

1.3 Schadstoffrückhaltevermögen

REINHARD WIENBERG

1.3.1 Anforderungen der Technischen Anweisungen zum Abfallgesetz

1.3.1.1 Probleme der Begriffsbestimmungen

In der TA Abfall wird gefordert, daß das Deponieauflager ein hohes Adsorptionsvermögen aufweist; in der TA Siedlungsabfall wird als Eignungskriterium für die geologische Barriere¹ eine maßgebliche Behinderung der Schadstoffausbreitung und ein hohes Schadstoffrückhaltepotential verlangt. Der Gesetzgeber benutzt die Begriffe Adsorptionsvermögen und Schadstoffrückhaltepotential offensichtlich als Synonyme. Definitionen und Bewertungskriterien werden allerdings nicht angegeben; indirekt wird die Anforderung durch die Vorgabe, daß ein Mindestanteil an Tonmineralen vorhanden sein muß, ausgefüllt, wobei vorausgesetzt wird, daß die Tone die wesentlichen Sorbenten darstellen.

Ohne Definition dieser Schlüsselbegriffe entstehen nicht nur Unklarheiten nach Maß und Zahl, sondern auch grundsätzlicher Art. Dies soll an verschiedenen üblichen Definitionen und den daraus resultierenden Widersprüchen demonstriert werden (Tabelle 1 und 2). Daher scheint es sinnvoll, sich diesen Begriffen zu nähern, indem zunächst die Zielstellung der Technischen Anweisungen betrachtet wird.

1.3.1.2 Primärziel und abgeleitete Einzelziele der TA Abfall / Siedlungsabfall

Das primäre Ziel der Forderungen der technischen Anweisungen zum Abfallgesetz nach hohem Adsorptionsvermögen und Schadstoffrückhaltepotential ist, daß auch nach dem Versagen aller anderen Sicherungssysteme der Deponie unter dem Deponieauflager (Drainageeinrichtungen, Basisdichtung) bzw. der geologischen Barriere so wenig Schadstoffe wie möglich so spät wie denkbar austreten.

Aus diesem primären Ziel ergeben sich mehrere *abgeleitete Ziele*:

1. Die geologische Barriere soll möglichst geringdurchlässig sein, um den advektiven² Schadstofftransport maßgeblich zu behindern.
3. Die Schadstoffe sollen möglichst stark sorbiert werden, so daß die Gleichgewichtskonzentrationen weit auf der feststoffgebundenen Seite liegen und die Schadstoffausbreitung stark retardiert (verzögert) wird.

¹ Als Geologische Barriere wird der bis zum Deponieplanum unter und im weiteren Umfeld einer Deponie anstehende natürliche Untergrund bezeichnet, der aufgrund seiner Eigenschaften und Abmessungen die Schadstoffausbreitung maßgeblich behindert (TA Siedlungsabfall)

² Unter Advektion versteht man die passive Mitbewegung gelöster Stoffe in fließendem Wasser (vgl. Kap. 3.3)

Tabelle 1: Gegenüberstellung unterschiedlicher Definitionen für den Begriff Adsorptionsvermögen und die daraus resultierenden Bewertungen am Beispiel des Sorbats Hexachlorbenzol und des Sorbenten Glimmerton

Adsorptionsvermögen	
Definition 1	Definition 2
<p>Unter Adsorptionsvermögen ist das sich im relevanten Konzentrationsbereich einstellende Sorptionsgleichgewicht zwischen feststoffgebundener und wassergelöster Fraktion zu verstehen.</p> <p><i>Beispiel:</i> Für Hexachlorbenzol wurden bei einem Hamburger Glimmerton Verteilungskoeffizienten von $K_p = 3500$ bis 5500 ml/g gemessen. Im Vergleich zu anderen Substraten ist Glimmerton hoch sorptiv (WIENBERG 1990).</p>	<p>Unter Adsorptionsvermögen ist die am Feststoff gebundene Gleichgewichtskonzentration für die höchste relevante Konzentration in der Wasserphase zu verstehen.</p> <p><i>Beispiel:</i> Hexachlorbenzol löst sich im Wasser zu maximal 6 mg/l. Bei o.a. Verteilungskoeffizienten können somit maximal ca. 26 mg/kg Ton sorptiv gebunden werden. Im Vergleich zu anderen Schadstoffen und Substraten ist Hexachlorbenzol an Glimmerton schwach sorptiv.</p>

Tabelle 2: Gegenüberstellung unterschiedlicher Definitionen für den Begriff Schadstoffrückhaltepotential und die daraus resultierenden Folgen für die Bewertungen des Verhaltens der Schadstoffe

Schadstoffrückhaltepotential	
Definition 1	Definition 2
<p>Unter Schadstoffrückhaltepotential ist die Fähigkeit des Untergrundes zu verstehen, unabhängig von der Wasserbewegung die Schadstoffe auf Dauer an der Passage zu hindern.</p> <p><i>Folge:</i> Nur Feststoffe, die die Schadstoffe "irreversibel" (z.B. als "bound residues", d.h. nicht extrahierbare, gebundene Rückstände) binden, besitzen ein Schadstoffrückhaltepotential. Der Untergrund wäre eine Schadstoffsenske, d.h. die Schadstoffe würden der Umwelt entzogen werden.</p>	<p>Unter Schadstoffrückhaltepotential wird die Fähigkeit des Untergrundes verstanden, die Schadstoffe zu retardieren (d. h. ihren Transport zu verzögern).</p> <p><i>Folge:</i> Ein Schadstoffrückhaltepotential wird postuliert, obwohl nach bestimmten (u. U. auch sehr langen) Transportzeiten ein voller Schadstoffdurchbruch erfolgen kann. Im stationären Zustand migrieren die Schadstoffe jedoch unretardiert.</p>

2. Das Gestein sollte eine so geringe Porosität und eine derartige Porengeometrie besitzen, daß auch die diffusive Schadstoffausbreitung stark eingeschränkt wird.

4. Bei anorganischen Schadstoffen sollen die Milieubedingungen das Auftreten sehr schwer löslicher Phasen begünstigen. Im besten Falle sollen die Schadstoffe z.B. durch Ausbildung kovalenter Bindungen mit den Feststoffen so fest gebunden werden, daß sie unter den physikochemischen Bedingungen an einer Deponiebasis nicht wieder in Lösung gehen können (der Deponieuntergrund ist eine Schadstoffschenke).

5. Das geochemische Milieu im Untergrund soll bei organischen Schadstoffen den biotischen oder abiotischen Abbau erlauben.

1.3.2 Grundlagen für die abgeleiteten Ziele

1.3.2.1 Die Deponiebarriere als biogeochemischer Reaktor

An den im Deponieuntergrund ablaufenden Vorgängen sind in erheblichem Maße biologische Prozesse beteiligt. Abbildung 1 faßt diese Vorgänge bei der Bildung und Umsetzung von Deponie-Sickerwasser schematisch zusammen (GOETZ & WIENBERG, 1982). Maßgeblich für den Transport und Umsatz des Sickerwassers sind Aufbau und stoffliche Zusammensetzung des Deponiekörpers und des mineralischen Deponieuntergrundes. Der vorhandene Porenraum bestimmt die Wasserkapazität³ und -bewegung sowie den Gasaustausch und stellt den Besiedlungsraum für Mikroorganismen dar. Die mineralische Zusammensetzung bewirkt die anorganische Austauschkapazität und eine gewisse Pufferwirkung gegenüber pH-Änderungen. Allerdings können hohe Salzfrachten oder starke organische Belastung die anorganische Austauschkapazität erheblich reduzieren.

In einem solchen System stellen sich bezüglich Sorption/Desorption, Fällung/Lösung sowie Oxidation/Reduktion Gleichgewichte ein, die durch Nachlieferung von Sickerwasser, Verdünnung durch zufließendes Grundwasser und durch biologische Um- und Abbauvorgänge verschoben werden.

Die Tätigkeit der Mikroorganismen bewirkt in einem rückgekoppelten Prozeß Änderungen der pH-Werte und Redoxpotentiale. Organische Inhaltsstoffe werden z.T. bis zur Mineralisierung abgebaut (KAESTNER & al. 1993), und Zwischenprodukte bzw. abgestorbene Organismen stellen wieder neue Komplexbildner bzw. Austauschkörper dar. Für die Mobilität von Metallen und Metalloiden sind vor allem die pH-Veränderungen und die Bildung anorganischer und organischer Komplexe entscheidende Größen. Mikroben tragen wesentlich zur Mobilität von Metallen bei, indem sie z.B. in den extrem langsamen Prozeß der Sulfidoxidation beschleunigend eingreifen. Bei der Entgiftung ihres eigenen Milieus produzieren Bakterien u.a. das für höhere Organismen extrem toxische Monomethylquecksilber (FÖRSTNER, 1988)

³ Unter Wasserkapazität versteht man die Wassermenge, die in den Feinst- und Feinporen des ungesättigten Bodens gegen die Schwerkraft gehalten werden kann.

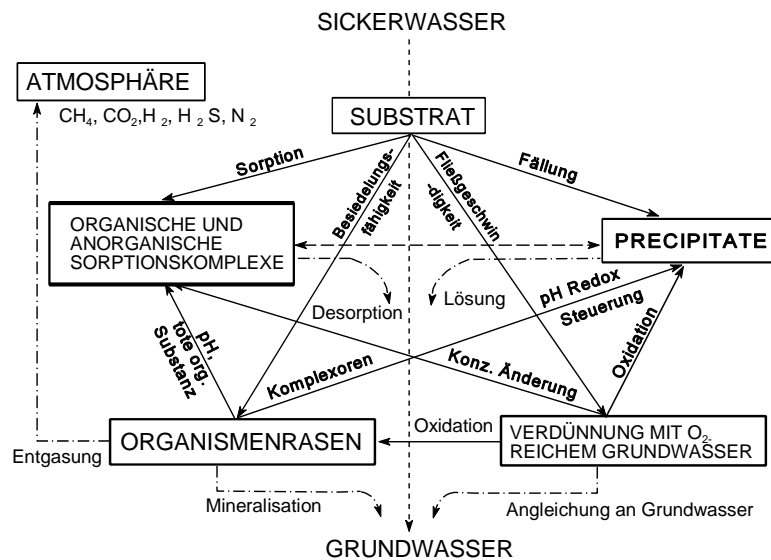


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung und Umsetzung von Müllsickerwasser in der Deponie und im deponienahen Untergrund (GOETZ & WIENBERG, 1982)

1.3. 2.2 Abbau organischer Schadstoffe

Der biochemische Abbau organischer Substanz hängt nach HUTZINGER & VEERKAMP (1981) im wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

1. Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften der Substanz bestimmen, wie weit sie für Mikroorganismen zugänglich ist. Stoffe mit extrem geringer Wasserlöslichkeit sind in der Regel schwer- oder nicht abbaubar. Die Abbaubarkeit einer Substanz wird wesentlich durch molekulare Struktur, Substituenten und funktionelle Gruppen bestimmt. Geringfügige Strukturveränderungen können eine sonst abbaubare Substanz völlig abbauresistent machen. Dennoch sind einige generelle Aussagen möglich: gesättigte C-C-Bindungen sind leichter aufzubrechen als ungesättigte; tertiäre und vor allem quartäre C-Atome stellen starke Abbauhindernisse dar; bei Aliphaten erschweren Halogenatome, die am sechsten C-Atom oder in geringer Entfernung zum terminalen C gebunden sind, den Abbau; Aromaten mit den Substituenten $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ sind leichter, mit $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$ schwerer abbaubar.

2. Biochemische Abbauvorgänge werden vor allem durch die Milieufaktoren Feuchte, Temperatur, Redoxbedingungen, pH, Licht, Nährsalze und durch das vorhandene Substrat bestimmt. Während Feuchte, Temperatur, Licht, Nährsalze und verfügbares Substrat vor allem auf die Abbaugeschwindigkeit Einfluß hat (durch sinkende Feuchte wird die Abbaugeschwindigkeit z.B. stark herabgesetzt),

verändern sich die Abbauwege (d.h. die Art und Aufeinanderfolge entstehender Metabolite) stark unter verschiedenen Redoxbedingungen. Im allgemeinen werden hochoxidierte und chlorierte Stoffe besser unter anaeroben Bedingungen abgebaut, während z.B. Kohlenwasserstoffe wie Oktadekan oder Naphthalin im aeroben Milieu schneller abgebaut werden (DELAUNE & al. 1980).

3. Wesentlichen Einfluß auf den biochemischen Abbau haben Typen und Anzahl vorhandener Mikroorganismen. Einige Mikroorganismen können nur spezifische Substrate verwerten, andere dagegen eine breite Vielfalt von Stoffen. Häufig erfolgt der Abbau durch sog. Cometabolismus, einen Prozeß, bei dem ein normalerweise als nicht abbaubar geltender Stoff in der Gegenwart einer analogen Chemikalie metabolisiert wird. (HUTZINGER & VEERKAMP, 1981). Unter natürlichen Bedingungen sind oft ganze Mikrobengemeinschaften am Abbau einer Substanz beteiligt, entweder, indem ein Partner für den anderen ein Cosubstrat bereitstellt, oder der Metabolit des einen vom nächsten übernommen wird (SLATER 1978).

Für viele organische Schadstoffe ist auch ein rein chemischer Ab- und Umbau bekannt. Oxidation/Reduktion und Hydrolyse stellen die wichtigsten Reaktionen dar. Eine bedeutende Rolle spielen Radikalreaktionen. Unter anoxischen Bedingungen findet bei einigen organischen Substanzen ein oxidativer Abbau dadurch statt, der an eine gleichzeitige Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) gekoppelt ist. Der hydrolytische Abbau ist für eine Vielzahl von organischen Substanzen in Boden und Wasser belegt.

1.3. 2.3 Mobilisierung von Schwermetallen

Im Hinblick auf die Mobilität von Spurenmetallen im Sickerwasser von Deponien werden die folgenden Reaktionsmöglichkeiten, zum Teil kontrovers, diskutiert (PEIFFER 1989; WIENBERG & FÖRSTNER 1990):

- die Erhöhung der Löslichkeit durch organische Komplexbildner (Konkurrenz durch das hohe Angebot zweiwertiger Makrokationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) wirkt allerdings der Komplexierung entgegen);
 - die Erhöhung der Löslichkeit durch anorganische Komplexbildner;
 - der Einfluß der Azidität, die vor allem bei der Hydrolyse komplexorganischer Substanz - Proteine, Fette, Kohlenhydrate - im Stadium der Deponieentwicklung ("azidogene Phase") entsteht;
 - Adsorptions- und Desorptionsprozesse;
 - Immobilisierung durch Fällungsreaktionen, insbesondere durch Sulfidfällung;
 - Umwandlung von sulfidhaltigen Feststoffen durch oxidative Prozesse in der Endphase der Deponieentwicklung.

Über die Wirkungen anorganischer und organischer Komplexbildner auf die Schwermetallmobilität liegen umfangreiche Erfahrungen aus der Wasser- und Bodenforschung vor (SALOMONS & FÖRSTNER 1984), ebenso für die Adsorptionsprozesse an Gewässerfeststoffen (STUMM 1987). Um die Erkenntnisse über diese Mechanismen auf Deponiebedingungen zu übertragen, ist oft nur noch eine Be-

schreibung ihrer Effekte unter den in den Deponien und im Deponieuntergrund herrschenden Randbedingungen erforderlich. Auch für die Fällungs- und Lösungsmechanismen von Sulfiden gibt es Erkenntnisse, vor allem von in-situ Sedimenten (FÖRSTNER 1989) und Baggermaterialien (CALMANO 1989), die für die Interpretation von Freisetzungseffekten bei deponiebürtigen Metallen herangezogen werden können. Für die vorliegende Fragestellung hat eine Arbeit von PEIFFER (1989) weitreichende Erkenntnisfortschritte gebracht, bei der die Bedeutung der Prozesse der Sulfidfällung und -auflösung für die Metallmobilität in der zeitlichen Entwicklung der Deponie experimentell untersucht wurde.

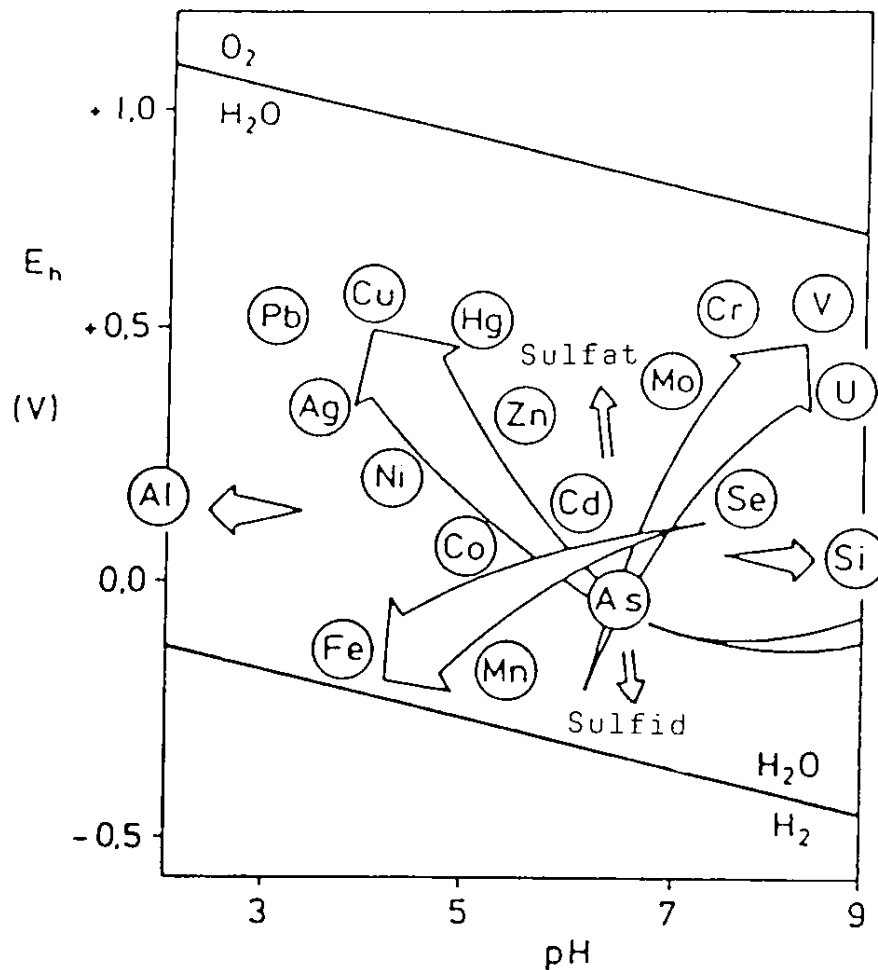


Abbildung 2: Schematische Darstellung der wichtigsten Entwicklungstrends für die Metallmobilität als Funktion von Redox- und pH-Veränderungen in festen Abfällen. Die Pfeile weisen in diejenigen Eh/pH-Bereiche, in denen bei den jeweils genannten Metallen mit steigender Mobilität bzw. Löslichkeit zu rechnen ist (FÖRSTNER & al. 1989)

In Abbildung 2 sind die Mobilitäten von Elementen bei verschiedenen pH- und Redoxbedingungen schematisch wiedergegeben (FÖRSTNER & al., 1989). Der Übergang von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen, der unter Deponiebedingungen meist mit einer Absenkung der pH-Werte verbunden ist, erhöht die Löslichkeit von Metallen wie Cadmium, Kupfer, Zink, Blei und Quecksilber. Auf der anderen Seite wird die Beweglichkeit von Eisen und Mangan verringert. Unter alkalischen Bedingungen, wie sie z.B. häufig bei der Ablagerung von Kohle-Flugaschen auftreten, ist eine Zunahme der Mobilität von anionischen Elementspezies zu erwarten (FÖRSTNER 1986). Arsen wird schon bei geringen E_h -pH-Veränderungen mobilisiert und ist meist das erste Spurenelement, das im Verlauf der Deponieentwicklung im Sickerwasser angereichert ist (BLAKEY 1984).

1.3. 2.4 Schadstoffrückhaltevermögen durch Sorption/Desorption

Organische Schadstoffe

Für die Rückhaltung der Schadstoffe im Untergrund stellt die Sorption den wichtigsten, gegenüber der reinen Wasserbewegung verzögernden Faktor dar. Die chemisch-physikalischen Grundlagen für die Sorption von Schadstoffen an geogenen Feststoffen sind in Kapitel 5.4.1.9 dargestellt. Im folgenden soll auf die Böden und ihre Bestandteile als Sorbenten eingegangen werden. Anschließend werden verschiedene organische Sorbate grob charakterisiert.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Sorption organischer Substanzen hat die Korngrößenverteilung. Vielfach sind die höchsten Schadstoffkonzentrationen in der Feinfraktion $< 20 \mu\text{m}$ anzutreffen. Ebenso nehmen die Verteilungskoeffizienten K_p mit abnehmender Teilchengröße stark zu. Die Korngrößeneffekte zeigen, daß vor allem die kolloidalen Bestandteile der Böden und Sedimente die Wechselwirkungen bestimmen; besondere Bedeutung haben Tonminerale, kristalline und amorphe Oxide und Hydroxide sowie die organische Substanz.

Das Verhalten der Tonminerale wird vor allem durch die negativen Schichtladungen, Aufweitbarkeit und Oberfläche, Art der Zwischenschichtkationen und die Austauschkapazität bestimmt. Daher sind starke Wechselwirkungen mit ionischen (z. B. organische Ammoniumsalze) und stark polaren organischen Stoffen (z. B. Glycerin) zu erwarten. Diese Wechselwirkungen sind am stärksten, wenn sie als Kationen vorliegen. Daneben treten an den seitlichen Bruchstellen der Tonplättchen positive Ladungen auf, so daß auch eine schwächere, pH-abhängige Anionenaustauschkapazität vorliegt; dies erklärt zum Teil die zwar schwache, aber nachweisbare Sorption organischer Säuren an Tonteilchen. Sowohl das Verhalten der Tonminerale als auch der Sorbatmoleküle wird vom pH-Wert bestimmt: mit abnehmendem pH und zunehmender Protonierung der Tonoberflächen werden Anionen und Säuren besser gebunden.

Amorphe Hydroxide des Siliciums, Eisens und Aluminiums kommen in der Natur als separate Phasen oder als Überzüge an den Oberflächen von Schichtsilikaten vor. Einige der kristallinen Substanzen besitzen eine geringe Oberfläche, während z.B. die des amorphen Allophans sehr groß ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) und positiv geladen ist. Daher sind solche Sorbenten wichtige Interaktionspartner für saure und anionische Substanzen.

Bei den organischen Bestandteilen der Böden und Sedimente ist der Huminstoffgehalt der wichtigste und sorptionsbestimmende Anteil. Das Sorptionsverhalten wird geprägt:

- durch die große Oberfläche der Huminstoffe (etwa $1900 \text{ m}^2/\text{g}$, mehr als das Doppelte eines vollständig aufgeweiteten Montmorillonits) (GAPON, 1947);
- durch die hohe Kationenaustauschkapazität (170 bis $590 \text{ meq}/100 \text{ g}$ (MARS-HALL 1964) und daneben auch durch ein gewisses Vermögen zum Anionenaustausch, z.B. für organische Säuren wie 2,4-D oder 2,4,5-T (WERSHAW & al. 1969) und
- durch zahlreiche hydrophobe Sorptionsplätze für schwach oder nicht polare organische Moleküle.

Wegen der überragenden Bedeutung des organischen Materials für die hydrophobe Sorption wurde ein auf das organische Material (K_{om}) bzw. auf den organischen Kohlenstoff (K_{oc}) normierter, linearer *Verteilungskoeffizient* definiert: $K_{\text{om}} = K_{\text{p}}/f_{\text{om}}$ bzw. $K_{\text{oc}} = K_{\text{p}}/f_{\text{oc}}$ (f_{om} bzw. f_{oc} : Anteil des organischen Materials bzw. des organischen Kohlenstoffes am Sediment). Diese Verteilungskoeffizienten sind für viele Substanzen und einen weiten Bereich von f-Werten recht konstant.

Die Sorptionseigenschaften der organischen Sorbatmoleküle werden von folgenden Eigenschaften gesteuert: Konfiguration und Konstitution, Azidität und Basizität, Ladungsverteilung, Wasserlöslichkeit, Polarität, Polarisierbarkeit und Molekülgröße (BAILY & WHITE 1970).

Aufgrund dieser Eigenschaften ist folgende grobe Klasseneinteilung von Deponieinhaltsstoffen bezüglich ihres Sorptionsverhaltens möglich:

1. Unpolare bzw. gering polare flüchtige (z.B. LCKW) bis nicht flüchtige (z.B. PCB) Stoffe. Bei diesen Stoffen ist das organische Material des Bodens oder Tons Hauptsorbens. Als wichtigste Stoffeigenschaft bestimmt die Lipophilie oder, umgekehrt, die Wasserlöslichkeit das Maß der Sorption; je geringer die Wasserlöslichkeit ist, desto stärker ist auch die Sorption.
2. Polare, nicht ionische Stoffe (z.B. Alkohole). Sie sind in der Regel wesentlich besser wasserlöslich als die unpolaren Substanzen, und die Sorption ist meist nur gering. In einigen Fällen (z.B. Formaldehyd an Huminstoffen) finden sich auch chemische Reaktionen unter Ausbildung sehr fester, kovalenter Bindungen.
3. Kationische Substanzen und organische Basen. - Einige kationische Verbindungen sind starke Basen und im Wasser vollständig ionisiert. Sie werden an Tonen sehr stark bis zum Erreichen der Kationenaustauschkapazität sorbiert. Einige organische Basen reagieren als schwache Basen stark pH-abhängig: bei niedrigem pH werden sie durch Kationenaustausch stark gebunden. Bei pH-Erhöhung kann es dagegen zu einer Remobilisierung kommen.

4. Saure Schadstoffe: Da die meisten untersuchten Feststoffe bei pH-Werten um den Neutralpunkt negative Oberflächenladungen tragen und nur eine sehr geringe, pH-abhängige Anionenaustauschkapazität besitzen, werden die Säureanionen auf Grund ihrer ebenfalls negativen Ladung abgestoßen und kaum oder gar nicht gebunden. Bei schwachen Säuren (z.B. Pentachlorphenol) ist die Sorption stark pH-abhängig. Da mit sinkendem pH der Anteil undissoziierter Moleküle zunimmt, kommt es auch zunehmend zu sorptiven Bindungen.

Bei den ionischen Sorbaten spielt die Wasserlöslichkeit eine weitaus geringere Rolle als die Ladung, der pK_a und der pH-Wert. Eindeutige Beziehungen sind bei ihnen selten. Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für diese Stoffklasse; Sorption ist das "Netto-Resultat" der Sorbat-Wasser, Sorbat-Feststoff und Wasser-Feststoff Wechselbeziehungen. Die relativen Anteile aller Komponenten des Systems sind also wichtiger als allein solche Größen wie die Wasserlöslichkeit.

Metalle und Metalloide

Die Wechselwirkungen zwischen Metallen und Gesteinsmatrix werden auf der Seite des Gesteins (des Sorbenten) gesteuert durch: Art und Größe der Oberflächen, ihre Geometrie (also z.B. Porosität, Größe der Poren, Kapillaren und Schichtzwischenräume), Ladungseigenschaften (permanente und variable Ladung, isoelektrischer Punkt), Ladungsverteilung und Protonierungszustand in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die wichtigsten Randbedingungen für die Schwermetalle als Sorbate sind diejenigen, die jeweils die Schwermetallspezies in Lösung und an der Oberfläche bestimmen: pH- und Redoxbedingungen, Art und Konzentration der Anionen in der Lösung, Grad der Komplexbildung, Art der Liganden, insbesondere Anwesenheit organischer Komplex- bzw. Chelatbildner.

Bei der Bindung von Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle werden generell gut reversible Sorptionsvorgänge beobachtet. Die Bindung beruht auf rein elektrostatischen Wechselwirkungen und wird als *unspezifische Sorption* bezeichnet.

Tone können im gequollenen Zustand eine sehr hohe Oberfläche und Austauschkapazität besitzen. Unter Bedingungen, die einer Hydrolyse entgegenstehen, (d.h. bei niedrigem pH -Wert) zeigen zwei- und dreiwertige Übergangs- und Schwermetalle eine typische unspezifische Bindung durch Ionenaustausch. Unter diesen Bedingungen unterliegen Schwermetalle bei der Sorption starken Konkurrenzeffekten durch die unspezifisch gebundenen Alkali- und Erdalkalitionen.

Neben Ionenaustausch scheint es bei Metallionen wie Co^{++} und Zn^{++} auch zur spezifischen Sorption, d.h. Anlagerung unter Ausbildung kovalenter Bindungen mit der Tonoberfläche zu kommen: mit steigendem pH-Wert liegen sie zunehmend als Metallhydroxide vor und reagieren mit den silikatischen Hydroxylgruppen der Tone unter Bildung von Si-O-Me-Bindungen und unter Abgabe von H_2O (hydrolytische Sorption).

Anders als die Schichtsilikate binden die Oxide und Hydroxide des Siliziums, Aluminiums und Eisens die Schwermetalle spezifisch durch direkte koordinative Bindungen an die Sauerstoffatome der Feststoffoberflächen, ein typisches Beispiel für *Chemisorption* (Kap. 4.1.9). Dabei hat das Siliziumoxid die geringste Neigung, die Metalle chemisch zu sorbieren.

Ein "Chemisorptions-Ausfällungskontinuum" beschreiben McBRIDE (1986) und BRÜMMER et al. (1983) für Zn^{++} , Mn^{++} und Cd^{++} $CaCO_3$; bei niedrigen Metallkonzentrationen ist die Sorption vor allem von der Oberflächengröße des Karbonats abhängig. Die Gleichgewichtskonzentration des Metalls in der wässrigen Lösung liegt noch niedriger, als es der Löslichkeit des Metallkarbonates entsprechen würde. Bei hohen Konzentrationen der feststoffgebundenen Metalle wird die Karbonatoberfläche vollständig überzogen, wenn die Löslichkeit des Metallkarbonats in der Lösung erreicht wird.

Bei höheren pH-Werten stehen bei den mehrwertigen Schwermetallionen Ausfällungsreaktionen in Form von schwerlöslichen Hydroxiden und Karbonaten (FÖRSTNER 1987) im Vordergrund. Allerdings ist bei extrem basischen Bedingungen auch teilweise mit Mobilisierungerscheinungen durch Bildung von Hydroxokomplexen zu rechnen.

In der Regel zeigen durch Oberflächenkomplexierung chemisch sorbierte Schwermetalle höhere Bindungsfestigkeiten und gelegentlich einen gewissen Anteil "nicht reversibel" gebundener Sorbentmolekeln. Allerdings sind auch diese Bindungen meistens leicht sauer hydrolytisch spaltbar. Der Anschein der "Irreversibilität" erweist sich zumeist als ein rein kinetisches Phänomen, mit der Ursache einer schnellen Sorption, aber im Vergleich dazu sehr viel langsameren Desorption.

Neben der Chemisorption finden aber auch weitergehende Bindungsprozesse statt, die eine irreversible Sorption erklären können. Sorptive Wechselwirkungen zwischen den Schadstoffen und dem Substrat stellen oft den ersten Schritt für weitergehende Reaktionen zur Bindung der Metalle dar. Beispielsweise wird Cadmium durch Calciumcarbonat zunächst an der Oberfläche sorbiert, ohne daß es zu Ausfällungen kommt. Dann wird es in die Struktur des Feststoffes eingebaut und bildet mit diesem eine feste Lösung. Ähnliches wird bei der Sorption von Metallen durch Dreischichtminerale und Eisenoxide beobachtet (GERTH 1985; GERTH & al. 1993), wobei durch Diffusion in Mikroporen und anschließenden Einbau in strukturelle Defekte des Mineralkörpers irreversible Bindungen entstehen. Metalle, die einen Ionenradius ähnlich den Gitteratomen der Feststoffe, an denen sie sorbiert sind, haben, können durch langsame Diffusion in das Kristallgitter eindringen und dort Gitterplätze besetzen (isomorphe Substitution). Die Mobilisierbarkeit wird nun von der Löslichkeit des Minerals bestimmt, die als stoffspezifische Konstante nicht von der Menge des so eingebundenen Schwermetalls abhängt (FÖRSTNER 1987).

1.3.3 Hierarchie der Einzelziele

Zwischen den abgeleiteten Einzelzielen bestehen z.T. ausgesprochene Zielkonflikte. So ist ein effizienter biochemischer Abbau in der Regel unter Sauerstoff-

zutritt in einer gut wasser- bzw. gaswegsamen Matrix zu erwarten. Dies verträgt sich jedoch nicht mit der Forderung nach einer möglichst hohen hydraulischen Wirksamkeit der Barriere. Weiterhin treten schwer lösliche Schwermetallphasen häufig im stark anaeroben Bereich (unter Sulfidbildung) auf; hier sind jedoch nur wenige hoch oxidierte organische Verbindungen gut abbaubar.

Auch innerhalb eines abgeleiteten Zieles ergeben sich stoffspezifisch widersprüchliche Anforderungen. So ist für die meisten kationisch vorliegenden Schwermetalle ein schwach basisches Milieu am günstigsten für eine möglichst hohe Schadstoffrückhaltung. Allerdings sind die besonders problematischen Anionen einiger Elemente, wie z.B. das Arsenat oder das Chromat, unter diesen Bedingungen besonders mobil.

Die geologische Barriere kann also nicht alle Anforderungen gleichermaßen erfüllen, und ein Schadstoffrückhaltevermögen ohne Benennung spezifischer zurückzuhaltender Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen ist eine nicht einlösbare Anforderung. Daher sollte zum einen eine Rangfolge in den Anforderungen aufgestellt werden und zum anderen müssen Einschränkungen vorgenommen werden.

Besonders hohe Priorität hat die *hydraulische Wirksamkeit* der geologischen Barriere. Eine geringe Durchlässigkeit und kleine oder fehlende hydraulische Gradienten garantieren, daß sich die Transporte auf die wesentlich langsamer ablaufenden Schadstoffverlagerungen durch diffusive Prozesse beschränken.

Ebenfalls hohe Priorität haben alle Stoffeigenschaften des Untergrundes, die die effektive *Diffusivität* wesentlich herabsetzen. Dies ist der Fall bei Materialien mit geringer Porosität, sowie einem Kornaufbau, welches dem Ideal einer Fullerkurve nahe kommt und der damit verbundenen hohen Impedanz (siehe Abschnitt 5.4.1.12). Entsprechend wichtig sind bei vergleichenden Standortbewertungen die Erhebung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe von nicht retardierten (d. h. im Transport behinderten Tracern (tritiertes Wasser, Chlorid, Bromid, mit Einschränkungen Lithium).

Die Schadstoffretardation durch ein hohes *Adsorptionsvermögen* stellt eine wichtige zusätzliche Sicherheit dar. Sie kann aber die beiden erstgenannten Anforderungen nicht ersetzen; die meisten Sorptionserscheinungen stellen Gleichgewichtsreaktionen dar, und nachdem sich stationäre Zustände eingestellt haben, migrieren die Schadstoffe unretardiert. Eine möglichst hohe Retardation kann den Schadstoffdurchbruch allerdings zeitlich sehr weit hinauszögern.

Wie oben dargestellt, ist die Schadstoffretardation immer stoff- bzw. stoffgruppenspezifisch zu betrachten. Außerdem zeigten bereits die o. a. stark vereinfachten Darstellungen zur Sorption, daß die Verhältnisse komplex und z.T. schwer zu interpretieren sind. Daraus ergibt sich die Frage, welche Verallgemeinerungen oder Vereinfachungen möglich oder erforderlich und zulässig sind, um die Erkenntnisse zum Adsorptionsvermögen und das Schadstoffrückhaltepotential im Rahmen einer TA operationabel zu machen und als Kriterium zur Bewertung des Deponieuntergrundes benutzen zu können.

Welche Schadstoffe in welchen Konzentrationen sind erstrangig von Bedeutung? Gibt es "Modellschadstoffe"? Modell wofür? Die für die organischen Schadstoffe stehenden Modellsubstanzen sollen einen möglichst großen Wasserlöslichkeitsbereich abdecken, nicht leicht biochemisch oder chemisch abbaubar sein und sie sollten typisch für das Emissionsspektrum der spezifischen Deponie sein.

Bei den *anorganischen Schadstoffen* bietet sich eine Parameterliste mit den Schwermetallkationen von Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Hg an. Bei den anionischen Spezies sind Arsenat und Chromat von besonderem Interesse.

Welche Substrateigenschaften sind vorrangig von Bedeutung für die Schadstoffretardation? Von den zahlreichen Einflußfaktoren für die Schadstoffsorption ragen einige als "Meisterfaktoren" besonders heraus. Dies betrifft das organische Material des Bodens als Hauptsorbens für organische Schadstoffe und die Kationenaustauschkapazität als maßgebliche Größe für die Sorption kationischer organischer und anorganischer Sorbate. Der Karbonat- oder Kalkgehalt ist maßgeblich für Schwermetalle mit Neigung zu karbonatischen Bindungen wie Cadmium und Zink und darüber hinaus wesentlich als pH-Puffer für die Einstellung eines neutralen bis schwach basischen Milieus.

Das vierte Ziel, die Wirksamkeit der Barriere als *Schadstoffsinke*, wäre äußerst erstrebenswert, ist jedoch in den meisten Fällen nicht gegeben. Zwar kommt es bei Schwermetallen z.B. im Zuge der Neubildung schwerlöslicher Mineralphasen oder bei isomorphen Ersatz anderer Kationen im Kristallgitter von Tonmineralen zu weitgehend "irreversiblen" Bindungen. Diese Prozesse laufen aber meist nur sehr langsam ab, dagegen überwiegen die Gleichgewichtsreaktionen. Auch bei einigen *organischen Schadstoffen* lassen sich "irreversible" Anteile der Sorption feststellen. Bei zahlreichen unpolaren lipophilen Schadstoffen kann man auch einen resistierenden Anteil der Sorption - überwiegend als Einbindung in die Huminstoffmatrix - feststellen. Aber in der Mehrzahl der untersuchten Fälle ergeben sich Sorptions/Desorptionsgleichgewichte.

Schon seit Ende der sechziger Jahren wurde versucht, das Konzept der Reaktordeponie mit dem Deponieuntergrund als erweiterten *biogeochemischen Reaktor* für die Abfallbehandlung einzusetzen und so die beobachteten biologischen Abbauprozesse und mechanischen sowie geochemischen Immobilisierungserscheinungen (z.B. die Sulfidfällung bei Schwermetallen) nutzen zu können. Für eine Prognose und Optimierung des Abbaus bzw. der Immobilisierung im Untergrund müßten allerdings die Milieubedingungen wie z. B. pH, Redoxpotential, Nährstoffangebot sowie die Mikroorganismenpopulation gut erfaßbar und vor allem auch regelbar sein. Die Milieubedingungen ergeben sich jedoch erst in der Rückkoppelung auf Grund der Abbauprozesse. Steuernde Eingriffe - etwa wie bei einer Kläranlage - sind im Deponieuntergrund nicht möglich. Dementsprechend unsicher ist im Einzelfall sowohl der qualitative (Metabolitenbildung) als auch der quantitative Abbauerfolg. Diese Konzeption hat in der Vergangenheit - wie zahlreiche Grundwasserschäden durch Altdeponien zeigen - nicht zum Erfolg geführt und ist als Beurteilungskriterium für die geologische Barriere auch nicht handhabbar.

1.3.4 Ausblick

Die in den Technischen Anleitungen zum Abfallgesetz festgelegten Anforderungen nach einem hohen Adsorptionsvermögen und Schadstoffrückhaltepotential wurden aus den Ergebnissen zahlloser Einzeluntersuchungen abgeleitet. Diese Parameter müssen jedoch, wie oben deutlich wurde, anders als z. B. die Untersuchung der Durchlässigkeit noch inhaltlich ausgefüllt werden und durch Einschränkungen und Konventionen operationabel gemacht werden. D.h., es wird erforderlich werden, für diesen speziellen Zweck Untersuchungsanordnungen zu definieren und zu normieren.

Denkbar ist, daß das Adsorptionsvermögen von Böden, Tonen und Tongesteinen, die für eine geologische Deponiebarriere geeignet sein sollen, rein operationell zu definieren und bestimmte Sorbate als Modellsubstanzen vorzugeben. (Beispiel: "Adsorptionsvermögen einer organischen Substanz ist der bei Wasserlöslichkeit, aber höchstens bei 5 mg/l, gemessene Sorptionskoeffizient im OECD-Test 106").

1.3.5 Literatur

BAILEY, G.W., WHITE, J.L. (1970): Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil.- *Residue Rev.* 32, 30-92

BLAKEY, N.C. (1984): Behaviour of arsenical wastes co-disposed with domestic solid wastes.- *J. Water Pollut. Control Fed.* 56, 69-75,

BRÜMMER, G., TILLER, K.G., HERMS, U., CLAYTON, P.M. (1983): Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils.- *Geoderma* 31, 337-354

CALMANO, W.(1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen.-Chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen.- 237 S. TÜV Rheinland,

DEHNAD, F., FÖRSTNER, U. (1988): Einfluß ausgewählter organischer Komplexbildner auf die Sorption von Schwermetallen an Gewässersedimente.- *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 2

DELAUNE, R.D., HAMBRICK, G.A., PATRICK, W.H.jr. (1980): Degradation of hydrocarbons in oxidized and reduced sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 11, 103-106

FÖRSTNER, U. (1986): Chemical forms and environmental effects of critical elements in solid-waste materials - combustion residues. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E.; Sadler, P.J. (Hrsg.); *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes.* Dahlem-Konferenzen, S. 465- 491. Berlin, Heidelberg,

FÖRSTNER, U. (1987): Demobilisierung von Schwermetallen in Schlämmen und festen Abfallstoffen.- In: Kumpf, Maas, Straub (Hrsg.): *Handbuch der Müll- und Abfallbeseitigung*, Lfg. 5/87 (4515), 1-20

- FÖRSTNER, U. (1988): Geochemische Vorgänge in Abfalldeponien. Die Geowissenschaften 6, 302-306
- FÖRSTNER, U.; KERSTEN, M.; WIENBERG, R. (1989): Geochemical processes in landfills. In: BACCINI, P. (Hrsg.): The Landfill - Reactor and Final Storage. Lecture Notes in Earth Sciences 20, 39-81. Berlin, Heidelberg,
- FÖRSTNER, U. (1989): Contaminated Sediments. Berlin, Heidelberg
- GAPON, J.N. (1947): Specific surface area of soil humus.- Kolloid Z. 9, 329-334
- GERTH, J. (1985): Untersuchungen zur Adsorption von Ni, Zn und Cd durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponten.- Diss. Univ. Kiel, 267 S.
- GERTH, J., BRÜMMER, G.W., TILLER, K.G. (1993): Retention of Ni, Zn and Cd by Si-associated Goethite.- Z. Pflanzenerähr. Bodenk. 156, 123-129
- GOETZ, D.; WIENBERG, R. (1982): Biologische Steuerung des Abbaus von Müllsickerwasser.- Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 33, 137-148,
- HASSETT, J.J. & al. (1981): Sorption of a-Naphthol: Implications concerning the limits of hydrophobic sorption.- Soil Sci. Soc. Amer., J. 45, 38-42
- HEALY, T.W., JAMES, R.O., COOPER, R. (1968): The adsorption of aqueous Co(II) at the silica-water interfaces.- Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser. 79, 62-73
- HELLMANN, H. (1983): Korngrößenverteilung und organische Spurenstoffein Gewässersedimenten und Böden.- Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 286-289
- HERMS, U.; BRÜMMER, G. (1978): Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH- Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand. Mitt. Deutsche Bodenkdl. Ges. 27, 23-43
- HUTZINGER, O., VEERKAMP, W. (1981): Xenobiotic chemicals with pollution potential.- In: Leisinger, T., Hütter, R., Cook, A.M., Nüesch, J. (eds.): Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds, 3-45, Academic Press, London
- JENNE, E.A. (1968): Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides.- Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser. 73, 337-387
- KARICKHOFF, S.M. & BROWN, D.S. (1978): Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments.- J. Environ. Qual. 7, 246-252
- KÄSTNER, M., MAHRO, B., WIENBERG, R. (1993): Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe.- Economica-Verlag Bonn, 180 S.
- MARSHALL, C.E. (1964): The physical chemistry and mineralogy of soils, Vol I: Soil materials.- Wiley, New York, London, Sidney
- MCBRIDE, M.B. (1986): Processes of heavy and transitional metal sorption by soil minerals.- Workshop "Interactions at soil colloid - soil solute interface", 24.-29. Aug 1986; Gent, Belgien, 59 S.

- PEIFFER, S. (1989): Biogeochemische Regulation der Spurenmetalllöslichkeit während der anaeroben Zersetzung fester kommunaler Abfälle. Dissertation Universität Bayreuth, 197 S.
- PIERCE, R.H.jr., OLNEY, C.E., FELBECK, G.T.jr. (1974): pp'DDT adsorption to suspended particular matter in sea water.- *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1061-1073
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U.(1984): *Metals in the Hydrocycle*. Berlin Heidelberg
- SHIN, Y.O., CHODAN, J.J., WOLCOTT, A.R. (1970): Adsorption of DDT by soils, soil fractions and biological methods.- *J. Agric. Food Chem.* 18, 1129-1133
- SLATER, J.H.: The role of microbial communities in the natural environment.- In: CHATER, K.W.A., SOMERVILLE, H.J. (eds.) (1978): *The oil industry and microbial ecosystems*, 137-153, Heyden & Son, London
- STUMM, W. (1987): *Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. New York
- WERSHAW, R.L., BURCAR, P.J., GOLDBERG, M.C. (1969): Interactions of pesticides with natural organic material.- *Environ. Sci. Technol.* 3, 271-278
- WIENBERG, R., HEINZE, E. FÖRSTNER, U. (1985): Experiments on specific retardation of some organic contaminants by slurry trench materials.- In: ASSINK, J.W., VAN DEN BRINK, J.W. (Hrsg.): *Contaminated soil*. Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 849-857
- WIENBERG, R.: Bewertung der Altlasten aus der Sicht der Sorption und Mobilität von organischen Schadstoffen im Boden.- In: FRANZIUS, V., STEGMANN, R. & WOLF, K. (Hrsg.) (1988): *Handbuch Altlastensanierung*, Teil 4.1.4.2, 15 S.
- WIENBERG, R., FÖRSTNER, U.: Chemische Umwandlungsprozesse in Altlasten/Mobilisierung von Schadstoffen.- In: FRANZIUS, V., STEGMANN, R., WOLF, K. (Hrsg.) (1990): *Handbuch Altlastensanierung*, Teil 1.2.1., 20 S.
- WIENBERG, R. (1990): Zum Einfluß organischer Schadstoffe auf Deponietone.- Teil 1: Unspezifische Interaktionen.- *Abfallwirtschaftsjournal* 2 (4), 222-230 (1990); Teil 2: Spezifische Interaktionen.- *Abfallwirtschaftsjournal* 2 (6), 393-403
- WÜSTENHAGEN, K., BAERMANN, A., BRUNS, J., BUSSE, R., GEYH, M.A., SCHNEIDER, W., WIENBERG, R. (1990): Glazial geprägter Glimmerton als Schadstoffbarriere im Elbetal des Hamburger Raumes. *Geol. Jahrbuch*, Reihe C (55), Hannover, 162 S.