

## TRANSPORT UND FESTLEGUNG VON SCHWERMETALLEN IN TONIGEN DEPONENTEBASISABDICHTUNGEN

JEAN-FRANK WAGNER

KARLSRUHE

### Kurzfassung

Die Bewegung verschiedener Schwermetalle aus Deponien in natürliche, tonige Wirtsgesteine (geologische Barriere) sowie künstliche mineralische Basisabdichtungen wurde in Labor- und Geländeuntersuchungen studiert. Einzelne Transport- und Sorptionsprozesse sowie deren Ermittlung in Laborversuchen werden vorgestellt. Desweiteren werden die unterschiedlichen Bindungsformen der zurückgehaltenen Schwermetalle aufgezeigt. Aus Schwermetallmessungen unterhalb bestehender Deponien wird eine Rekonstruktion der abgelaufenen Verlagerungs- und Festlegungsprozesse versucht.

### 1. Einleitung

Die Deponierung verschiedener Reststoffe wird auch trotz wachsenden Bemühens der Abfallverminderung bzw. der vermehrten Wiederverwertung unumgänglich bleiben. Bei der Auswahl eines Deponiestandortes bzw. bei der Abschätzung des Gefährdungspotentials von Altlasten bedarf es einer genauen Kenntnis der Transport- und Festlegungsmechanismen der Schadstoffe im Untergrund. Die Transportmechanismen sind einerseits der Stofftransport mit der flüssigen Phase als Folge eines hydraulischen Gradienten (Konvektion), andererseits der Stofftransport als Folge eines Konzentrationsgradienten (Diffusion). Beide Transportmechanismen werden von chemisch-physikalischen Rückhalteprozessen überlagert. Zur Beschreibung der Bewegung von Schadstoffen in feinporösen Medien bzw. tonigen Abdichtungen bedarf es Transportmodelle, welche eine exakte Vorhersage der Schadstoffmigrationsrate erlauben. Ein sehr einfaches Modell läßt sich mit der advektiv-dispersiven Transportgleichung (1) beschreiben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (D/R) (\partial^2 c / \partial x^2) - (v_a/R) (\partial c / \partial x) \quad (1)$$

wobei  $c$  = Stoffkonzentration in der flüssigen Phase,  $t$  = Zeit,  $D$  = Diffusions-Dispersionskoeffizient,  $R$  = Retardationsfaktor,  $x$  = Transportweg und  $v_a$  = Abstandsgeschwindigkeit.

Anschrift des Verfassers: Dr. Jean-Frank Wagner, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität (TH) Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe, B.R.Deutschland

Vereinfacht ausgedrückt besagt diese Gleichung lediglich in welcher Zeit  $t$  ein Schadstoff mit einer bestimmten Konzentration  $c$  in eine Tiefe  $x$  verlagert wird. Die Transportvorgänge lassen sich sowohl mit Hilfe von Labor- als auch Geländeuntersuchungen ermitteln (Wagner 1988):

- \* Die Ermittlung der einzelnen Gleichungsglieder ist entweder in relativ einfach durchzuführenden Laborversuchen (z.B. Retardationsfaktor  $R$  in Batch- bzw. Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  in Durchlässigkeitsversuchen) oder durch Einsetzen von Literaturdaten möglich.
- \* Bei der direkten Messung des Schadstofftransportes bedarf es bereits komplizierterer Versuchsaapparaturen (Diffusions- bzw. Perkolationszellen). Die Übertragbarkeit vom Labormaßstab (kleine Probenkörper, kurze Versuchszeiten) auf natürliche Verhältnisse ist schwierig.
- \* Zur Überprüfung der Laborresultate können Geländeuntersuchungen (in situ-Messungen) unterhalb bestehender Deponien durchgeführt werden, aus denen man die Migrationsabläufe nachträglich rekonstruieren kann.

Alle drei Methoden werden in der Folge an Hand von Beispielen beschrieben und miteinander verglichen.

Eine Aussage über die Eignung eines Laborversuches zur Vorhersage der Schadstoffausbreitung ist nicht nur bei der Auswahl neuer Deponiestandorte von Wichtigkeit. Vor allem beim Abschätzen der Gefährdung, welche von Altstandorten und Altablagerungen ausgeht, bedarf es geeigneter Labormethoden. Diese sollten zu einer verlässlichen Aussage darüber führen, welche Altlast auf einem "natürlich dichten" Untergrund vorliegt und somit nicht sanierungsbedürftig ist bzw. welche Altlast einer unmittelbaren Sanierung zu unterwerfen ist.

Da Schwermetallabfälle häufig als Monodeponien abgelagert werden, und durch deren "Homogenität" wohl am ehesten der Nachweis für eine Nichtgefährdung der Umwelt zu erbringen ist, wurde hier das Migrationsverhalten verschiedener Schwermetalle studiert. Große Schwermetallmengen fallen vor allem in Form von Schwermetallstäuben und -schlamm in der metallverarbeitenden Industrie an. Die Bewegung der Schwermetalle aus solchen Deponien in natürliche, tonige Wirtsgesteine sowie in künstliche mineralische Basisabdichtungen wurde in verschiedenen Forschungsvorhaben an Hand von Labor- und Geländeuntersuchungen verfolgt. Ziel dieser Untersuchungen war es die Verlagerungsgeschwindigkeit und das Ausmaß der Schwermetallfestlegung in tonigen Abdichtungen zu quantifizieren. Die anschließende Gegenüberstellung von Labor- und Geländedaten soll eine Aussage über die Anwendung der verschiedenen Laborversuche als Eignungstest liefern.

## 2. Transportverhalten

### 2.1. Schwermetalltransport in Tonen

Der Schwermetalltransport in einem Ton unterscheidet sich nicht wesentlich vom Stofftransport in gut durchlässigen Transportmedien wie Sande und Kiese. Die wichtigsten Unterschiede sind die viel geringere Transportgeschwindigkeit und die viel größere Sorption. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der einzelnen Transportprozesse in einem porösen Medium. Zu einem Zeitpunkt  $t=0$  wird beispielsweise auf eine Tonsäule eine Schwermetalllösung mit der Konzentrationsverteilung  $A_1$  aufgebracht. Infolge des konvektiven Stofftransportes hat zum Zeitpunkt  $t_1$  eine Verlagerung der Konzentrationsfront ohne Veränderung der Umrisse der Konzentrationsverteilung um eine Strecke  $x_1$  stattgefunden. Durch die Vorgänge der Dispersion und der Diffusion, welche bei Tonen überwiegt, erhält die Konzentrationsverteilung eine Glockenform. Es ändert sich nur die Form, nicht aber der Inhalt der Fläche  $A_1$  d.h. die Maximalkonzentration nimmt ab, die Gesamtkonzentration bleibt gleich ( $A_1 = A_2$ ). Durch reversible Sorptionsprozesse werden die Schadstoffe kurze Zeit festgehalten und anschließend wieder freigesetzt. Dadurch verlagert sich die Konzentrationsfront zum Zeitpunkt  $t_1$  nur um eine Strecke  $x_2 < x_1$  ( $A_1 = A_2 = A_3$ ). Durch irreversible Sorptions- bzw. Abbauprozesse (bei organischen Schadstoffen) nimmt die Konzentration mit zunehmender Strecke  $x$  immer mehr ab ( $A_4 < A_3$ ). Somit kommt es durch die Effekte der hydrodynamischen Dispersion, der Diffusion sowie der unterschiedlichen Sorptionsprozesse mit der Tiefe zu einer Konzentrationsabnahme der Schwermetalle.

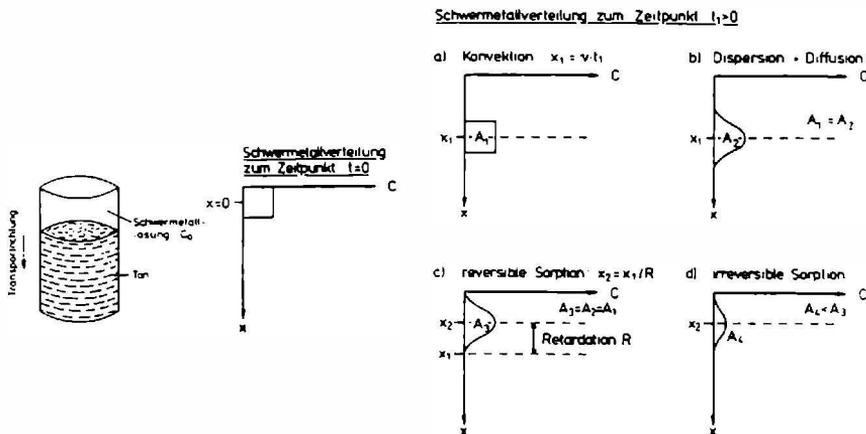


Abb. 1: Schematische Darstellung der Transportvorgänge in einer Tonsäule.

Bei der Ablagerung von schwermetallhaltigen Reststoffen sollte das abzulagernde Volumen bzw. die Dicke der Basisabdichtung so festgelegt werden, daß die Konzentration der Schwermetalle beim Wiedereintritt in die "Biosphäre", z.B. nach Verlassen der Tondichtung bzw. beim Eintritt ins Grundwasser, durch die oben beschriebenen Prozesse auf eine gesundheitsunschädliche Konzentration abgeklungen ist. Praktisch dürfte dies zumindest größenordnungsmäßig abschätzbar sein.

## 2.2. Ermittlung der Transportprozesse in Laborversuchen

Säulenversuche werden die wesentlichen Laboruntersuchungen zur Ermittlung des Transportverhaltens sein. Säulenversuche dienen zur Ermittlung des Schwermetalltransportes einschließlich der Sorption in einer ungestörten Tonprobe. Hierbei ist zu unterscheiden ob der Stofftransport ohne oder mit Druckgradient erfolgt. Die Wahl der Versuchsanordnung (Diffusions- oder Perkolationsversuch) hängt einerseits von der Durchlässigkeit des tonigen Untergrundes, andererseits von dem an der Deponie zu erwartenden hydraulischen Gradienten ab.

Abb. 2 zeigt wann für ein Schwermetall (Pb) ein rein konvektiver, rein diffusiver bzw. konvektiv-dispersiver Transport in Abhängigkeit des Durchlässigkeitsbeiwertes  $k_f$  zu erwarten ist. Bei Annahme eines realistischen Druckgradienten  $i = 1,5$  ist für Tone mit einem  $k_f$ -Wert etwa kleiner  $5 \cdot 10^{-11}$  m/s die Diffusion der dominierende Transportmechanismus. In diesem Fall ist die Durchführung eines Diffusionsversuches anzuraten. Bei etwas besser durchlässigen Tongesteinen ist die Durchführung von Perkolationsversuchen zulässig. Allerdings sollten keine all zu hohen Druckgradienten angewendet werden da ansonsten nicht nur die Diffusion vernachlässigt wird, sondern ebenfalls viel zu geringe Kontaktzeiten, und somit ein viel zu geringes Sorptionsvermögen vorliegen (s. Abb.2  $i = 100$ ).

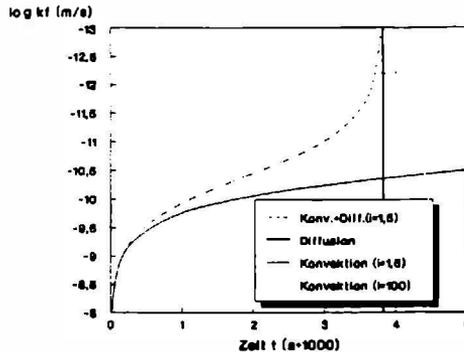


Abb. 2: Migrationszeitzeit (für  $C/C_0 = 0,5$ ) als Funktion von Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  für den konvektiven und diffusiven Transport von Blei in Ton (effektiver Diffusionskoeffizient  $D = 9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s; Porosität  $n = 0,5$ ; Weglänge  $l = 1,0$  m).

### 2.2.1. Diffusion

Die Stoffdiffusion in einem porösen Medium wird durch einen effektiven Diffusionskoeffizient  $D$  ausgedrückt, welcher mit dem Diffusionskoeffizienten in freier Lösung  $D_0$  in folgender Beziehung steht:

$$D = \tau D_0 \quad (2)$$

wobei der Tortuositätsfaktor  $\tau$  eine geometrische Eigenschaft des porösen Mediums darstellt und unabhängig vom untersuchten Stoff ist.  $\tau$  beschreibt die Behinderung der Diffusion durch die verschiedenartige Form und Größe der Diffusionswege im Porensystem. Quigley et al. 1987 beschreiben, daß der komplexe Tortuositätsfaktor noch von weiteren Parametern wie adsorbierte diffuse Wasserschicht, elektrostatische Wechselwirkung und volumetrischer Wassergehalt abhängig ist.

Bei Tonen kann der Tortuositätsfaktor z.B. in einem Diffusionsversuch mit einem nicht sorbierten Tracer ( $Cl^-$ ) bestimmt werden. Eigene Versuche ergaben je nach Versuchsbedingungen  $\tau$ -Werte zwischen 0,06 und 0,2. Hierauf ist auch die Variationsbreite der Retardationsfaktoren für den Diffusionsversuch in Tabelle 1 zurückzuführen.

### 2.2.2. Konvektion

Zur Berechnung des rein konvektiven Schwermetalltransportes ist es erforderlich den Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  in Durchlässigkeitsversuchen möglichst genau zu ermitteln.

Bei der Bestimmung der Durchlässigkeit von Tongesteinen gilt es erstens das Problem der Randgängigkeit bei hohen Drücken zu lösen (spezielle Triaxialzellen bzw. Eingießen von Ton in Kunstharzsäulen). Zweitens ist die Frage ob das Darcy-Gesetz bei Tonen noch Gültigkeit besitzt zu beantworten. Obwohl Darcy (1856) sein Fließgesetz für Sande und Kiese entwickelt hat, wird dieses fast uneingeschränkt ebenfalls für feinkörnige Sedimente angewendet. Bereits sehr früh wurden von verschiedenen Autoren Bedenken bei der Anwendung des Darcy-Gesetzes für Gesteine mit sehr geringen Permeabilitäten und geringen hydraulischen Gradienten angemeldet (s. Literaturzusammenstellung in Wagner & Egloffstein 1990). Eine Gruppe von Autoren postuliert unterhalb eines bestimmten hydraulischen Gradienten einen nichtlinearen Strömungsbereich, eine weitere Gruppe nimmt zusätzlich unterhalb eines Anfangsgradienten einen strömungslosen Bereich an. Bis heute ist das Strömungsverhalten in feinkörnigen Sedimenten noch nicht eindeutig geklärt. Rein theoretisch ist durch die "Diffuse Double Layer"-Theorie ein strömungsloser Bereich denkbar. Die Messung eines strömungslosen Bereiches kann aber auch durch experimentelle Unsicherheiten im Zusammenhang mit Messungen bei sehr geringen hydraulischen Gradienten in sehr gering durchlässigen Sedimenten vorgetäuscht werden.

### 3. Festlegung

Die Festlegungsrate von Schwermetallen an Tonen lässt sich entweder in statischen Schüttelversuchen (Batchversuche) oder in dynamischen Säulenversuchen (Diffusions- und Perkolationsversuche) bestimmen (eine weiterführende Beschreibung findet sich in Wagner 1989a und Wagner & Böhler 1989).

#### 3.1. Batchversuche

Beim Batchversuch (Schüttelversuch) wird eine gemahlene Tonprobe in einer Schwermetalllösung geschüttelt. Dabei wird das maximale Sorptionsvermögen dieser Tonprobe gegenüber einem bestimmten Schwermetall ermittelt. Die Berechnung der Sorptionskapazität, welche anschließend in die Transportgleichung eingeht, erfolgt aus Adsorptionsisothermen (Abb.3).

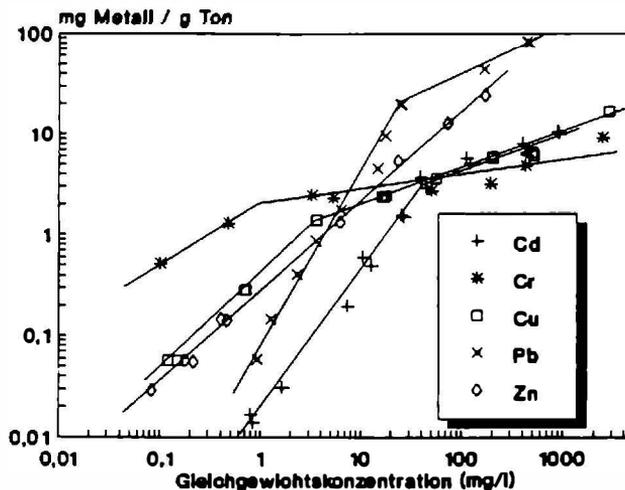


Abb. 3: Adsorptionsisothermen für einen illitisch-kaolinitischen Ton (Ton/Lösung = 1/50; Schüttelzeit 4 Tage).

Die Vorteile des Batchversuches sind der sehr einfache Versuchsaufbau, sehr kurze Versuchszeiten (Stunden bis Tage), sehr geringe Probenmengen, sowie die Möglichkeit der Verwendung von gestörtem Probenmaterial. Dieser zwar sehr einfache Versuch ist aber mit einer Anzahl von nicht zu vernachlässigenden Nachteilen versehen. So ist die ermittelte Sorptionskapazität von zahlreichen Versuchsparametern abhängig (z.B. pH, Eh, Salzgehalt, Ton/Lösungsverhältnis etc., s. Czurda & Wagner 1988). Eine unterschiedliche Kontakt- bzw. Schüttelzeit kann ebenfalls zu unterschiedlichen Sorptionskapazitäten führen, da mit zunehmender Schüttelzeit zu einem sehr rasch ablaufenden Sorptionsprozeß vermutlich ein sehr langsam ablaufender zweiter Sorptionsprozeß hinzukommt. Das Auftreten von zwei unterschiedlich steil ansteigenden Adsorptionsisothermenäste (Abb.3) scheint dies ebenfalls zu belegen. Ein weiterer nicht definierter Versuchsparameter ist die Herstellung der Schüttellösung (Wagner & Czurda 1987). Hierbei hat man die Wahl zwischen Schwermetalllösungen angesetzt mit destilliertem Wasser, Deponiesickerwasser oder Porenwasser des zu durchströmenden Untergrundes. Abgesehen von diesen Schwierigkeiten ist die in den Batchversuchen ermittelte Sorptionskapazität generell wesentlich höher als in Säulenversuchen. Ein Grund liegt wohl darin, daß im Batchversuch die Tonkomponenten als Einzelpartikel vorliegen und somit besser zugänglich sind bzw. der natürliche Gesteinsverband keine Berücksichtigung findet.

### 3.2. Diffusionsversuche

Der Diffusionsversuch spiegelt die Verlagerung von Schwermetallen in Tonen infolge eines Konzentrationsgradienten, also ohne Druckgradient, wieder. Der diffusive Stofftransport erfolgt lediglich aufgrund des Konzentrationsgefälles zwischen der Schadstofflösung in einer aktiven Kammer und der unkontaminierten Lösung in einer inaktiven Kammer. Da Diffusionsprozesse in Tonen von Sorptionsvorgängen begleitet werden, wird die auftretende Diffusion in Form von effektiven Diffusionskoeffizienten ausgedrückt. Durch den Vergleich des effektiven Diffusionskoeffizienten mit dem Diffusionskoeffizienten in freier Lösung läßt sich die Sorptionskapazität bestimmen. Zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten werden zwei Versuchsarten eingesetzt (s. Versuchsanordnungen in Wagner & Egloffstein 1990):

- a) die Diffusion im stationären Zustand, bei welcher die Ausgangskonzentration der aktiven Kammer durch ständige Erneuerung der Lösung konstant gehalten wird.
- b) die Diffusion im instationären Zustand, bei welcher die Konzentration der Schadstofflösung in der aktiven Kammer mit der Zeit abnimmt.

Bei geringen bzw. fehlenden Druckgradienten, wie sie häufig in Deponien vorliegen (siehe Kapitel 2.2), stellt der Diffusionsversuch einen äußerst naturgetreuen Versuch dar. Der Nachteil dieses Versuchs ist die äußerst lange Versuchszeit. Diese beträgt vor allem bei für Deponien günstigen Verhältnissen, d.h. Tone mit hoher Sorptionskapazität, mehrere Monate.

### 3.3. Perkolationsversuche

Der Perkolationsversuch (Durchströmungs- bzw. Austauschsäulenversuch) dient der Ermittlung des konvektiven und diffusiven Stofftransportes einschließlich der Sorption in einer ungestörten Tonprobe unter Aufbringung eines hydraulischen Gradienten. Im Perkolationsversuch kommt also zusätzlich zu den Diffusions- und Sorptionsprozessen noch der Schwermetalltransport mit dem Trägermittel Wasser hinzu. Setzt man die aus den Durchlässigkeitsversuchen bestimmte mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Wassers in Verhältnis zur Transportgeschwindigkeit des Schwermetalles, so erhält man einen Retardationsfaktor, welcher das Sorptionsvermögen des Tones wiedergibt. Den Retardationsfaktor kann man in einem Perkolationsversuch direkt aus den Durchbruchkurven eines Tracers (z.B.  $\text{Cl}^-$ ) und des entsprechenden Schwermetalles ablesen (s. Beispiel in Abb.4).

Im Vergleich zum Diffusionsversuch liegen beim Perkolationsversuch relativ kurze Versuchszeiten vor. Durch Aufbringen hoher Druckgradienten (mindestens  $i > 10$ ) reichen meist einige Wochen Versuchsdauer aus. Dieser Versuch ist nur dann als naturgetreuer Versuch zu bezeichnen, wenn bei Deponien ebenfalls mit hohen Druckgradienten bzw. hohen  $k_f$ -Werten zu rechnen ist, d.h. wenn die Diffusion zu vernachlässigen ist. Ist unter natürlichen Bedingungen die Diffusion der Haupttransportmechanismus, so wird der Perkolationsversuch möglicherweise viel zu geringe Sorptionskapazitäten bzw. einen viel zu schnellen Schwermetalltransport vortäuschen.

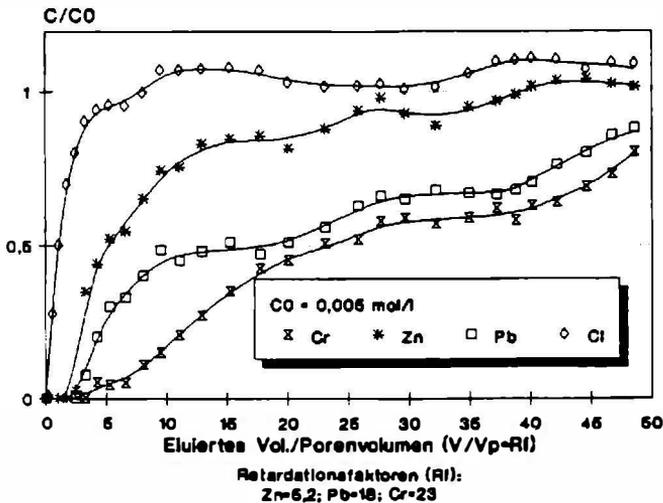


Abb. 4: Durchbruchkurven für Chrom, Blei und Zink in einem illitisch-kaolinitischen Ton ( $k_f = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$ ;  $i = 21$ ).

### 3.4. Gegenüberstellung der einzelnen Versuchsanordnungen

#### 3.4.1. Retardationsfaktoren

Wie Tabelle 1 zeigt, sind die Retardationsfaktoren, ermittelt aus den verschiedenen Versuchsanordnungen, für einen illitisch-kaolinitischer Ton etwa um das Hundertfache größer in den Batch- als in den Säulenversuchen. Chrom bildet eine Ausnahme und zeigt, daß in bestimmten Fällen ein ähnliches Ergebnis bei allen drei Versuchsanordnungen herauskommen kann (s. auch Wagner 1989b). Bei karbonatischen Tonen und hohen Schwermetallkonzentrationen können die R-werte aus Batchversuchen sogar um mehr als das Tausendfache über denen aus Säulenversuchen liegen.

Tabelle 1: Retardationsfaktoren für einen illitisch-kaolinitischen Ton bei einer Ausgangskonzentration von 0,005 mol/l ( $n=0,25$ ;  $\sigma=1,385$ ).

	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Batch	98	27	161	1720	1010
Diffusion	2-6	35-100	2-6	7,5-22	2,5-7,5
Perkolaton		23		15	5,2

#### 3.4.2. Bindungsformen

Nach Förstner & Müller 1974 ist für die Abschätzung der "Giftigkeit" eines bestimmten Schwermetalls die Kenntnis der Verfügbarkeit viel wichtiger als die Kenntnis der absoluten Schwermetallmenge. Ob ein Schwermetall verfügbar ist oder nicht, hängt in erster Linie von der Bindungsart, in welcher ein Schwermetall im Tongestein festgelegt wird, ab. Aus diesem Grunde wurde durch verschiedene Auslaugungsschritte die Bindungsform und damit die Verfügbarkeit des einzelnen Schwermetalls bestimmt.

Grundsätzlich muß man zwischen zwei Arten der Festlegung bzw. Sorption von Schwermetallen in Tongesteinen unterscheiden:

- a) Adsorption durch Physisorption, Chemisorption und Kationenaustausch
- b) Fällung und Mitfällung

Die Art der Schwermetallfestlegung wurde sowohl bei den Batchproben als auch bei den Tonsäulen der Diffusions- und Perkolationsversuche bestimmt. Hierbei wurden nach Versuchsende die folgenden Extraktionsschritte durchgeführt:

- 1) 1 g Tonmaterial wurde 24 Stunden in 20 ml aqua dest. geschüttelt, um den nicht am Ton festgelegten Schwermetallanteil, d.h. den im Porenraum gelösten Schwermetallgehalt zu ermitteln.

- 2) Die Bestimmung der austauschbaren Kationen erfolgte durch 2-stündiges Schütteln von 1 g Ton in 20 ml 1 M Ammoniumacetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ; pH 7).
- 3) Die karbonatischen Bindungsformen ergaben sich durch ein 12-stündiges Schütteln von 1 g Ton in 100 ml 1 M Natriumacetatlösung ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; pH 5, Einstellung mit Essigsäure).
- 4) Ein weiterer Schritt umfaßte ein 24-stündiges Schütteln von 1 g Ton in 100 ml 0,2 M Oxalsäure ( $(\text{COOH})_2$ ) und 0,2 M Ammoniumoxalat ( $(\text{COONH}_4)_2$ ) bei pH 3. Hierdurch werden vor allem die leicht und mäßig reduzierbaren Phasen (Mn-Oxide, Fe-Oxidhydrate etc.) erfaßt.
- 5) In einem letzten Schritt wurden durch einen Königswasseraufschluß nach DIN 38414 alle relativ schwer verfügbaren Bindungsarten wie z.B. organische Bindungsformen, Sulfide und Bindungen an silikatische Phasen (z.B. Einbau ins Kristallgitter von Tonmineralen) ermittelt.

Die einzelnen Eluotionsschritte gehen im wesentlichen auf die Empfehlungen von Förstner & Calmano 1982 zurück.

Abb. 5 zeigt die unterschiedlichen Bindungsformen der Schwermetalle Cd, Cr, Pb und Zn in einem illitisch-kaolinitischen Ton und einem Mergel. Chrom wird deutlich stärker festgelegt als die anderen Schwermetalle. Es überwiegt beim Ton deutlich die Cr-Festlegung in einer leicht reduzierbaren Form. Beim Mergel tritt eine noch stärkere Bindungsform auf, welche nur mit Königswasser auswaschbar ist. Die leicht austauschbaren Formen (adsorptiv und karbonatisch) treten bei Chrom stark zurück.

Weiters ist festzustellen, daß die Bindungsform an Mergel generell fester ist als an reinen Tonen. Im Perkolationsversuch überwiegt bei den Mergel wie zu erwarten die karbonatische Bindungsform. Allgemein ist die Art der Festlegung ebenfalls stark konzentrationsabhängig.

In Abb. 5 liegen in den Batchversuchen generell stärkere Bindungsformen als in den Perkolationsversuchen vor. Eine allgemeine Aussage, daß Schwermetalle in Batchversuchen immer stärker festgelegt werden als in Perkolationsversuchen, sollte hieraus aber noch nicht gezogen werden, da die Bindungsform sehr stark von der Kontaktzeit zwischen Ton und Schwermetall, d.h. Schüttelzeit im Batch- bzw. Transportgeschwindigkeit im Perkolationsversuch abhängt. In Abb. 6 ist z.B. Zink im Batchversuch schwächer festgelegt als im Diffusions- und Perkolationsversuch. Bei Chrom und teilweise auch bei Blei scheint die Stärke der Festlegung in der Reihenfolge Batch > Diffusion > Perkolations abzunehmen.

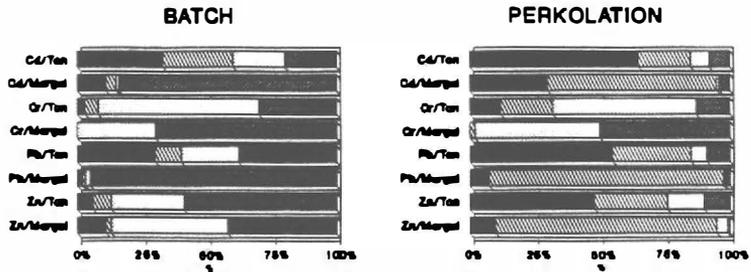


Abb. 5: Schwermetallbindungsformen in Tonen und Mergel (Batch- und Perkola-tionsversuch) bei hohen Ausgangskonzentrationen ( $10^1$ - $10^2$  M; Legende s. Abb. 6).

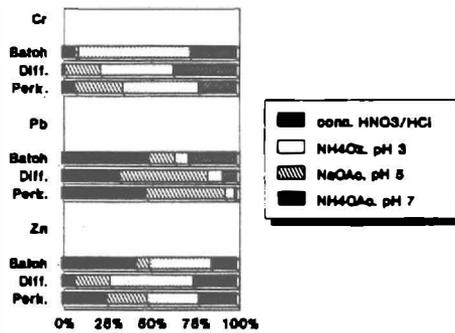


Abb. 6: Schwermetallbindungsformen in einem kaolinitischen Ton. Gegenüber-stellung des Batch-, Diffusions- und Perkola-tionsversuchs bei gleicher Ausgangs-konzentration (0,005 M).

#### 4. Geländeuntersuchungen

Die Eignung eines Untergrundes als Barriere wird normalerweise in Laboruntersuchungen bestimmt. Aber die Übertragung von Labordaten auf natürliche Gegebenheiten ist sehr oft mit einer großen Anzahl von Unsicherheiten behaftet. Deshalb wurde der Ist-Zustand der Schadstoffverteilung in Deponieuntergründen gemessen. Die Ergebnisse lassen sich mit Vorhersagen aus Laborversuchen vergleichen.

##### 4.1. Gichtstaubdeponie auf Posidonenschiefer

###### 4.1.1. Standortbeschreibung und Untersuchungsmethoden

Bei dem deponierten Material handelt es sich um Gichtstaubschlämme mit hohen Schwermetallgehalten (im Mittel 170 g/kg Zn, 40 g/kg Pb und 0,3 g/kg Cd). Diese Werte sind etwas niedriger bzw. höher im alten bzw. neuen Teil der Deponie. Die Gichtstaubdeponie, mit einer Mächtigkeit von 10 - 15 m, befindet sich im Südwesten Luxemburgs (Hüttenwerk ARBED-Esch-Belval).

Der Deponieuntergrund ist ein verwitterter, stark plastischer, grauer Ton mit einer Mächtigkeit von ca. 3 m. Darunter folgt das anstehende, unverwitterte Tongestein, ein oberliassischer Bitumenschiefer (Toarcium), mit einer Mächtigkeit von ca. 40 m. Korngrößenverteilung, Atterberg'sche Zustandsgrenzen und mineralogische Zusammensetzung des tonigen Untergrundes sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Beschreibung des tonigen Deponieuntergrundes.

5-10 % Quarz	40-50 % Ton	Ausrollgrenze 25 %
0-3 % Calcit	20-30 % Schluff	Fließgrenze 60 %
quellfähige Tonminerale (hauptsächlich Illit-Smektit mixed layer) Kaolinit	20-30 % Feinsand	

Die Felduntersuchungen bestanden im wesentlichen in einer Beprobung von 11 Bohrkernen, welche den Deponieschlamm zur Gänze und den tonigen Untergrund bis in eine Tiefe zwischen 2 und 4 m durchteuften. Im Labor wurden die Kerne in sehr dünne Scheiben (4-10 mm) geschnitten, aus denen die Schwermetall- und Chloridkonzentrationen des Porenwassers ermittelt wurden. Zusätzlich wurden die Schwermetallkonzentrationen nach einem Königswasseraufschluß nach DIN 38414 bestimmt.

###### 4.1.2. Ergebnisse

Der erste Parameter der Transportgleichung (1), welcher in dieser Studie bestimmt wurde, war die Migrationszeit  $t$ . Der Ablagerungsbeginn wurde mit Hilfe alter Karten und Luftbildaufnahmen zwischen 1939 und 1952 festgelegt. Somit beträgt die Migrationszeit mindestens 40 Jahre. Die Schwermetallkonzentrationen im Porenwasser waren

dermaßen gering, daß sie nicht mit dem Atom-Absorptions-Spektrometer (AAS) gemessen werden konnten. Deshalb wird in den Abbildungen die Schwermetallverteilung im Ton unterhalb der Gichtschlammdeponie nur als Gesamtkonzentrationsprofil dargestellt. Abb. 7 zeigt, daß Blei und Zink sehr stark in den obersten 2-3 cm unterhalb der Ton/Deponiegrenzfläche zurückgehalten werden. Darunter gehen die Werte sehr schnell zurück und erreichen nach 5-8 cm die natürlichen Belastungswerte. Ein ähnliches Verhalten wird bei Kadmium beobachtet (Abb. 8).

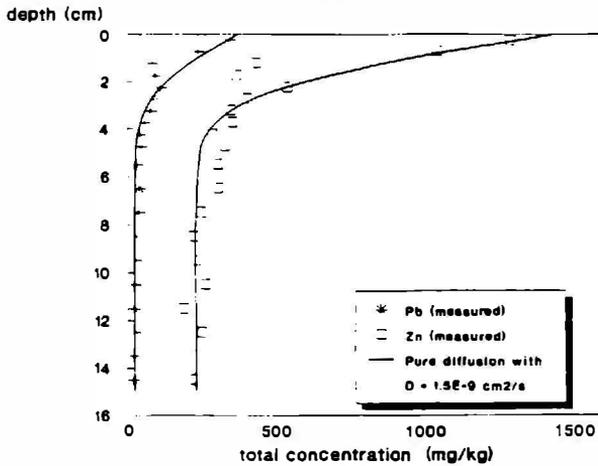


Abb. 7: Blei- und Zinkkonzentration im Ton unterhalb der Deponie, gemessen und berechnet für einen rein diffusiven Transport mit  $t = 40$  Jahre.

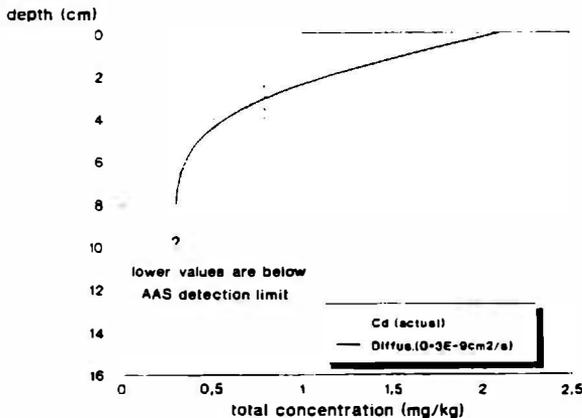


Abb. 8: Kadmiumpkonzentration im Ton unterhalb der Deponie, gemessen und berechnet für einen rein diffusiven Transport mit  $t = 40$  Jahre.

Die Vorhersage der Schwermetallverlagerung in Tonen wird normalerweise aus Porenwasserkonzentrationsprofilen berechnet. Da in dieser Geländestudie die Porenwasserkonzentrationen unterhalb der AAS-Nachweisgrenze lagen, konnte nur mit Gesamtkonzentrationen gearbeitet werden. In Abb. 7 bzw. Abb. 8 sind die berechneten und die gemessenen Blei- und Zink- bzw. Kadmiummigrationsprofile für  $t = 40$  Jahre dargestellt. Für die Berechnung der Migrationsprofile wurden folgende Annahmen gemacht. Es besteht erstens eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration an sorbierten Schwermetallen am Ton und der Schwermetallkonzentration in der Gleichgewichtslösung. Zweitens ist die Advektion vernachlässigbar, das heißt der Schwermetalltransport ist auf reine Diffusion zurückzuführen. Eine Fehlerfunktionslösung für das zweite Fick'sche Gesetz (Ogata 1970) läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$c/c_0 = \operatorname{erfc} x/2/D_s t \quad (3)$$

$D_s$  = effektiver Diffusionskoeffizient, welcher die Sorption in der Weise beinhaltet, daß:

$$D_s = D_0 \tau / R \quad (4)$$

wobei  $D_0$  = Diffusionskoeffizient in freier Lösung,  $\tau$  = Tortuositätsfaktor und  $R$  = Retardationsfaktor.

Ein angenommener Wert  $D_s = 1,5 \cdot 10^{-9}$  bzw.  $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  gibt die gemessenen Blei- und Zink- bzw. Kadmiumprofile in Abb. 7 bzw. Abb. 8 sehr gut wieder. Ein solch niedriger  $D_s$ -Wert heißt aber, daß der Retardationsfaktor für Blei und Zink für diesen Ton sehr hoch ist (in der Größenordnung zwischen 500 und 1000, je nachdem welcher Wert für  $\tau$  gewählt wird). Ein Vergleich dieser Geländedaten mit Laborergebnissen vorangegangener Arbeiten des Verfassers an verschiedenen Tonen (Wagner 1988, Czurda et al. 1989) zeigt, daß die Schwermetallmigration in diesem tonigen Untergrund ähnlich oder sogar geringer ist als Vorhersagen aus diesen Arbeiten hätten erwarten lassen.

#### 4.1.3. Schlußfolgerungen aus dieser Geländestudie

Durch das Studium einer ca. 40 Jahre alten Gichtstaubdeponie auf einem tonigen Untergrund (Oberer Lias) wurde die Eignung von Ton als Barrieregestein für eine Schwermetalldeponie überprüft. Konzentrationsprofile zeigen, daß alle Schwermetalle (hauptsächlich Zink und Blei) durch Sorptionsprozesse in den obersten Zentimetern unterhalb der Ton/Deponie-Grenzfläche zurückgehalten wurden. Die Schwermetallverlagerung läßt sich mit einer rein diffusiven Transportgleichung modellieren. Die Ergebnisse belegen, daß im vorliegenden Fall keine potentielle Gefahr einer Grundwasserverunreinigung besteht. Die Geländebeobachtungen kommen Vorhersagen aus Laborversuchen bezüglich der Verlagerung von Schwermetallen in feinkörnigen Materialien sehr nahe.

Die vorliegende Arbeit beschreibt ausschließlich Ergebnisse von Geländemessungen. Versuche über die Migration von Schwermetallen in demselben Ton unter

Laborbedingungen, welche anschließend mit den Geländedaten verglichen werden können, sind in Arbeit. Durch die äußerst hohe Sorptionskapazität der Tone ist bei Aufbringen des "natürlichen" Sickerwassers unter realistischen Druckgradienten mit einer Schwermetallverlagerung von weniger als einem mm zu rechnen. D.h. um überhaupt Messungen durchführen zu können, müssen die Laborbedingungen wohl etwas verändert werden (z.B. Verwendung größerer Druckgradienten bzw. höherkonzentrierter Schwermetallösungen), was allerdings dann einen Vergleich mit dem Gelände wiederum erschwert.

#### 4.2. Weitere Standorte

Eine ähnlich geringe Schwermetallverlagerung in einem tonigen Untergrund einer Hausmülldeponie in Kanada (Sarnia) wird von Yanful und Quigley (1986) beschrieben. Wagner 1988 findet ebenfalls sehr geringe Schwermetallkonzentrationen im Untergrund einer Sondermülldeponie in Baden-Württemberg (Mühlacker).

Beide Profile sind in Abb. 9 dargestellt und miteinander vergleichbar, da in beiden Fällen die Migrationszeit etwa 20 Jahre beträgt und der tonige Untergrund etwa 30 % Karbonat aufweist. Zink und Blei gehen unter der Deponie in Sarnia etwa nach 10 cm auf natürliche Untergrundwerte zurück. Mühlacker zeigt ein ähnliches Verhalten für Zink, Blei scheint nicht in den Untergrund verlagert worden zu sein. Der leichte Anstieg der Bleiwerte entspricht der Schwankungsbreite der natürlichen Untergrundwerte. In beiden Beispielen erfolgte der Transport durch Diffusion und die Festlegung als Fällung.

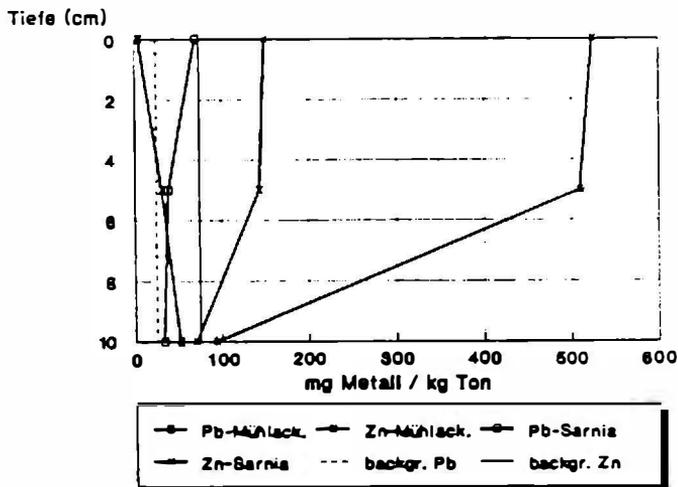


Abb.9: Gesamtschwermetallkonzentrationen im tonigen Untergrund zweier Deponien in Mühlacker (B.R.D.) und Sarnia (Kanada; Daten aus Yanful & Quigley 1986).

## 5. Danksagung

Diese Arbeit wurde teilweise durch das Forschungsvorhaben 7261/03/436/01 der Kommission der Europäischen Gemeinschaften finanziert (fünftes EGKS Forschungsprogramm) sowie teilweise durch die Forschungsvorhaben PD 86 018 und PD 88 064 des Ministeriums für Umwelt Baden-Württemberg, Projekt Wasser-Abfall-Boden.

## 6. Bibliographie

Czurda, K.A., Böhler, U., & Wagner, J.-F. (1989). Clay Basins as Especially Suitable Areas for Hazardous Waste Repositories. - In T. Thanasuthipitak and P. Ounchanum (Eds.), Proc. Int. Symp. on Intermontane Basins: Geology & Resources, Chiang Mai, Thailand, January 30-February 2, 1989: 146-160.

Czurda, K.A. & Wagner, J.-F. (1988). Rock Specific Parameters for Sorption and Solution Transport in Natural Clay Barriers. - In: Gronow, J.R., Schofield, A.N. & Jain, R.K.(Eds.), Land Disposal of Hazardous Waste: Engineering and Environmental Issues: 217-223; Ellis Horwood Ltd, Chichester.

Darcy, H. (1856). Les fontaines publiques de la ville de Dijon. - 674 p., Dalmont, Paris.

Förstner, U. & Müller, G. (1974). Schwermetalle in Flüssen und Seen. - 225 S.; Heidelberg (Springer).

Förstner, U. & Calmano, W. (1982). Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. - Vom Wasser, 59: 83-92.

Ogata, A. (1970). Theory of Dispersion in a Granular Medium. - U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 411-I, Washington, D.C., 34 p.

Quigley, R.M., Yanful, E.K. & Fernandez, F. (1987). Ion Transfer by Diffusion through Clayey Barriers. - Proc. Geotech. Practice for Waste Disposal '87/GT Div. ASCE, Ann Arbor, pp. 137-158.

Wagner, J.-F. (1988). Migration of Lead and Zinc in Different Clay Rocks. - In Proc. Int. Symp. Hydrogeology and Safety of Radioactive and Industrial Hazardous Waste Disposal, Orléans, June 7-10, Documents du B.R.G.M., 160, Orléans, France: B.R.G.M. Editions, 617-628.

Wagner, J.-F. (1989a). Heavy Metal Transfer and Retention Processes in Clay Rocks. - Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Geneva, pp. 292-295.

Wagner, J.-F. (1989b). Migration von Zink in einem Ton der Oberen Süßwassermolasse. - Oberrhein. geol. Abh., 35: pp. 187-196, Stuttgart.

Wagner, J.-F. & Böhrler, U. (1989). Eignung tertiärer Tone des Rheingrabenrandes (Wiesloch und Eisenberger Becken) als Deponie-Barrieregesteine. - Ber. 7. Nat. Tag. Ing.-Geol., 257-264, Bensheim.

Wagner, J.-F. & Czurda, K.A. (1987). Schwermetallmigration in jungen Tongesteinen. - Ber. 6. Nat. Tag. Ing. geol. Aachen 1987: 135-141, 8 Abb., 1 Tab.; Aachen.

Wagner, J.-F. & Egloffstein Th. (1990). Advective and/or Diffusive Transport of Heavy Metals in Clay Liners. - Proc. 6th Int. Congr. Int. Assoc. Eng. Geol., Amsterdam, August 1990: Vol. 2, 1483-1490.

Yanful, E.K. & Quigley, R.M. (1986). Heavy Metal Deposition at the Clay/Waste Interface of a Landfill Site, Sarnia, Ontario. In Proc. 3rd Canadian Hydrogeol. Conf., Saskatoon, April 1986: 35-42.