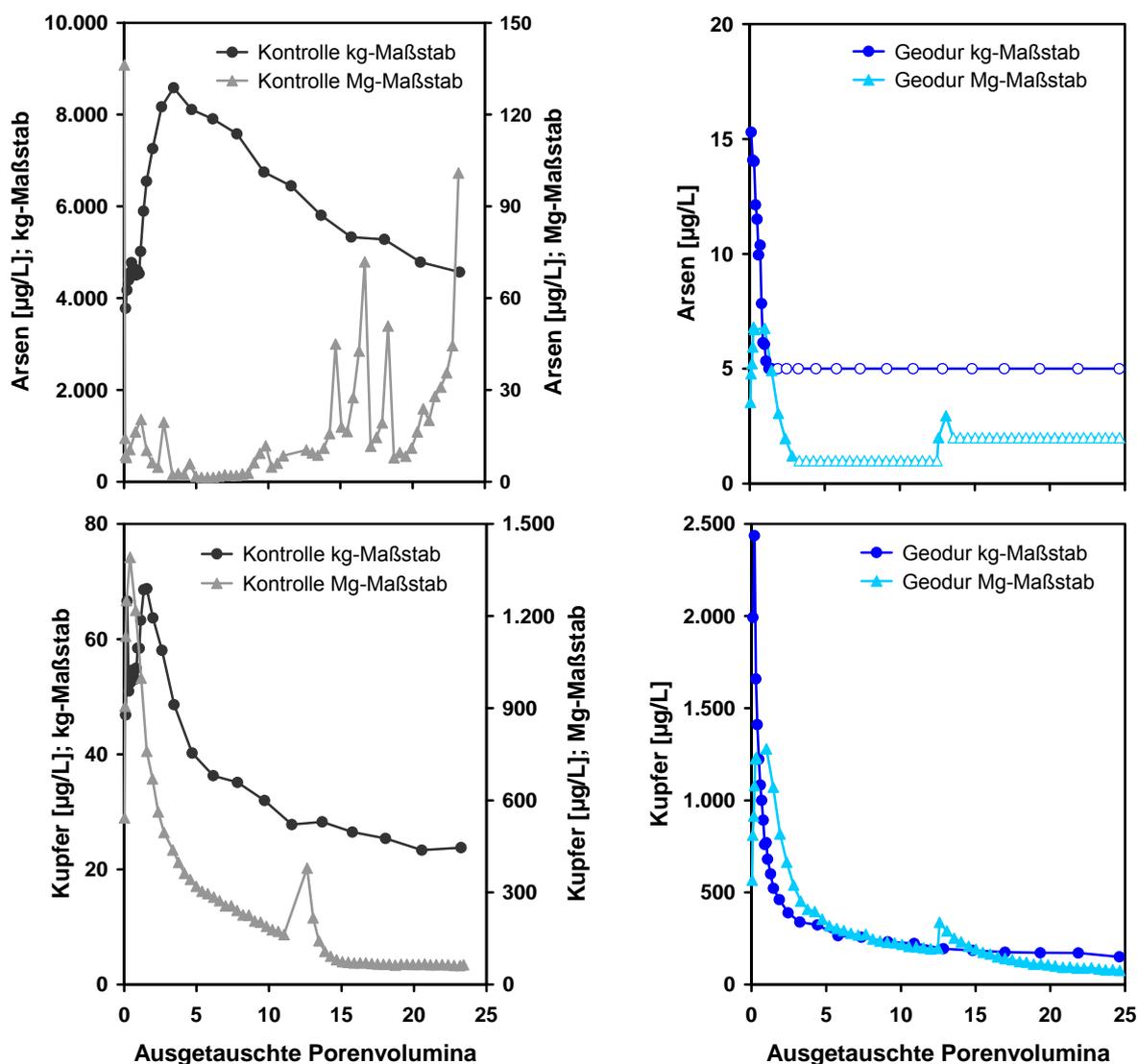


Abb. 28: Skalenvorgleich der Elution von Arsen und Kupfer bei den Versuchen zur Fallstudie Pigmentproduktion I bzw. II; unbehandelte (links) vs. Geodur-behandelte Böden (rechts). Offene Symbole: Werte unterhalb Bestimmungsgrenze.

**Kontrollböden.** Die Arsenauslaugkurve bei der Untersuchung im Mg-Maßstab ist im Vergleich zur Laboruntersuchung durch erheblich niedrigere Konzentrationen und einen wenig stetigen Verlauf gekennzeichnet. Auch die hydrochemischen Parameter der Effluente wiesen deutliche Unterschiede zwischen Labor- und Technikumsmaßstab auf (pH: 11 vs. 8 bzw.  $E_H$ : 200 mV vs. 420 mV). Somit ist davon auszugehen, dass die Unterschiede im Arsenaustrag weniger auf Skaleneffekte als auf eine unterschiedliche Materialherkunft zurückzuführen sind. Dies ist konsistent mit der in Abschn. 4.1.3 geäußerten Vermutung, dass das Bodenmaterial für die Technikumsuntersuchung (Kontrolle + Behandlung) aus einer anderen Probencharge stammte als das Material für die Laboruntersuchung. Im Unterschied zum Arsen weist beim Kupfer die Kontrolle der Technikumsuntersuchung deutlich höhere Effluentkonzentrationen (Faktor ~ 20) auf. Dies stimmt mit den deutlich erhöhten pH-Werten und der unter alkalischen Bedingungen zu erwartenden höheren Kupfermobilität überein.

**Behandelte Böden.** Hinsichtlich der Wirksamkeit der Arsenstabilisierung durch das Geodur-Verfahren bestätigen die Ergebnisse der Technikumsuntersuchung die Beobachtungen aus dem kg-Maßstab. Nach anfänglichen Maximalkonzentrationen von 15 µg/L bzw. 7 µg/L wurde die analytische Bestimmungsgrenze nach spätestens drei Porenvolumina unterschritten. Da das Geodur-Verfahren auf einer Sulfidfällung beruht, ist davon auszugehen, dass die Effluentkonzentration nicht durch die Nachlieferung aus den Schadstoffquellen, sondern durch das Löslichkeitsprodukt der sulfidischen Festphasen limitiert wird. Insofern ist trotz des geringen Arsenaustrags aus der Kontrolle (Technikum) von einer effizienten Stabilisierung durch die Behandlung auszugehen.

Bei Kupfer weisen die behandelten Säulen (Labor-/Technikumsmaßstab) vergleichbare Konzentrationen auf. Allerdings ist die Auslaugkurve des Technikums- gegenüber dem Laborversuch stärker gespreizt (niedrigere Maximalkonzentration, länger anhaltender Peak). Die Unterschiede, die im kg-Maßstab zwischen der unbehandelten und behandelten Variante zu verzeichnen waren, bestätigten sich im Mg-Maßstab nicht. Dies ist i. W. darauf zurückzuführen, dass im Unterschied zum Laborexperiment die pH-Werte im Effluenten von Kontrolle und Behandlung übereinstimmten.

### 7.4.3 Fließregime

Die Messwerte der Tracer-Durchbruchkurve sind zusammen mit der Anpassung durch das Stofftransportmodell in Abbildung 29 dargestellt.

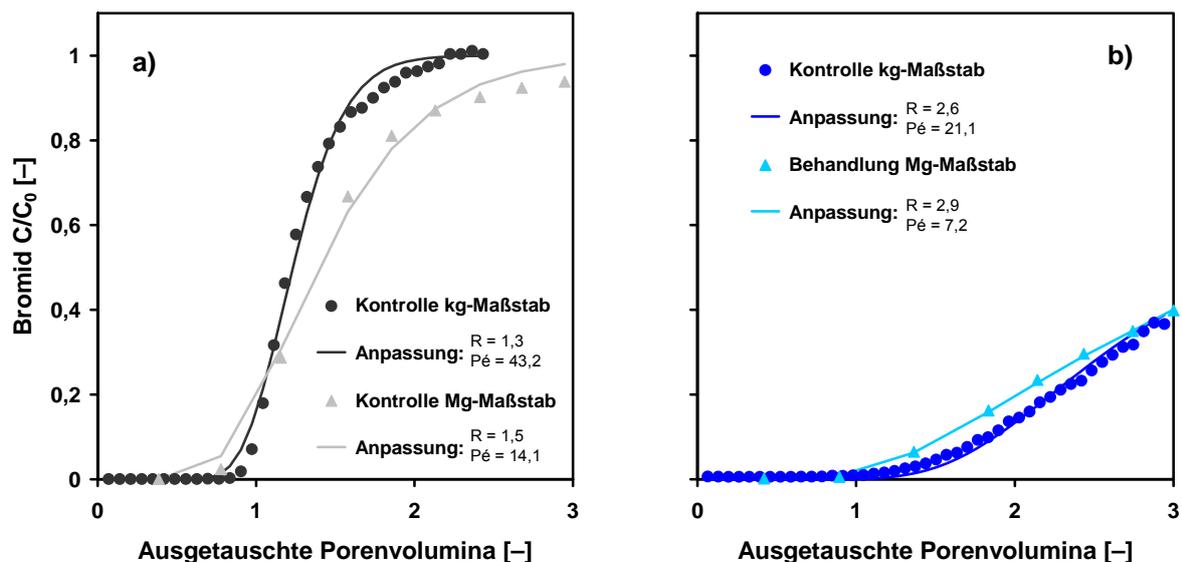


Abb. 29: Fließregime in Fallstudie Pigmentproduktion I bzw. II, Geodur-Behandlung; Tracerdurchbruchkurven (Sprungantwort, Tracerkonzentration  $10^{-2}$  M  $Br^-$ ) und deren Anpassung mittels Stofftransportmodell CXTFIT. Vergleich der unbehandelten (a) und behandelten Böden (b).

In den Kontrollsäulen wurde ein vollständiger (Labor-) bzw. nahezu vollständiger Bromiddurchbruch (Technikumsmaßstab) innerhalb von drei Porenvolumina festgestellt. Die mit der Maßstabsvergrößerung einhergehende stärkere Spreizung der Durchbruchkurve weist wie bei der WWS-Behandlung auf ein stärker dispersiv geprägtes Fließregime hin, was die aus der Kurvenanpassung stammenden Pécletzahlen bestätigen.

Die behandelten Böden zeichnen sich gegenüber den Kontrollen dadurch aus, dass nach drei Porenvolumina erst 40 % der zugeführten Tracerkonzentration im Abstrom enthalten waren. Diese Retardation belegt, dass sich Bromid in den nach dem Geodur-Verfahren behandelten Böden nicht inert verhält, sondern als reaktiver Tracer anzusehen ist. Um diesen Befund zu erhärten, wurden die Eluatfraktionen des Tracerdurchbruchs im Technikumsmaßstab einem Multi-Elementscreening mittels ICP-MS unterworfen. Dabei zeigte sich, dass synchron zum Tracerdurchbruch die Calciumkonzentrationen zurückgingen. Eine mögliche Erklärung für die Tracerretardation wäre somit die Fällung unbekannter Ca-Festphasen. Allerdings scheidet  $\text{CaBr}_2$  aufgrund der gegenüber dem zugeführten  $\text{KBr}$  höheren Löslichkeit als Fällungsprodukt aus.

## 7.5 Resümee

Die durchgeführten Untersuchungen zu möglichen Skaleneffekten bei der chemischen Immobilisierung reichen von deutlichen Unterschieden bis zur fast vollständigen Deckungsgleichheit der Auslaugkurven. Ein Schlüsselparameter für die Skalenabhängigkeit bzw. -invarianz scheint die Verteilung redoxsensitiver Elemente auf einzelne Korngrößenfraktionen bzw. deren Einfluss auf die Schadstoffmobilität zu sein. Daneben spielt die Verweilzeitabhängigkeit von Schadstofffreisetzung/-festlegung eine wichtige Rolle. Der Einfluss dieser beiden Aspekte auf die Effizienz von Stabilisierungsrezepturen kann anhand vergleichender Experimente im kg- bzw. Mg-Maßstab geklärt und plausibel gedeutet werden. Die untersuchten Rezepturen erscheinen im Hinblick auf die festgestellte homogene Verteilung additivbürtiger Tracersubstanzen für eine Behandlung größerer Chargen geeignet. Verfahrenstechnische Fragen der Additivbeaufschlagung bei der on/off-site Behandlung kontaminierter Böden sollten in die Qualitätssicherung einbezogen werden, erscheinen aber mit einfachen technischen Mitteln lösbar.

## 8 Quantifizierung der Eluatoxizität

An ausgewählten Eluatproben der unterschiedlichen Behandlungsvarianten wurden Wasserlinsentests [51] durchgeführt, um festzustellen, inwieweit sich die chemische Zusammensetzung der Säuleneffluente in deren toxikologischen Eigenschaften widerspiegelt. Der Test erfasst die kurz- und mittelfristige Wirkung einer flüssigen Probe auf höhere aquatische Pflanzen anhand der dosisbezogenen Wachstumshemmung. Je höher die Verdünnung des Testmediums (hier: Säuleneuat) ist, ab der eine bestimmte Wachstumshemmung eintritt, desto toxischer ist die Wirkung. Als Vergleichskriterium hat sich der  $EC_{20}$ -Wert etabliert. Dieser entspricht dem Volumenanteil Testmedium, der nach einer Inkubationsdauer von 7 Tagen eine 20 %ige Minderung der Wachstumsrate hervorruft.

Für die Tests wurden ausschließlich Mischproben aus der ersten Berechnungsperiode der einzelnen Behandlungsvarianten herangezogen, da i. d. R. in dieser Phase die Maximalkonzentrationen beobachtet wurden. Die Sammelgefäße wurden in einem Eisbad gekühlt und die Proben bis zur Durchführung der Toxizitätstests im Kühlschrank gelagert.

Die Ergebnisse des Wasserlinsentests mit den Effluenten der Fallstudien Geschossfangsand I, II und Pigmentproduktion I (Labormaßstab) zeigt Tabelle 13.

Das Ergebnis des Wasserlinsentests belegt, dass der Erfolg von Behandlungsrezepturen hinsichtlich eines ausgewählten Parameters durch mögliche unerwünschte Begleiterscheinungen zunichte gemacht werden kann.

In der Fallstudie Geschossfangsand II zeigen die  $EC_{20}$ -Werte aller Behandlungsvarianten eine Minderung der Eluatoxizität gegenüber der Kontrolle. Rechnerische  $EC_{20}$ -Werte > 100 Vol.-% bei der Wasserwerksschlamm- und Apatite II-Behandlung sind ein Artefakt des äußerst flachen Verlaufs der Wachstumshemmungskurve. Die Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchung bestätigen die gegenüber der Kontrolle geminderte Mobilität der Leitkontaminanten bei der WWS-Behandlung. Die schwächer ausgeprägte Toxizitätsminderung durch die TRAPPS-Behandlung legt nahe, dass die geringere Effizienz dieses Additivs für den Antimonrückhalt insgesamt stärker zu Buche schlägt als der geringfügige Mehraustrag an Kupfer bei der Apatite II-Behandlung.

Tab. 13: Eluatoxizität ausgewählter Fallstudien anhand des Wasserlinsentests [51]:  $EC_{20}$ -Wert (prozentualer Volumenanteil des Säuleneuats für 20 %ige Wachstumshemmung) sowie Toxizitätsänderung gegenüber der Kontrolle.

Geschossfangsand I		Kontrolle	WWS	DAP/TSP	FeSO <sub>4</sub> /Z
	$EC_{20}$ -Wert [Vol.-% Testmedium]	13	24	3,7	0,7
	Relative Toxizitätsänderung gegenüber Kontrolle [%]	–	–85	72	95
Geschossfangsand II		Kontrolle	WWS	TRAPPS	Apatite II
	$EC_{20}$ -Wert [Vol.-% Testmedium]	44,7	> 100	60	> 100
	Relative Toxizitätsänderung gegenüber Kontrolle [%]	–	< –124	–36	< –124
Pigmentproduktion I		Kontrolle	WWS	Fe-Apatite II	Daramend
	$EC_{20}$ -Wert [Vol.-% Testmedium]	49,4	> 100	51,5	23,5
	Relative Toxizitätsänderung gegenüber Kontrolle [%]	–	< –102	–4	52

Bei den untersuchten Varianten der Fallstudie Pigmentproduktion I ergab sich eine deutliche Toxizitätsminderung lediglich bei der WWS-Behandlung. Die Beaufschlagung des Bodens mit Fe-Apatite II erbrachte minimale Effekte, die Daramend-Behandlung dagegen eine merkliche Toxizitätserhöhung. Dieser Befund steht nicht in Einklang mit dem Auslaugverhalten der Leitkontaminanten, da sich sämtliche Behandlungsvarianten durch geminderte Effluentkonzentrationen auszeichneten. Somit legt der Befund nahe, dass das Wasserlinsenwachstum eher durch die Sickerwassermatrix geprägt war und beispielsweise die hohe Sulfatfracht der Daramend-Behandlung (Konzentration bis 17 g/L) die Wachstumshemmung auslöste.

Aus den Säulenversuchen zur Fallstudie Galvanik (Technikumsmaßstab) wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommene Eluatfraktionen im Wasserlinsentest geprüft. Ziel war es festzustellen, ob sich die toxikologischen Eigenschaften von behandeltem und unbehandeltem Boden proportional zur Schadstoffkonzentration im Effluenten entwickeln.

Den zeitlichen Verlauf von Chromatmission und Sickerwassertoxizität gibt Abbildung 30 wieder. Dargestellt sind die Chromat- und EC<sub>20</sub>-Werte in Effluentfraktionen des behandelten Bodens (x-Achse: ausgetauschte Porenvolumina), normiert auf die entsprechenden Werte des unbehandelten Bodens.

Die Chromatimmobilisierung lag über den Versuchszeitraum auf einem annähernd konstanten Niveau zwischen 98 % und 99,3 %. Die Minderung der Wasserlinsentoxizität betrug bis zu 4.400 %, was die hohe Empfindlichkeit des Testorganismus gegenüber Chromat im Sickerwasser dokumentiert. Offensichtlich variiert die Toxizitätsreduktion stärker als die Immobilisierung des Hauptschadstoffs. Dieser Befund ist möglicherweise auf die Superposition der Auslaugkurven einzelner Sickerwasserinhaltsstoffe zurückzuführen, die das Wasserlinsenwachstum in unterschiedlicher Weise beeinflussen können. Je nach der konkreten Auslaugcharakteristik kann unter dieser Prämisse die integral toxische Wirkung zeitabhängig variieren, selbst wenn die Sickerwasserkonzentrationen einen stetigen Verlauf zeigen.

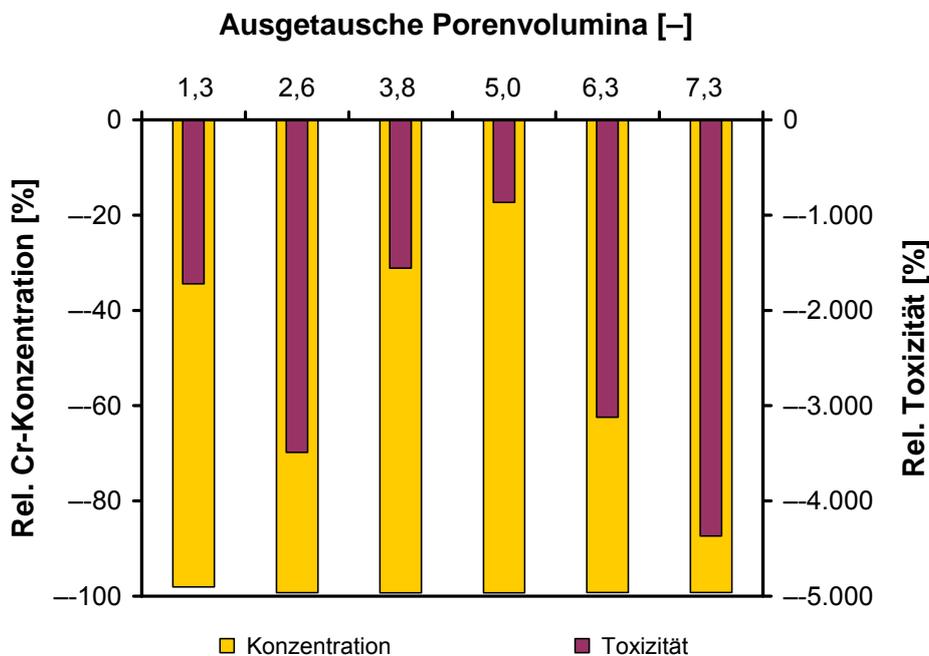


Abb. 30: Chromatkonzentration und Effluenttoxizität (EC<sub>20</sub>-Werte) des mit Eisensulfat behandelten Bodens in Relation zur Kontrolle am Beispiel der Eluatfraktionen aus der Fallstudie Galvanik (Technikumsmaßstab).

Insgesamt bestätigen die Toxizitätsuntersuchungen der Säuleneluatate behandelter und unbehandelter Böden die Effizienz geeigneter Immobilisierungsrezepturen hinsichtlich der Gefahrenabwehr bei Bodenkontaminationen. Auch antagonistische Wirkungen lassen sich anhand des Wasserlinsentests bestätigen. Möglicherweise können weitergehende Untersuchungen zur Sickerwassertoxizität dazu beitragen, die Umweltrelevanz der Schadstoffimmobilisierung inkl. unerwünschter Begleiterscheinungen besser zu quantifizieren.



## 9 Langzeitbeständigkeit der Schadstoffimmobilisierung

Der Nachweis einer vollständigen Stabilisierung erfordert laut Deponieverwertungsverordnung (Dep-VerwV) [9] die Durchführung des  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuchs. Dabei wird eine 1:10 Boden-Wasser-Suspension 24 h lang mit Salpetersäure bzw. Natronlauge auf pH-Werte von 4 bzw. 11 titriert. Die Ziel-pH-Werte sind innerhalb von 30 Minuten zu erreichen.

Während die vollzugsorientierte Bewertung der Behandlungsverfahren für das Szenario Deponieverwertung auf dem Vergleich von  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluaten und Zuordnungswerten für Deponieklassen beruht (vgl. Abschn. 5.2), werden im Folgenden die Ergebnisse anhand schadstoff- und behandlungstypischer Elutionsmuster charakterisiert. Ziel ist es festzustellen, ob sich für eine mögliche Schadstoffremobilisierung kritische Milieubedingungen eingrenzen lassen. Die Typisierung der Elutionsmuster stützt sich auf je einen kationischen bzw. anionischen Leitschadstoff der Fallstudien Geschossfangsand I (Blei, Antimon), Galvanik (Chrom, Nickel) und Pigmentproduktion I (Arsen, Kupfer). Die  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elutionen wurden mit nach Versuchsabschluss gewonnenen Teilproben der Säulenschüttungen durchgeführt.

Für die Fallstudie Geschossfangsand I gibt Abbildung 31 die  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Konzentrationen von Blei und Antimon in den verschiedenen Behandlungsvarianten wieder.

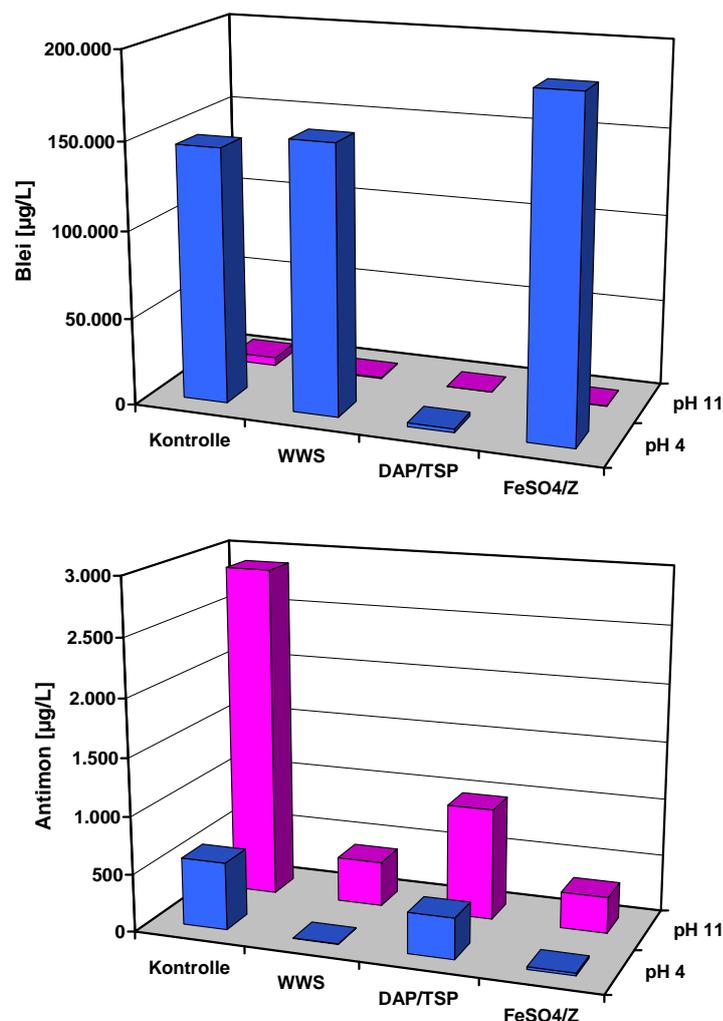


Abb. 31: Blei- und Antimonkonzentration in den  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluaten der Fallstudie Geschossfangsand I in Abhängigkeit von Ziel-pH und Behandlungsvariante.

Für Blei zeigte sich bei der sauren Elution eine massive Mobilisierung aus der Festphase, die die beobachteten Effluentkonzentrationen des Säulenversuchs weit übertraf. Die alkalische Elution war demgegenüber von untergeordneter Bedeutung. Die Bleimobilisierung betraf bis auf die DAP/TSP-Behandlung sämtliche Versuchsvarianten. Dies bedeutet, dass einerseits aus dem unbehandelten Boden (trotz vorheriger Auslaugung im Säulenversuch) bei pH 4 weiter Blei nachgeliefert wird und andererseits die Festlegung am Additiv Wasserwerksschlamm bzw. an den aus der Oxidation des Eisensulfats hervorgegangenen Eisenoxiden instabil war. Mögliche Ursache ist neben der Auflösung von Eisenoxiden deren vom pH-Wert abhängiger Ladungszustand, der die Fähigkeit des Feststoffs, Kationen zu sorbieren, bestimmt [77]. Die DAP/TSP-Behandlung zeigt diesen Effekt nicht, was konsistent mit der relativen Säurebeständigkeit von Bleiphosphaten ist [78].

Bei Antimon ergab sich eine höhere Mobilisierung im Alkalischen und damit ein zu Blei umgekehrtes Elutionsmuster. Ursache ist die Speziation des Antimons, das unter oxidischen Bedingungen als anionisches Antimonat vorliegt. Entsprechend dem Ladungszustand eisenoxidischer Oberflächen ist die Anionensorption im alkalischen Bereich weniger effektiv, sodass ein Überschuss an  $\text{OH}^-$ -Ionen teilweise sorbiertes Antimon verdrängen kann [79]. Die im Vergleich zur Kontrolle geringere Remobilisierung im Alkalischen bei der WWS- und  $\text{FeSO}_4/\text{Z}$ -Behandlung belegt, dass die Festlegung des Antimons nicht allein auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Bemerkenswert ist das Ergebnis der alkalischen Elution der DAP/TSP-Variante. Obwohl bei dieser im Säulenversuch bereits eine massive Antimonfreisetzung erfolgt war, setzt sich die Elution unter den Bedingungen des  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuchs fort.

Diese Befunde werden durch das  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elutionsmuster des anionischen Farbstoffes Erioglaucin bestätigt. Der Tracer wurde im Säulenversuch zur Fallstudie Geschossfangsand I zusammen mit Kaliumbromid aufgegeben, um bevorzugte Fließwege im Festbett farblich zu kennzeichnen. Im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch wurde der Farbstoff teilweise remobilisiert. Wie Abbildung 32 belegt, zeigten sich dabei zum Antimon vergleichbare Ergebnisse. Entsprechend dem Ladungszustand erfolgte die stärkere Remobilisierung unter alkalischen Auslaugbedingungen (intensivere Blaufärbung). Lediglich in der phosphatbehandelten Variante wurde auch bei der sauren Elution Erioglaucin freigesetzt, was bestätigt, dass in Gegenwart von Phosphat Anionen schwächer sorbieren.

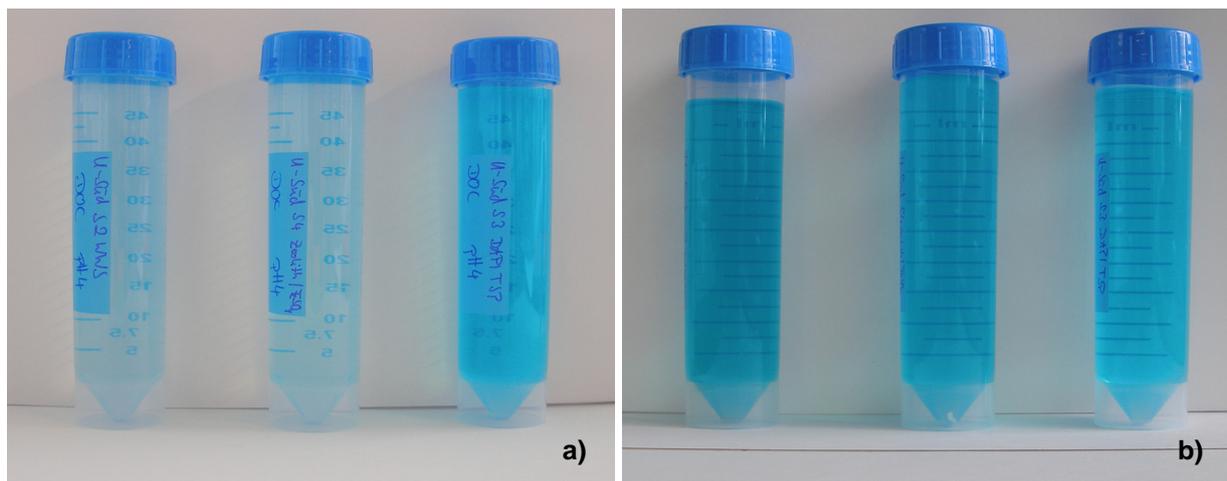


Abb. 32: Freisetzung des anionischen, blauen Farbstoffes Erioglaucin in den  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluaten der Fallstudie Geschossfangsand I bei pH 4 (a) bzw. pH 11 (b); Behandlungsvarianten (von links nach rechts): Wasserwerksschlamm, Eisensulfat/Zeolith, Diammoniumphosphat/Triple-Superphosphat.

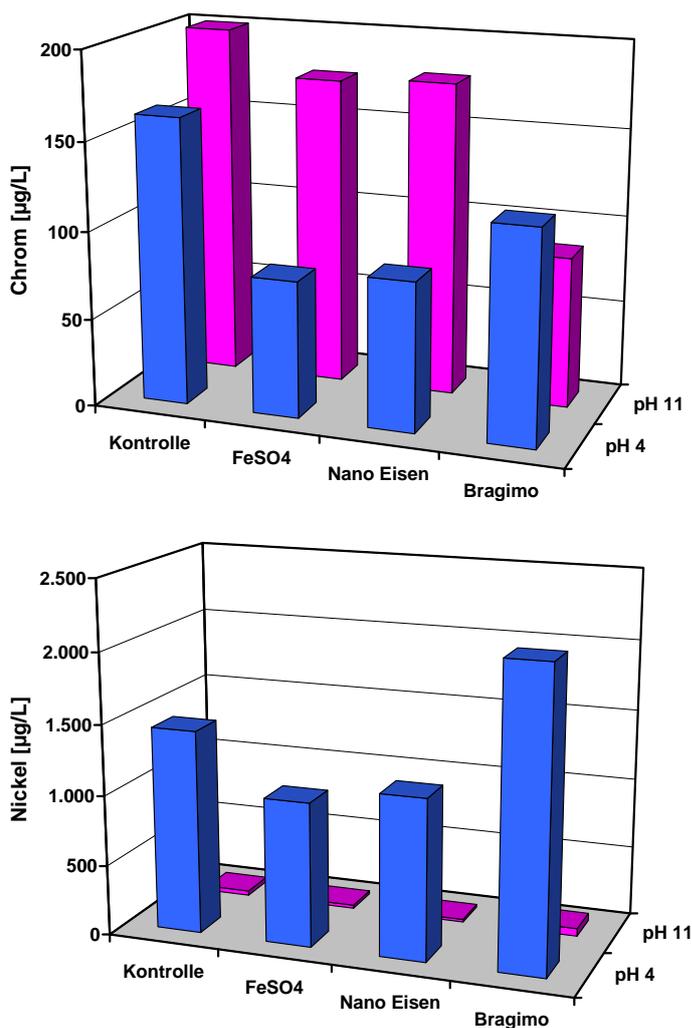


Abb. 33: Chrom- und Nickelkonzentration in den pH<sub>stat</sub>-Eluaten der Fallstudie Galvanik in Abhängigkeit von Ziel-pH und Behandlungsvariante.

Die Chrom- und Nickelkonzentrationen in den pH<sub>stat</sub>-Eluaten zur Fallstudie Galvanik fasst Abbildung 33 zusammen. Die Mobilisierung des Chroms in der Kontrolle sowie der Eisensulfat- und Nano-Eisen-Behandlung erfolgt vorwiegend im Alkalischen. Dies ist konsistent mit der negativen Ladung von Chromat, steht jedoch nicht in Einklang mit der beabsichtigten reduktiven Stabilisierung unter Bildung von Cr(III)-Festphasen. Die partielle Remobilisierung im Alkalischen deutet darauf hin, dass die Schadstofffixierung teilweise sorptiv erfolgte.

Bei Nickel fand eine Remobilisierung aus den Behandlungsvarianten der Fallstudie Galvanik ausschließlich unter sauren Elutionsbedingungen statt. Insbesondere bei der Bragimo-Behandlung, die auf einer sulfidischen Stabilisierung beruht, kam es zu einer verstärkten Freisetzung.

Für die Fallstudie Pigmentproduktion sind in Abbildung 34 beispielhaft die Arsen- und Kupferkonzentrationen der pH<sub>stat</sub>-Eluate wiedergegeben. Die Darstellung beschränkt sich zur besseren Übersicht auf die Additive, die im Säulenversuch die höchste Wirksamkeit aufwiesen.

Die pH-Abhängigkeit der Arsen- und Kupferelution entspricht dem Verhalten anionischer bzw. kationischer Leitschadstoffe in den Fallstudien Geschossfangsand I und Galvanik.

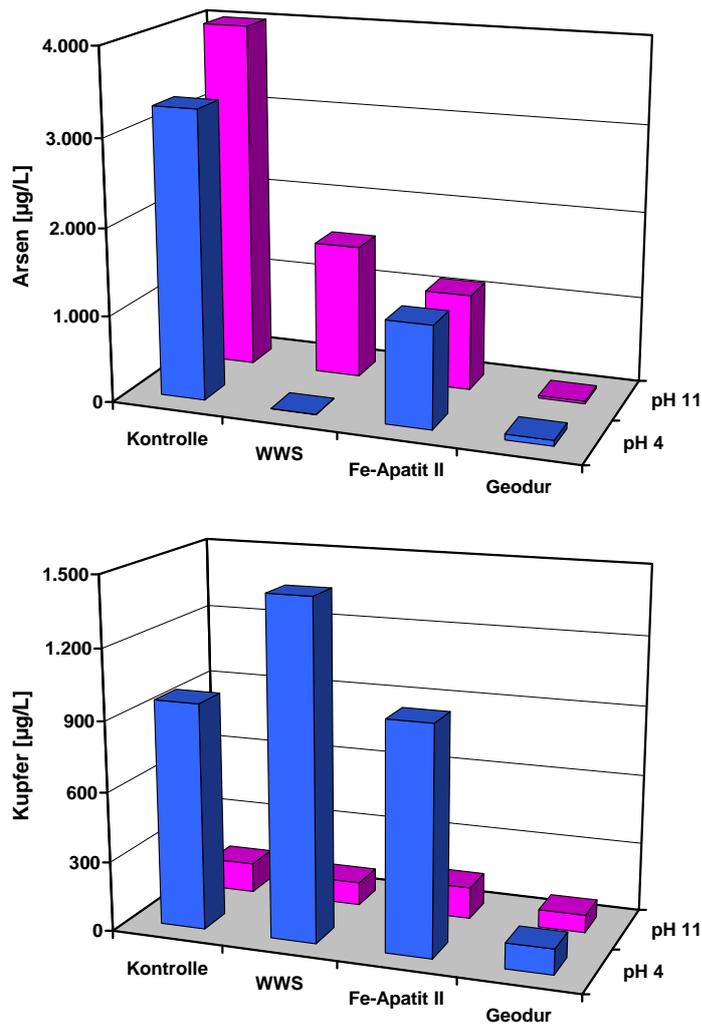


Abb. 34: Arsen- und Kupferkonzentration in den  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluaten der Fallstudie Pigmentproduktion in Abhängigkeit von Ziel-pH und Behandlungsvariante.

Ein Überschuss von  $\text{OH}^-$ -Ionen bewirkte bei den Behandlungen mit eisenhaltigen Additiven eine partielle Verdrängung des sorptiv festgelegten Arsens. Die sulfidische Behandlung nach dem Geodur-Verfahren erwies sich demgegenüber sowohl unter sauren als auch alkalischen Bedingungen als irreversibel.

Die  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Konzentrationen des Kupfers belegen, dass die Immobilisierung durch WWS und Fe-Apatite II auf einer ‚schwachen‘ Bindung beruht, die unter sauren Bedingungen unbeständig ist. Bemerkenswert ist demgegenüber die nahezu irreversible Kupferfestlegung durch die Geodur-Behandlung.

## 9.1 Korrelation zur Echtzeit

Unter der Voraussetzung, dass der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch das Auslaugverhalten unter ‚worst-case‘-Bedingungen abbildet, ist es von fachlichem Interesse, welche Echtzeit im Versuch simuliert wird. Diese Abschätzung kann als ein Maß für die Langzeitbeständigkeit der Stabilisate herangezogen werden und ergibt sich für die saure Elution aus dem Vergleich mit der Acidität des natürlichen Niederschlags. Die Berechnung der simulierten Echtzeit erfolgt anhand des Niederschlagsvolumens, das dem Boden eine zum  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch identische Protonenfracht zuführt. Das Niederschlags-Volumenäquivalent wird definiert als:

$$v_{\text{eq}}^{\text{Niederschlag}} = \frac{\text{SNK}}{C_{\text{H}^+}^{\text{Niederschlag}}}; \quad \left[ \frac{\text{L}_{\text{Wasser}}}{\text{kg}_{\text{Boden}}} \right] = \frac{\left[ \frac{\text{Mol H}^+}{\text{kg}_{\text{Boden}}} \right]}{\left[ \frac{\text{Mol H}^+}{\text{L}_{\text{Wasser}}} \right]} \quad (\text{Gl. 9})$$

mit:

$v_{\text{eq}}^{\text{Niederschlag}}$  Niederschlags-Volumenäquivalent bez. Protoneneintrag

SNK Säureneutralisationskapazität  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch

$C_{\text{H}^+}^{\text{Niederschlag}}$  Säurekonzentration natürlicher Niederschlag

Um über die Jahresniederschlagshöhe den Säureverbrauch mit der Echtzeit zu korrelieren, ist das Niederschlags-Volumenäquivalent mittels der Lagerungsdichte in einen Flächenbezug zu stellen.

Bezieht man  $v_{\text{eq}}^{\text{Niederschlag}}$  mit Hilfe der Lagerungsdichte  $\rho_b$  auf die Niederschlagsflussdichte  $q_{\text{Niederschlag}}$  (Quotient Volumenfluss : Querschnittsfläche<sub>Einheitsvolumen</sub>), so ergibt sich der im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch simulierte Versauerungszeitraum  $t_{\text{sim}}$  je Einheits-Bilanztiefe zu:

$$t_{\text{simul}} = \frac{v_{\text{eq}}^{\text{Niederschlag}}}{q_{\text{Niederschlag}}} \cdot \rho_b; \quad \left[ \frac{a}{\text{dm}_{\text{Boden}}} \right] = \frac{\left[ \frac{\text{L}_{\text{Wasser}}}{\text{kg}_{\text{Boden}}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{kg}_{\text{Boden}}}{\text{L}_{\text{Boden}}} \right]}{\left[ \frac{\text{L}_{\text{Wasser}}}{\text{dm}^2_{\text{Boden}} \cdot a} \right]} \quad (\text{Gl. 10})$$

Der Abschätzung der im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch (saurer Endpunkt) simulierten Echtzeit liegen folgende Annahmen zugrunde:

Niederschlags-pH:	5,6	Lagerungsdichte:	1,5 kg/L
Querschnittsfläche:	1 dm <sup>2</sup>	Niederschlag:	700 mm/a

Die Ergebnisse der Abschätzung fasst Tabelle 14 zusammen. Die simulierten Echtzeiten zwischen 750 und 270.000 Jahren zeigen, dass der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch hinsichtlich saurer Einflüsse sehr lange Verwitterungszeiträume abbildet. Materialien, die unter diesen Bedingungen als vollständig stabilisiert im Sinne der DepVerwV einzustufen sind, können daher als langzeitbeständig angesehen werden.

Tab. 14: Mit Gleichung 10 berechnete, im pH<sub>stat</sub>-Versuch (Endpunkt pH 4) simulierte Echtzeit auf Grundlage der experimentell ermittelten Säureneutralisationskapazität und des daraus ermittelten Niederschlags-Volumenäquivalents.

Fallstudie	Variante	Säureneutralisationskapazität [Mol/kg]	Niederschlags-Volumenäquivalent [L/kg]	Simulierter Zeitraum [a]
Geschossfangsand I	Kontrolle	0,04	15.634	3.350
	WWS	0,09	35.089	7.519
	DAP/TSP	0,01	3.635	779
	FeSO <sub>4</sub> /Z	0,14	57.658	12.355
Geschossfangsand II	Kontrolle	2,38	949.087	203.376
	WWS	3,16	1.256.426	269.234
	TRAPPS	2,66	1.060.558	227.262
	Apatite II	2,14	850.357	182.219
Galvanik	Kontrolle	2,29	910.471	195.101
	FeSO <sub>4</sub>	2,18	866.281	185.632
	Nano-Eisen	2,14	852.347	182.646
	Bragimo	2,29	910.471	195.101
Pigmentproduktion	Kontrolle	0,35	138.995	29.785
	WWS	0,37	148.597	31.842
	Fe-Apatite II	0,39	153.709	32.938
	Daramend	0,34	135.651	29.068
	Geodur	1,90	758.064	162.442
	Nano-Eisen	0,37	146.730	31.442

## 10 Schadstoffbindungsformen

Erfolgreiche Immobilisierungsrezepturen basieren auf der Überführung von Schadstoffen in auslaugbeständigere Bindungsformen. Diese beinhalten neu gebildete Festphasen geringer Löslichkeit und/oder Sorptionskomplexe mit hoher Affinität zwischen Schadstoff und Additiv(en). Eine indirekte Möglichkeit, die Kontaminanten im Boden nach einer Behandlung näher zu charakterisieren, stellt die Bindungsformenanalyse mittels sequenzieller Extraktion dar.

Das Verfahren wurde von Tessier et al. entwickelt [80] und kommt vielfach modifiziert zum Einsatz, z. B. [12, 81, 82]. Zentraler Punkt der Methodik ist die schrittweise Behandlung einer Bodenprobe mit zunehmend aggressiveren Chemikalien. Diese erfassen mehr oder weniger selektiv einzelne Bodenbestandteile und setzen die mit ihnen assoziierten Schadstoffe frei. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse der Extraktionsschritte nicht nach den verwendeten Extraktionsmitteln bezeichnet, sondern verbal den Bodenbestandteilen zugeordnet (z. B. austauschbar gebunden, in Manganoxiden okkludiert etc.). Dabei ist zu beachten, dass die Fraktionen nicht chemisch, sondern operationell definiert sind.

In dieser Arbeit kam das im deutschsprachigen Raum verbreitete Extraktionsverfahren nach Zeien [12] zum Einsatz, das inkl. einer residualen Fraktion zwischen sieben operationellen Bindungsformen unterscheidet (vgl. Tab. 3). Die für die Extraktion eingesetzten Bodenproben wurden nach Abschluss der Säulenversuche (Labormaßstab) dem Festbett entnommen, luftgetrocknet und homogenisiert.

Die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion des unbehandelten Bodens und der Behandlungsvarianten der Fallstudie Geschossfangsand I zeigt Abbildung 35 exemplarisch für die Parameter Blei und Antimon.

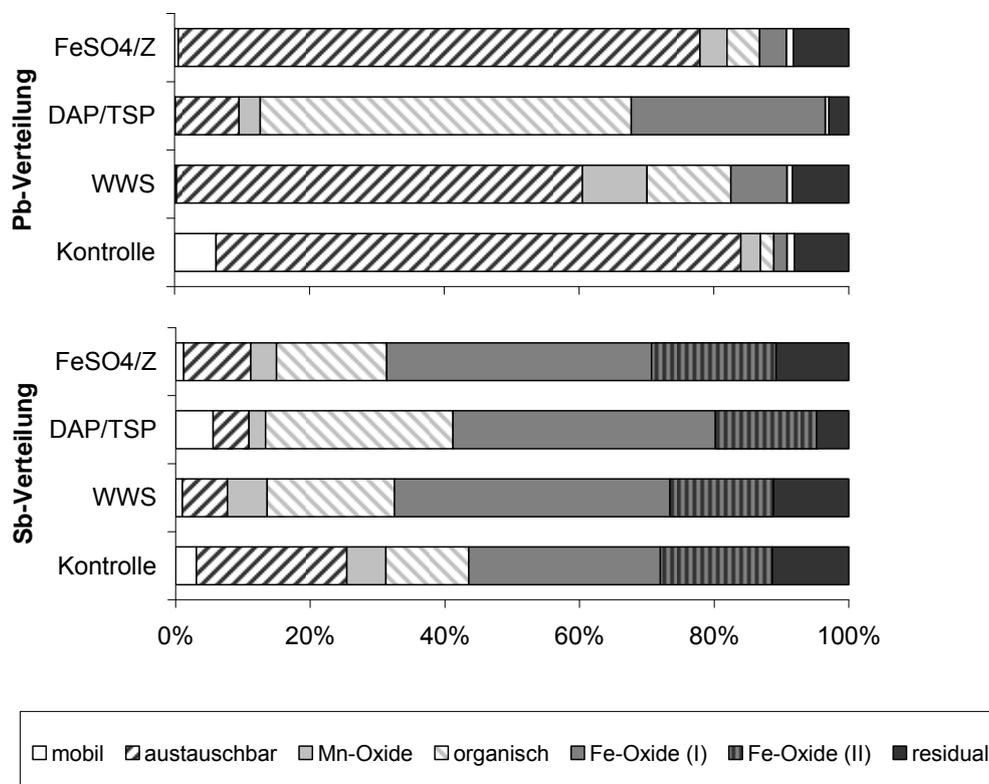


Abb. 35: Bindungsformenmuster von Blei und Antimon in Kontrolle und Behandlungsvarianten der Fallstudie Geschossfangsand I.

Die hohe Bleimobilität im unbehandelten Boden spiegelt sich im Bindungsformenmuster wider. Die Bindungsformen *mobil*, *austauschbar* und *Mn-Oxide* umfassen einen relativ labilen (verfügbaren) Schadstoffpool. Dieser macht im unbehandelten Boden nahezu 90 % des Bleinventars aus.

Durch die Behandlung wurden die verfügbaren Schadstoffanteile auf 70 Mass.-% (WWS), 15 Mass.-% (DAP/TSP) bzw. 80 Mass.-% ( $\text{FeSO}_4/\text{Z}$ ) gemindert, wobei die *mobile* Fraktion auf ein vernachlässigbares Niveau zurückging. Die Abreicherung verfügbarer Blei-Bindungsformen erfolgte bei der WWS- und DAP/TSP-Behandlung zugunsten der Fraktionen *organisch* bzw. *Fe-Oxide (I)*.

Bei der WWS-Behandlung stimmt die Zunahme der an amorphe Fe-Oxide gebundenen Bleifraktion mit der Affinität des Bleis zum Additiv überein. Demgegenüber ist die scheinbare Zunahme organisch gebundenen Bleis eine Konsequenz der operationellen Definition der Bindungsform. Der Extraktionsschritt basiert auf der Zugabe von EDTA, das für kationische Schadstoffe ein höheres Komplexeungsvermögen als die organische Bodensubstanz besitzt. Da der Geschossfangsand nahezu keine organische Substanz enthält, ist davon auszugehen, dass EDTA auch an mineralischen Oberflächen sorbiertes Blei erfasst. Bei der DAP/TSP-Behandlung deutet die Zunahme der Bleianteile in den Fraktionen *organisch* bzw. *Fe-Oxide (I)* darauf hin, dass die für die Stabilisierung verantwortlichen Bleiphosphate erst durch verhältnismäßig aggressive Extraktionsmittel mobilisiert werden können.

Das Bindungsformenmuster des Antimons zeigt ausgehend von einem verfügbaren Anteil in Höhe von rd. 30 Mass.-% (Kontrolle) einen Rückgang auf 15 Mass.-% (behandelte Böden). Die Behandlungen begünstigen durchgehend die Bildung von Bindungen, die der operationellen Fraktion der amorphen Eisenoxide zugeordnet sind. Auffällig ist bei der DAP/TSP-Behandlung die Zunahme der Fraktion *mobil* sowie die Abnahme der *residual* gebundenen Fraktion. Diese Labilisierung steht in Einklang mit der im Säulenversuch festgestellten Antimonfreisetzung durch das zugesetzte Phosphat.

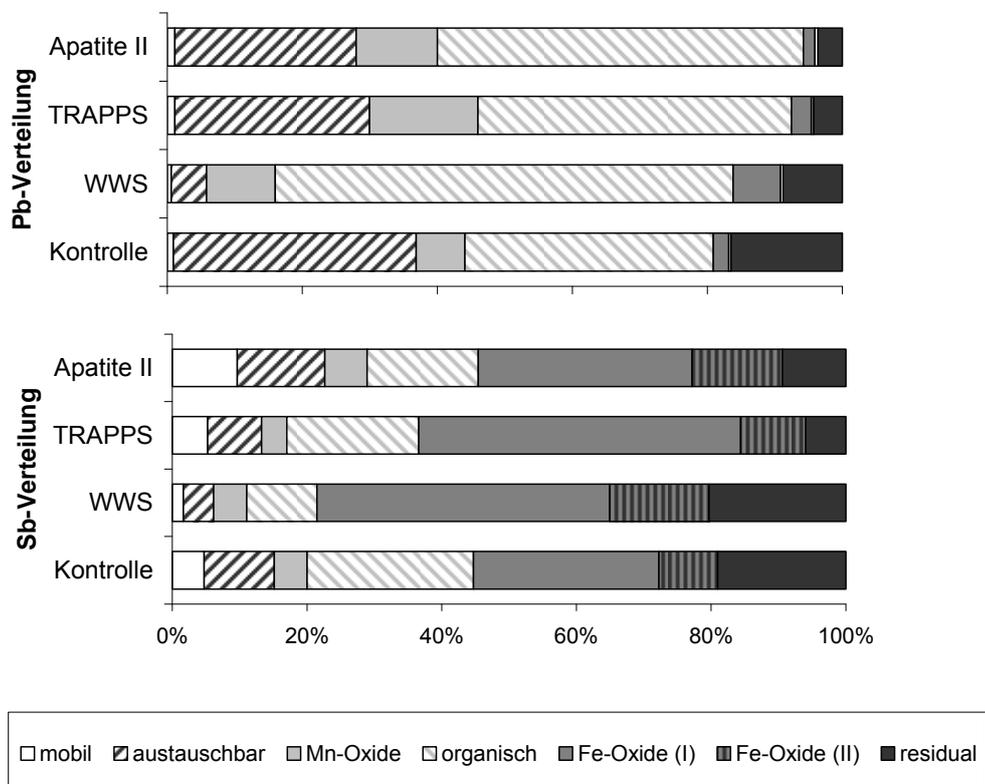


Abb. 36: Bindungsformenmuster von Blei und Antimon in Kontrolle und Behandlungsvarianten der Fallstudie Geschossfangsand II.

Die Bindungsformen von Blei und Antimon in den Bodenproben der Kontrolle und Varianten aus der Fallstudie Geschossfangsand II zeigt Abbildung 36. Bei dem Element Blei bilden die relativ gut verfügbaren Fraktionen *mobil*, *austauschbar* und *Mn-Oxide* ca. 45 Mass.-% des Gesamtinventars des unbehandelten Bodens. Eine deutliche Reduktion dieses Anteils ergab sich bei der WWS-Behandlung. Das Bindungsformenmuster belegt wie bei der Fallstudie Geschossfangsand I, dass die Stabilisierung durch Wasserwerksschlamm zugunsten der Bindungsformen *organisch* und *Fe-Oxide (I)* erfolgte.

Bei den Behandlungen mit TRAPPS und Apatite II fällt gegenüber der Kontrolle eine ‚Umschichtung‘ innerhalb der verfügbaren Fraktionen auf: einer Abnahme des *austauschbar* gebundenen Anteils steht eine Zunahme der *Mn-Oxide* gegenüber. Sämtliche Varianten kennzeichnet eine Abnahme der residualen Fraktion im Vergleich zur Kontrolle.

Für Antimon erzielte ebenfalls die Wasserwerksschlamm-Behandlung den auffälligsten Rückgang an leichter verfügbaren Bindungsformen. Die Aufstockung des an Eisenoxide gebundenen Anteils bestätigt die Befunde aus der Fallstudie Geschossfangsand I und deckt sich mit dem geringen Antimonausgang im Säulenversuch. Die TRAPPS-Behandlung minderte den Anteil verfügbaren Antimons geringfügig, die Apatite II-Variante bewirkte dagegen eine Zunahme. Dies ist möglicherweise auf konkurrierende Sorption durch freigesetztes Phosphat zurückzuführen.

Die Abbildung 37 fasst die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion von Bodenproben aus der Fallstudie Galvanik am Beispiel der Elemente Chrom und Nickel zusammen. Im Unterschied zu den Leitschadstoffen der Geschossfangsande liegt Chrom im unbehandelten Galvanikboden zu weniger als 10 Mass.-% in verfügbaren Bindungsformen vor. Sämtliche Behandlungen erbrachten eine Halbierung des verfügbaren Anteils. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Kontrolle im Unterschied zu den Behandlungen durch die Auslaugung im Säulenversuch an Chrom abgereichert war.

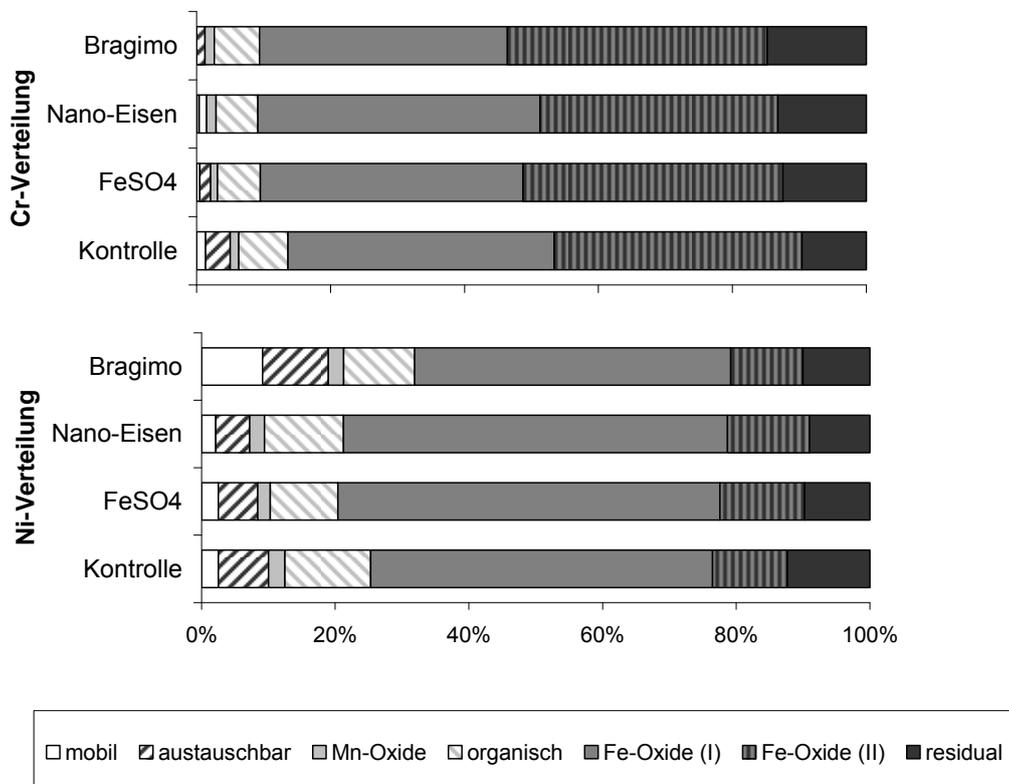


Abb. 37: Bindungsformenmuster von Chrom und Nickel in Kontrolle und Behandlungsvarianten der Fallstudie Galvanik.

Die stabilisierende Wirkung der Additive ist sowohl der Bindung an Eisenoxide {Fe-Oxide (I)/(II)} als auch der *residualen* Fraktion zuzuschreiben. Letztere spielt insbesondere bei der Chromatstabilisierung nach dem Bragimo-Verfahren die entscheidende Rolle.

Bei Nickel zeigen sich im Bindungsformenmuster der Eisensulfat- und Nano-Eisen-Behandlung kaum Unterschiede zur Kontrolle. Demgegenüber fällt bei der Bragimo-Behandlung eine Aufstockung der *mobilen* und *austauschbaren* Anteile auf. Diese erfolgte zu Lasten der mit amorphen Eisenoxiden assoziierten Fraktion, was konsistent mit den im Säulenversuch beobachteten niedrigen Redoxpotenzialen ist. Da unter reduzierenden Bedingungen Eisenoxide gelöst werden, könnte die Abreicherung des Nickels in dieser Fraktion auf eine kongruente Mobilisierung zurückzuführen sein. Der Mechanismus der Nickelstabilisierung beim Bragimo-Verfahren beruht auf der Fällung als Nickelsulfid, das nur unter reduzierenden Bedingungen stabil ist [83]. Möglicherweise kam es bei Probentrocknung und -vorbereitung bzw. während der Extraktionsschritte zur Oxidation und damit zur beobachteten Mobilisierung.

Das Arsen- und Kupfer-Bindungsformenmuster in Kontrolle und Varianten zur Fallstudie Pigmentproduktion gibt Abbildung 38 wieder.

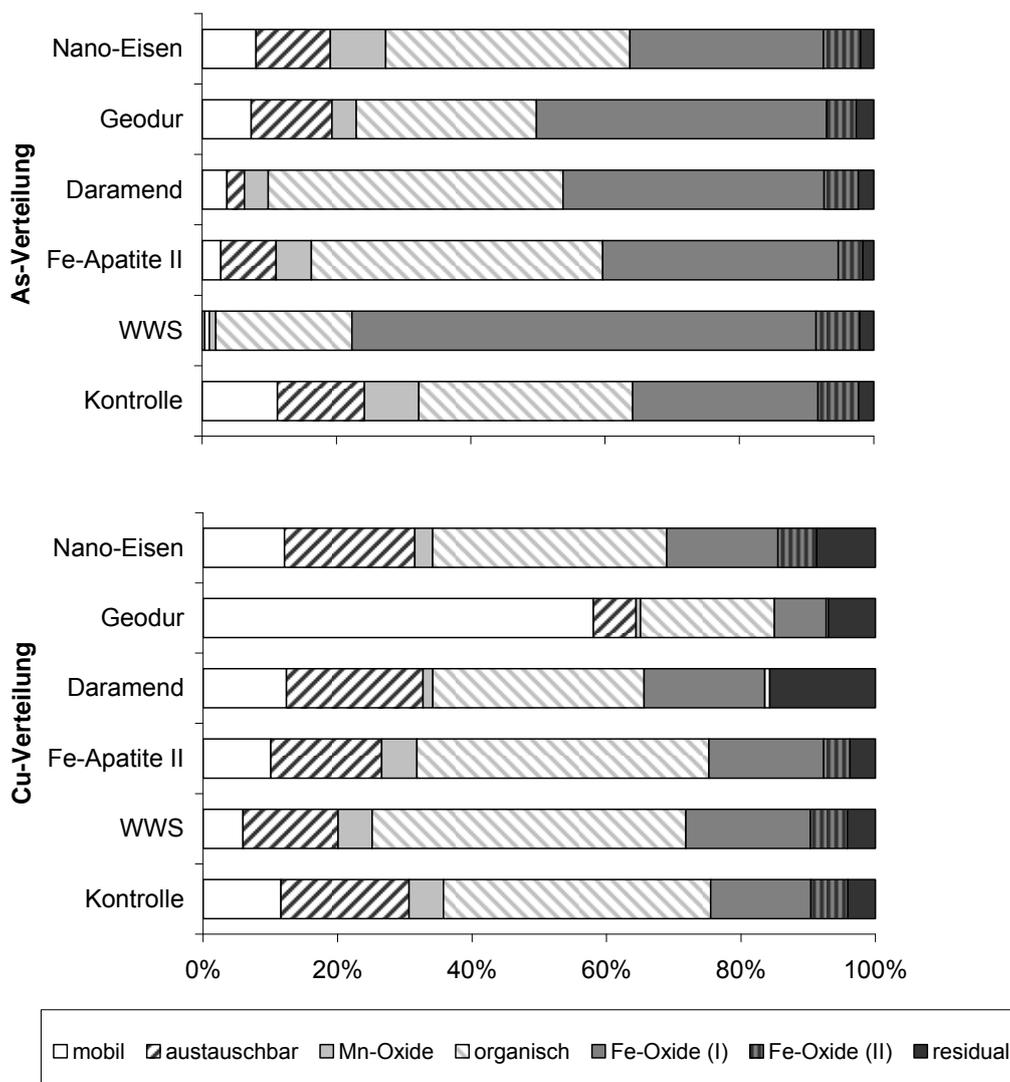


Abb. 38: Bindungsformenmuster von Arsen und Kupfer in Kontrolle und Behandlungsvarianten der Fallstudie Pigmentproduktion.

In der Kontrolle liegen trotz hoher Austräge im Säulenversuch noch mehr als 30 Mass.-% des Arsens in verfügbaren Bindungsformen vor. Während die Nano-Eisen-Variante kaum eine Minderung des verfügbaren Arsenanteils ergab, nahm die Verfügbarkeit in der Reihenfolge Geodur (25 Mass.-%), Fe-Apatite II (15 Mass.-%), Daramend (10 Mass.-%), WWS (3 Mass.-%) ab. Die deutliche Zunahme der *Fe-Oxide (I)*-Fraktion in der Wasserwerksschlamm-Behandlung ist konsistent mit der hohen Affinität des Arsens zu dem eingetragenen Eisenhydroxid. Dagegen überrascht das Bindungsformenmuster des nach dem Geodur-Verfahren behandelten Bodens. Dieser wies sowohl im Säulenversuch als auch bei der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elution die niedrigsten Konzentrationen aller Varianten auf. Daher kann der relativ hohe verfügbare Arsenanteil nur ein Artefakt der sequenziellen Extraktion sein. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass es sich bei dem Geodur- analog zum Bragimo-Verfahren um eine sulfidische Immobilisierung handelt; sulfidische Bindungsformen werden durch die sequenzielle Extraktion nach Zeien weder spezifisch erfasst noch bei der Probenvorbereitung berücksichtigt.

Die Bindungsformen des Kupfers zeigen bei der WWS-Behandlung gegenüber der Kontrolle einen leichten Rückgang der verfügbaren Anteile. Die Variante Fe-Apatite II weist ein der Kontrolle identisches Bindungsformenmuster auf, ebenso die Varianten Daramend (Ausnahme: Residualfraktion) und Nano-Eisen. Die Geodur-Behandlung fällt dagegen mit einer Zunahme des *mobilen* Arsenanteils auf 60 Mass.-% aus dem Rahmen. Auch dieser Befund kann mit dem Elutionsverhalten nicht in Einklang gebracht werden.

Tendenziell bestätigen die Ergebnisse der Bindungsformenanalyse jedoch die aus dem Auslaugverhalten der Böden gefolgerten Stabilisierungs- bzw. Mobilisierungseffekte. Aufgrund der nicht in jedem Fall selektiven Extraktionsmittel ist bei der Zuordnung der Schadstoffe zu operationellen Bindungsformen eine gewisse Vorsicht angebracht. Zweckmäßig erscheint es, die Interpretation auf das Extraktionsvermögen der eingesetzten Chemikalien zu stützen: Unabhängig davon, ob diese tatsächlich die operationell definierte Schadstofffraktion erfassen, bedeutet eine Verschiebung des Bindungsformenmusters hin zu Fraktionen, die mit aggressiveren Chemikalien extrahiert werden, dass es sich dabei um stabilere Bestandteile handelt.

Methodische Schwächen weist die sequenzielle Extraktion nach Zeien bei sulfidischen Festphasen auf. Um diese selektiv zu erfassen, wäre u. U. das Extraktionsmittel der Tessier-Methode ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ohne vorherige Probentrocknung vorzuziehen.



## 11 Schlussfolgerungen

Den durchgeführten Arbeiten lag die Überlegung zugrunde, ein relevantes Spektrum von Boden/Schadstoff/Additivkombinationen hinsichtlich der Erfolgsaussichten der chemischen Immobilisierung zu prüfen. Die angewandten, komplementären Untersuchungsmethoden wurden mit dem Ziel ausgewählt, die Wirkweise der Behandlungsrezepturen integral zu erfassen und das Prozessgeschehen in Abhängigkeit von den sich im Boden einstellenden Milieubedingungen herauszuarbeiten.

Die Ergebnisse zeigen, dass im Einzelfall (Kombination Additiv(e) / Bodeneigenschaften / Belastungsinventar / Mischtechnik) die chemische Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in Böden ein geeignetes Verfahren zur Minderung der Schadstoffverfügbarkeit sein kann. Wesentliche Voraussetzungen dazu sind (i) die Vermeidung von Sekundärkontaminationen, (ii) möglichst geringe Eingriffe in das bodenchemische und bodenphysikalische Milieu sowie (iii) die Eignung der Verfahrensansätze zum Scale-up. Diese Voraussetzungen können als umso mehr erfüllt gelten, je konsistenter die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsverfahren (physikalisch-chemisch/toxikologisch) eine Verbesserung der Eigenschaften des behandelten Bodens gegenüber der Kontrolle zeigen.

Die Wirkung der Additive wurde mit Verfahren untersucht, die unterschiedliche Zeiträume experimentell simulieren. Während Säulenversuche Zeitskalen bis 10 Jahre abbilden, stellt man im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Experiment Bedingungen ein, die das Verwitterungsverhalten der Stabilisate im Bereich von  $10^2$  bis  $10^5$  Jahren erfassen. Ergänzende Informationen zur Stabilisatbeständigkeit sind aus der Bindungsformenanalyse zugänglich. Obwohl deren Ergebnisse im Sinne definierter Schadstoffpools nicht immer eindeutig sind, erlauben sie doch Tendenzen hinsichtlich einer möglichen Schadstoffremobilisierung unter ungünstigen Milieubedingungen zu erkennen.

Sorptiv wirksame Additive veränderten das bodenchemische Milieu weniger als Additive, die dem Boden in Form löslicher Salze zugeführt werden. Dies bedeutet, dass auch antagonistische Wirkungen (Mobilisierung von Nebenbestandteilen, Folgereaktionen) in geringerem Ausmaß zu erwarten sind. Dem Vorteil des geringeren Eingriffs in das Multikomponentensystem Boden stehen allerdings meist geringere Langzeitbeständigkeiten gegenüber. Ob Sorbenzien oder Fällungsmittel vorzuziehen sind, ist vor dem Hintergrund der Anforderungen an die dauerhafte Beständigkeit zu prüfen.

Als wichtige Randbedingung der chemischen Immobilisierung sind die möglicherweise durch Additive induzierten pH-Wert Veränderungen zu sehen. Diese beeinflussen maßgeblich das Multikomponentensystem Boden/Wasser. Eine Versauerung begünstigt die Mobilisierung v. a. kationischer Schwermetalle. Eine Erhöhung des pH-Wertes induziert die Freisetzung gelöster organischer Substanz (DOC) und verstärkt den Transport komplexierter Metalle/Metalloide.

Die in die Untersuchungen einbezogenen kommerziellen und selbst konfektionierten Additive zeigten selbst bei „identischen“ Stabilisierungsmechanismen (z. B. Sulfidfällung) sehr unterschiedliche Wirksamkeiten. Dies legt nahe, dass die konkrete Rezeptur und Produktformulierung für den Erfolg der Schadstoffstabilisierung ebenso entscheidend ist wie die Wahl eines prinzipiell geeigneten Verfahrensansatzes. Es wird somit unumgänglich sein, die Eignung von Stabilisierungsverfahren für den konkreten Anwendungsfall experimentell zu prüfen und umfassend analytisch zu begleiten, um etwaige Nebeneffekte frühzeitig zu identifizieren.

Hinsichtlich der Auswertung von Elutionsuntersuchungen erscheinen die Ansätze des LfU-LfW-Informationsblatts ‚Elutionsverfahren im Rahmen der Prüfung von immobilisiertem Bodenmaterial‘ zielführend. Gerade die Zusammenschau von Wirkungsgrad und Elutionszielwert erlaubt eine szenarienbezogene Einschätzung der Verfahrenstauglichkeit. Es bleibt jedoch abzuwarten, ob die Umsetzung im Vollzug praktikabel ist; erst nach Anwendung in der Einzelfallbearbeitung kann eine Aussage über die Eignung der Vorgehensweise abgeleitet werden.

Eine Übertragung der Stabilisierungsverfahren in den technischen Maßstab scheint möglich; dies belegen die systematischen Untersuchungen zur Skalenabhängigkeit der Schadstoffimmobilisierung. Inwieweit dies auch im Vollmaßstab bei Sicherungsmaßnahmen gelingt, ist im Einzelfall (u. a. vor dem Hintergrund einer geeigneten Verfahrenstechnik) zu prüfen.

Aus fachlicher Sicht wäre es zweckmäßig, die verfahrenstechnischen Erfordernisse im Testfeldmaßstab an realen Altlasten zu untersuchen sowie geeignete Monitoringinstrumente für die Erfolgskontrolle und den Nachweis der nachhaltigen Gefahrenabwehr zu erproben.

## 12 Literatur

- [1] VACHA, R.; PODLESAKOVA, E.; NEMECEK, J.; POLACEK, O.:  
Immobilisation of As, Cd, Pb, and Zn in the soil by use of inorganic and organic amendments.  
In: Proceedings 17th World Congress of Soil Science (WCSS), 14–21 August 2002, Bangkok, Thailand.  
S. 554.1–554.9.
- [2] AL-TABBAA, A.; PERERA, A.S.R.:  
State of practice report UK stabilisation/solidification treatment and remediation: binders & technologies –  
Part 1 basic principles.  
Cambridge University Engineering Department, Cambridge, UK, 2002, 19 S.  
<http://www-starnet.eng.cam.ac.uk/SoP%20Reports/SoP%201.pdf>.
- [3] LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG.):  
Handbuch der Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten. Materialien zur Altlastenbearbeitung, Bd. 15.  
Karlsruhe, 1994, 270 S.
- [4] KIM, J.-Y.; DAVIS, A.P.; KIM, K.-W.:  
Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron.  
Environmental Science and Technology **37** (2003), S. 189–195.
- [5] ANONYM:  
Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-  
Bodenschutzgesetz – BBodSchG). Vom 17. März 1998.  
BGBl. I (1998) 16, S. 502–510, zuletzt geändert am 9. Dezember 2004.
- [6] ANONYM:  
Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). Vom 12. Juli 1999.  
BGBl. I (1999) 36, S. 1554–1582, zuletzt geändert am 23. Dezember 2004.
- [7] ANONYM:  
Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfä-  
llen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz – KrW-/AbfG). Vom 27. September 1994.  
BGBl. I (1994), 66, S. 2705–2724, zuletzt geändert am 22. Dezember 2008.
- [8] ANONYM:  
Verordnung über Deponien und Langzeitlager und zur Änderung der Abfallablagereverordnung (Depo-  
nieverordnung – DepV). Vom 24. Juli 2002.  
BGBl. I (2002) 52, S. 2807–2832, zuletzt geändert am 13. Dezember 2006.
- [9] ANONYM:  
Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über Tage und zur Änderung der Gewerbeab-  
fallverordnung (Deponieverwertungsverordnung – DepVerwV). Vom 25. Juli 2005.  
BGBl. I (2005) 46, S. 2252–2260, zuletzt geändert am 13. Dezember 2006.
- [10] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (HRSG.):  
Untersuchung und Bewertung von Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Grundwasserverunrei-  
nungen – Wirkungspfad Boden-Gewässer –. Merkblatt Nr. 3.8/1, Stand 31.10.2001.  
München, 2001, 54 S.
- [11] BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT, GESUNDHEIT UND VERBRAUCHERSCHUTZ:  
Schreiben zur Leitlinie „Bewertung der Stabilisierung, Teilstabilisierung und Verfestigung von Abfällen“. Az.:  
81 U8751.0-2005/4-2 vom 17.11.2005.  
München 2005, 4 S.
- [12] ZEIEN, H.:  
Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. In: Brümmer,  
G.W.; Skowronek, A. (Hrsg.): Bonner bodenkundliche Abhandlungen. Band 17.  
Institut für Bodenkunde. Bonn, 1995, 284 S.
- [13] SPOSITO, G.:  
Chemical equilibria and kinetics in soils.  
Oxford University Press, New York, 1994, 268 S.
- [14] MCGOWEN, S.L.; BASTA, N.T.; BROWN, G.O.:  
Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil.  
Journal of Environmental Quality **30** (2001), S. 493–500.
- [15] CAO, X.; MA, L.Q.; CHEN, M.; SINGH, S.P.; HARRIS, W.G.:  
Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site.  
Environmental Science and Technology **36** (2002), S. 5297–5304.
- [16] BOLAN, N.S.; ADRIANO, D.C.; NATESAN, R.; KOOB, B.-J.:  
Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil.  
Journal of Environmental Quality **32** (2003), S. 120–128.

- [17] TSENG, J.K.; BIELEFELDT, A.R.:  
Low-temperature chromium(VI) biotransformation in soil with varying electron acceptors.  
*Journal of Environmental Quality* **31** (2002), S. 1831–1841.
- [18] LOTHENBACH, B.; FURRER, G.; SCHÄRLI, H.; SCHULIN, R.:  
Immobilisation of zinc and cadmium by montmorillonite compounds: Effects of aging and subsequent acidification.  
*Environmental Science and Technology* **33** (1999), S. 2945–2952.
- [19] LEONARD, A.; OSTE, L.A.; LEXMOND, T.L.; VAN RIEMSDIJK, W.H.:  
Metal immobilization in soils using synthetic zeolites.  
*Journal of Environmental Quality* **31** (2002), S. 813–821.
- [20] RICHARD, F.; BOURG, A.:  
Aqueous geochemistry of chromium: a review.  
*Water Resources* **25** (1991), S. 807–816.
- [21] SUN, X.; DONER, H.:  
Adsorption and oxidation of arsenite on goethite.  
*Soil Science* **163** (1998), S. 278–287.
- [22] WEIGAND, H.; GEMEINHARDT, C.; ARGUT, I.:  
Chemische Immobilisierung anorganischer Schadstoffe in Böden. 2. Zwischenbericht an das Bayerische Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.  
Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg, 2006, 54 S.
- [23] JOHNSON, C.A.; MOENCH, H.; WERSIN, P.; KUGLER, P.; WENGER, C.:  
Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges.  
*Journal of Environmental Quality* **34** (2005), S. 248–254.
- [24] BERICHT DER ARBEITSGRUPPE DER 49. UMWELTMINISTERKONFERENZ (W. KÖNIG, C.G. BANNICK, H.-U. BERTRAM, P. ECKER, L. FRIEDMANN, M. HÜLSEBUSCH, H. NEITE, T. NÖLTNER):  
Bodenbelastungen auf Schießplätzen. Von der 51. Umweltministerkonferenz am 19./20. November 1998 verabschiedeter Bericht.  
Stuttgart, 1998, 95 S.
- [25] MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L.:  
Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate.  
*Clays and Clay Minerals* **7** (1960), S. 317–327.
- [26] SCHWERTMANN, U.:  
Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung.  
*Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **105** (1964), S. 194–202.
- [27] BLOOM, P.; SKYLLBERG, U.; SUMNER, M.:  
Soil acidity. In: Dick, W. (Hrsg.): *Chemical processes in soils*.  
SSSA Book Series, No 8, Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA, 2005, S. 411–460
- [28] ANDREAS, H.:  
Schweinfurter Grün – das brillante Gift.  
*Chemie in unserer Zeit* **30** (1996), S. 23–31.
- [29] GEMEINHARDT, C.; MÜLLER, S.; WEIGAND, H.; MARB, C.:  
Chemical immobilisation of arsenic in contaminated soils using iron(II)sulphate – advantages and pitfalls.  
*Water Air Soil Pollut.: Focus* **6** (2006), S. 281–297.
- [30] DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G.:  
Soil mineralogy with environmental applications.  
Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA, 2002, 831 S.
- [31] SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M.:  
Iron Oxides in the Laboratory: preparation and characterisation.  
Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 188 S.
- [32] HOLLEMAN-WIBERG:  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Begründet von A.F. Holleman, fortgeführt von E. Wiberg.  
91.–100. Auflage von N. Wiberg.  
de Gruyter, Berlin, New York, 1985, 1451 S.
- [33] QUEROL, X.; UMAÑA, J.C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M.J.; GARCIA-ROJO, E.:  
Synthesis of zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications.  
International Ash Utilization Symposium (1999), Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Lexington, USA, Tagungsband 1999, unpaginiert, 8 S.

- [34] CAO, J.; ZHANG, W.X.:  
Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles.  
*Journal of Hazardous Materials* **132** (2006), S. 213–219.
- [35] SUN, Y.P.; LI, X.P.; CAO, J.; ZHANG, W.X.; WANG, H.P.:  
Characterization of zero-valent iron nanoparticles.  
*Journal of Colloid and Interface Science* **216** (2006), S. 47–56.
- [36] PONDER, S.M.; DARAB, J.G.; MALLOUK, T.E.:  
Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron.  
*Environmental Science and Technology* **34** (2000), S. 2564–2569.
- [37] MELAMED, R.; CAO, X.; CHEN, M.; MA, L.Q.:  
Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application.  
*Science of the Total Environment* **305** (2003), S. 117–127.
- [38] ZHANG, P.; RYAN, J.A.:  
Transformation of Pb(II) from cerussite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH.  
*Environmental Science and Technology* **33** (1999), S. 625–630.
- [39] ANONYM:  
Treatment of metal-contaminated leachates utilizing fish bones and fish hard parts.  
United States Patent #6217775, U.S. Patent Office, WA, DC, 2000.  
<http://www.patentstorm.us/patents/6217775.html>.
- [40] <http://www.pimsnw.com>.
- [41] <http://www.slateruklimited.co.uk>.
- [42] WRIGHT, J.; CONCA, J.L.; RICE, K.R.; MURPHY, B.:  
PIMS using Apatite II™: How it works to remediate soil & water.  
<http://www.pimsnw.com/HowApatiteIIworksPaper30.pdf>.
- [43] VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S.D.:  
Metal-contaminated soils: In situ inactivation and phytoremediation.  
Springer-Verlag, Berlin, 1998, 265 S.
- [44] ANONYM:  
Die EHC-Technologie – Praktische Anwendungen und Erfahrungen.  
[http://www.adventusgroup.com/pdfs/EHC\\_overview\\_german.pdf](http://www.adventusgroup.com/pdfs/EHC_overview_german.pdf).
- [45] ANONYM:  
Biotechnologische Sanierung von schwermetallhaltigen Böden und Wässern.  
Europäische Patentschrift EP 0 827 430 B1, Europäisches Patentamt, Patentblatt 1999/44 vom 02.11.1999.  
Europäisches Patentamt München, 1999, 4 S.
- [46] ENßLIN, W.:  
Persönliche Mitteilung am 15.03.2007, Augsburg.
- [47] SCHLEGEL, H.G.:  
Allgemeine Mikrobiologie, 7. Auflage.  
Thieme, Stuttgart, 1992, S. 329–396.
- [48] ANONYM:  
DIN 38414-S4, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4).  
Beuth Verlag, Berlin, 1984, 10 S.
- [49] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ, BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (HRSG.):  
LfU-LfW-Informationsblatt Elutionsverfahren im Rahmen der Prüfung von immobilisiertem Bodenmaterial.  
Darstellung von praktischen Ergebnissen.  
München, 2002, 25 S.
- [50] ANONYM:  
DIN 38414-S7, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S7).  
Beuth Verlag, Berlin, 1983, 7 S.
- [51] YOUNGMAN, A.L.; WILLIAMS, T.L.; LYDY, M.J.:  
Utilization of a duckweed bioassay to evaluate leaching of heavy metals in smelter contaminated soils.  
*Environmental Toxicology and Risk Assessment, Seventh Volume, ASTM STP 1333*; Little, E.; DeLonay, A.J. and Greenburg, B.M. (Hrsg.), American Society for Testing and Materials, 1998, S. 227–236.

- [52] LAKATOS, G.; MÉSZÁROS, I.; BOHÁTKA, S.; SZABÓ, S.; MAKÁDI, M.; CSATLÓS, M.; LANGER, G.:  
Application of Lemna species in ecotoxicological studies of heavy metals and organic biocides.  
*Science of the Total Environment, Supplement*, **993** (1993), S. 773–778.
- [53] ISO (INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION):  
Water quality – determination of toxic effects of water constituents and waste water to duckweed (Lemna minor) – duckweed growth inhibition test.  
Draft International Standard ISO/DIS 20079, ISO/TC 147/SC5, 2003, 23 S.
- [54] ANONYM:  
Verordnung zur Umsetzung der Ratsentscheidung vom 19. Dezember 2002 zur Festlegung von Kriterien und Verfahren zur von Abfällen auf Abfalldeponien. Vom 13. Dezember 2006.  
BGBl I (2006) 59, S. 2860–2874.
- [55] MANSFELDT, T.:  
In situ long-term redox potential measurements in a dyked marsh soil.  
*Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **166** (2003), S. 210–219.
- [56] WEIGAND, H.; ARGUT, I.; MARB, C.; KOCH, C.; DIEMER, J.:  
An integrated sampling/speciation method for inorganic arsenic in soil solution.  
*Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **170** (2007), S. 250–258.
- [57] McBRIDE, M.:  
Environmental chemistry of soils.  
Oxford University Press, Oxford, 1994, 406 S.
- [58] BRULAND, G.L.; RICHARDSON, C.J.:  
A spatially explicit investigation of phosphorus sorption and related soil properties in two riparian wetlands.  
*Journal of Environmental Quality* **33** (2004), S. 785–794.
- [59] TRIVEDI, P.; DYER, J.A.; SPARKS, D.L.:  
Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment.  
*Environmental Science and Technology* **37** (2003), S. 908–914.
- [60] BARTLETT, R.J.; ROSS, D.S.:  
Chemistry of redox processes in soils.  
In: Dick, W. (Hrsg.): *Chemical processes in soils*.  
SSSA Book Series, No 8, Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA, 2005, S. 461–487
- [61] YU, S.; HE, Z.L.; HUANG, C.Y.; CHEN, G.C.; CALVERT, D.V.:  
Adsorption-desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from China.  
*Journal of Environmental Quality* **31** (2002), S. 1129–1136.
- [62] ALOWITZ, M.J.; SCHERER, M.M.:  
Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal.  
*Environmental Science and Technology* **36** (2002), S. 299–306.
- [63] MÜLLER, S.; WEIGAND, H.:  
Perspektiven einer chemischen Immobilisierung von Arsen und Chrom in kontaminierten Böden.  
In: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): *Tätigkeitsbericht 2002*.  
Augsburg, 2003, unpaginiert, 6 S.  
[http://www.bayern.de/lfu/tat\\_bericht/](http://www.bayern.de/lfu/tat_bericht/)
- [64] DRIES, J.; BASTIAENS, L.; SPRINGAEL, D.; AGATHOS, S.N.; DIELS, L.:  
Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems.  
*Environmental Science and Technology* **39** (2005), S. 8460–8465.
- [65] SCHLEGEL, H.G.:  
Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage.  
Thieme, Stuttgart, 1992, S. 182–184
- [66] COMBER, S.; GARDNER, M.:  
Chromium redox speciation in natural waters.  
*Journal of Environmental Monitoring* **5** (2003), S. 410–413.
- [67] MAGALHÃES, M.C.F.:  
Arsenic. An environmental problem limited by solubility.  
*Pure and Applied Chemistry* **74** (2002), S. 1843–1850.
- [68] BISSEN, M.:  
Arsen-Spezies im wassergesättigten Untergrund – Analytik, Oxidation, Sicherung, Sanierung –.  
Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der Universität  
Fridericiana Karlsruhe.  
Karlsruhe, 2002, 178 S.

- [69] RAVEN, K.P.; JAIN, A.; LOEPPERT, R.H.:  
Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes.  
*Environmental Science and Technology* **32** (1998), S. 344–349.
- [70] JAIN, A.; RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H.:  
Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry.  
*Environmental Science and Technology* **33** (1999), S. 1179–1184.
- [71] LIEN, H.L.; WILKIN, R.T.:  
High level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron.  
*Chemosphere* **59** (2005), S. 377–386.
- [72] KANEL, S.R.; GRENECHE, J.-M.; CHOI, H.:  
Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material.  
*Environmental Science and Technology* **40** (2006), S. 2045–2050.
- [73] TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; VAN GENUCHTEN, M.Th.:  
The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, version 2.1.  
Research Print 137, U.S. Salinity Laboratory, Riverside, USA, 1995, 121 S.
- [74] GREEN, C.H.; HEIL, D.M.; CARDON, G.E.; BUTTERS, G.L.; KELLY, E.F.:  
Solubilization of manganese and trace metals in soils affected by acid mine runoff.  
*Journal of Environmental Quality* **32** (2003), S. 1323–1334.
- [75] NEGRA, C.; ROSS, D.S.; LANZIROTTI, A.:  
Soil manganese oxides and trace metals: Competitive sorption and microfocussed synchrotron X-ray fluorescence mapping.  
*Soil Science Society of America Journal* **69** (2005), S. 353–361.
- [76] WARRICK, A.W.:  
Application of scaling to the characterization of spatial variability in soils. In: Hillel, D.; Elrick, D.E., (Eds.):  
Scaling in soil physics: Principles and applications.  
SSSA Special Publication, 25, Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA, 1990, S. 39–51.
- [77] SØRENSEN, M.A.:  
Iron oxides as a stabilizing agent for heavy metals in the context of treating residues from waste incineration.  
Dissertation, Technical University of Denmark, Environment and Resources. Kongens Lyngby, 2001, 87 S.
- [78] SINGH, S.P.; MA, L.Q.; HARRIS, W.G.:  
Heavy metal interactions with phosphatic clay – sorption and desorption behavior.  
*Journal of Environmental Quality* **30** (2001), S. 1961–1968.
- [79] THANABALASINGAM, P.; PICKERING, W.F.:  
Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al.  
*Water Air and Soil Pollution* **49** (1990), S. 175–185.
- [80] TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M.:  
Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.  
*Analytical Chemistry* **51** (1979), S. 844–851.
- [81] SHIOWATANA, J.; TANTIDANAI, N.; NOOKABKAEW, S.; NACAPRICH, D.:  
A novel continuous-flow sequential extraction procedure for metal speciation in solids.  
*Journal of Environmental Quality* **30** (2001), S. 1195–1205.
- [82] PUEYO, M.; SASTRE, J.; HERNÁNDEZ, E.; VIDAL, M.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RAURET, G.:  
Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction.  
*Journal of Environmental Quality* **32** (2003), S. 2054–2066.
- [83] CORNETT, R.J.; CHANT, L.; EVANS, R.D.:  
Nickel diagenesis and partitioning in lake sediments.  
*Science of the Total Environment* **87/88** (1989), S. 157–170.

