

Labor- und Geländeparameter der Schwermetallmigration in natürlichen Tonbarrieren

Prof.Dr.Jean-Frank Wagner

Kurzfassung

Die Migration von Schwermetallen aus verschiedenen Altablagerungen (Gichtstaub-, Erzflotationsschlamm- und Sondermülldeponie) in natürliche Tonbarrieren wurde sowohl in Labor- als auch in Geländeuntersuchungen studiert.

Die Größe der Sorptionskapazität und die Art bzw. Stärke der Schwermetallfestlegung wird in den Laboruntersuchungen (Batch-, Diffusions- und Perkolationsversuche), neben verschiedenen Versuchsbedingungen wie Feststoff/Lösungs-Verhältnis, pH/Eh-Einstellung, Lösungsmittel, Temperatur, etc., in erster Linie vom pH des Tones, der Schwermetallkonzentration des Sickerwassers und der Kontaktzeit zwischen Festphase und Schwermetalllösung gesteuert.

Die Geländestudien zeigen eine generell sehr hohe Retardation der Schwermetalle in Tonen und Tongesteinen. Unter natürlichen Bedingungen liegt die maximale Eindringtiefe der Schwermetalle nach einigen Jahrzehnten bei nur wenigen cm.

1. LABORUNTERSUCHUNGEN

Laboruntersuchungen dienen in erster Linie der Ermittlung der Sorptionskapazität bzw. der Schadstoffretardation (Batch-, Diffusions- und Perkolationsversuch), der mittleren Porenwassergeschwindigkeit (Perkolationsversuch) und der Tortuosität (Diffusionsversuch).

1.1. Schüttelversuche (Batch)

Zur Ableitung einer mathematischen Beziehung zwischen den Konzentrationen der gelösten und der sorbierten Phase (Verteilungskoeffizient K_d), werden Sorptionsversuche durchgeführt. Diese Beziehung, welche ganz allgemein das Sorptionsverhalten beschreibt, läßt sich durch Adsorptionsisothermen darstellen. Für die Ermittlung von Adsorptionsisothermen wurden Schwermetalllösungen unterschiedlicher Konzentrationen mit dem Tonmaterial in Suspension gebracht und in einem abgeschlossenen Gefäß (Zentrifugenröhrchen) geschüttelt (Schüttel- bzw. "Batch"-Versuch). Sofern sich bei der gewählten Schütteldauer ein Verteilungsgleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase einstellen kann, wird die maximale Sorptionsfähigkeit des Tons gegenüber dem verwendeten Schwermetall bestimmt. Dabei spielen folgende Einflußgrößen eine wichtige Rolle:

- * verschiedene Gesteinsparameter (z.B. Mineralogie, Korngrößenverteilung)
- * Schwermetallkonzentration der Angebotslösung
- * Ton/Lösungs-Verhältnis
- * pH-Wert
- * Lösungsmittel
- * Schütteldauer (Kontaktzeit)
- * Temperatur, etc.

Eine fehlende Berücksichtigung dieser Parameter bei Modellrechnungen zur Schadstoffmigration führt zwangsläufig zu falschen Ergebnissen. Um die Vergleichbarkeit von ermittelten Verteilungsgleichgewichten zu gewährleisten, müssen daher immer die gewählten Versuchs-Rahmenbedingungen angegeben werden.

Mit einigen Tonproben wurden Versuche mit einem konditionierten, sogenannten "Tonwasser" gefahren, das durch Schütteln des Tonmaterials mit destilliertem Wasser bei einem hohen Ton/Lösungs-Verhältnis gewonnen wurde, und in seiner Zusammensetzung einem natürlichen Porenwasser sicher näher kommt als aqua dest. In Abb. 1 sind Versuchsergebnisse mit diesem konditionierten Lösungsmittel dargestellt. Es ist zwar ein Unterschied in der Steigung der Adsorptionsisotherme für Schüttelversuche mit Tonwasser gegenüber denen mit aqua dest. festzustellen, es ergibt sich hieraus aber kein eindeutiger Trend, da die Adsorptionsisotherme mit Tonwasser bei Zink steiler, bei Cadmium flacher ist als diejenige mit aqua dest. Eine etwas niedrigere Sorption bei Verwendung von Tonwasser wie dies z.B. für Zink bei niedrigen Konzentrationen bzw. Cadmium bei höheren Konzentrationen gemessen

wurde (Abb. 1), läßt sich damit erklären, daß in diesen Konzentrationsbereichen durch die Bildung von löslichen Metallkomplexen möglicherweise mehr Cadmium bzw. Zink in Lösung gehalten wird. Eine höhere Sorption, wie sie z.B. für Zink bei hohen Konzentrationen vorliegt, deutet auf durch Anwesenheit von Fremdionen ausgelöste Oberflächenfällungen hin.

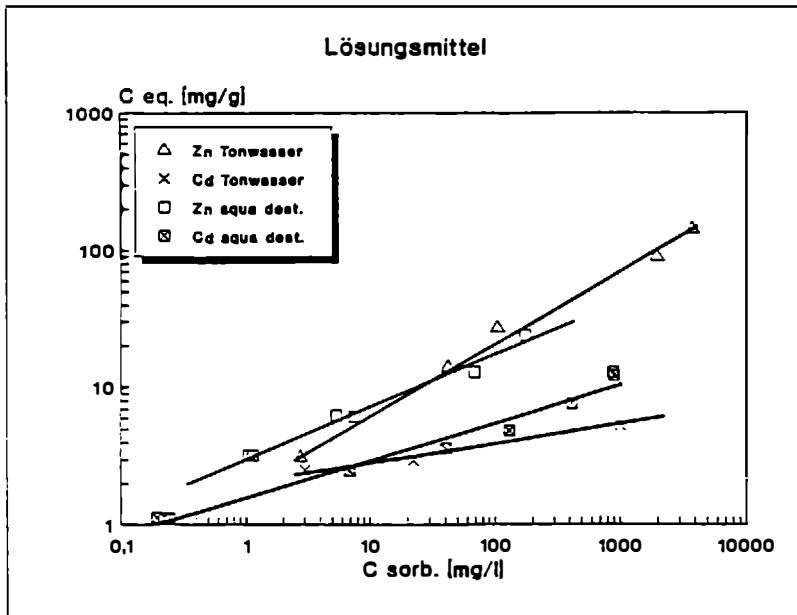


Abb.1: Sorptionsisothermen mit verschiedenen Lösungsmittel für einen kaolinitischen Tonmergel CKQ (Batchlösung mit "Tonwasser" und aqua dest.; aus WAGNER 1992).

Die zeitliche Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes hängt sehr stark von der ablaufenden Reaktionskinetik ab. Einige Versuche zeigen, daß der Verteilungskoeffizient (K_d -Wert) in den ersten Sekunden bzw. Minuten nach Kontakt der Schwermetallösung mit der Tonprobe zunächst rasch ansteigt, dann stark abflacht, aber trotzdem weiterhin einen Anstieg zeigt, der u.U. noch mehrere Tage,

Wochen und länger anhalten kann. Dieser zeitliche Sorptionsverlauf weist auf mindestens zwei unterschiedliche Sorptionsmechanismen hin. Der steile Anstieg zu Beginn der Versuche kann als eine schnelle Adsorption der Kationen an äußeren Tonmineraloberflächen (unspezifische Adsorption) interpretiert werden, während der flachere Verlauf der Kurve einer langsamen Diffusion der Kationen in die Zwischenschicht Räume von quellbaren Tonmineralen oder einem Einbau in das Kristallgitter entspricht.

Zeigt die Darstellung der sorbierten Schwermetallmenge in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Versuchszeit einen linearen Verlauf, so weist das auf Diffusionsprozesse hin. Für den illitisch-smektitischen Tonmergel CQI erkennt man bei obiger Darstellungsform in Abb. 2 zwei lineare Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung.

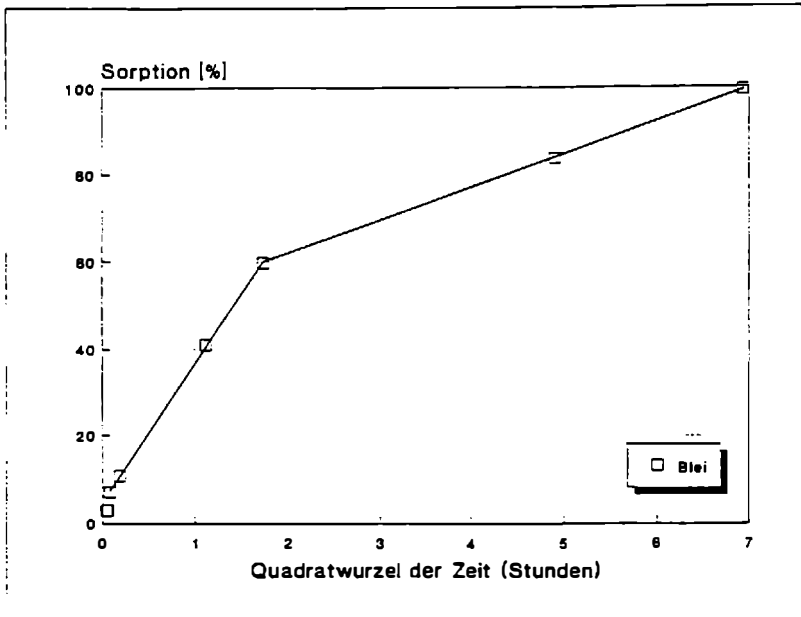


Abb.2: Beziehung zwischen dem adsorbierten Schwermetallanteil (in %) und der Quadratwurzel der Reaktionszeit für einen illitisch-smektitischen tonmergel CQI (Ton/Lösungsverhältnis = 1/1000; $C_0 = 621$ ppm Pb; nach Daten aus ROEHL 1990).

Nach Versuchsende wurden zur Bestimmung der Bindungsstärke der festgelegten Schwermetalle 5 verschiedene Extraktionsschritte durchgeführt. Abb. 3 zeigt die unterschiedlichen Bindungsformen der Schwermetalle Cd, Cr, Pb und Zn in einem illitisch-kaolinitischen Ton und einem kaolinitischen Mergel bei relativ hoher Ausgangskonzentration (10^{-2} M).

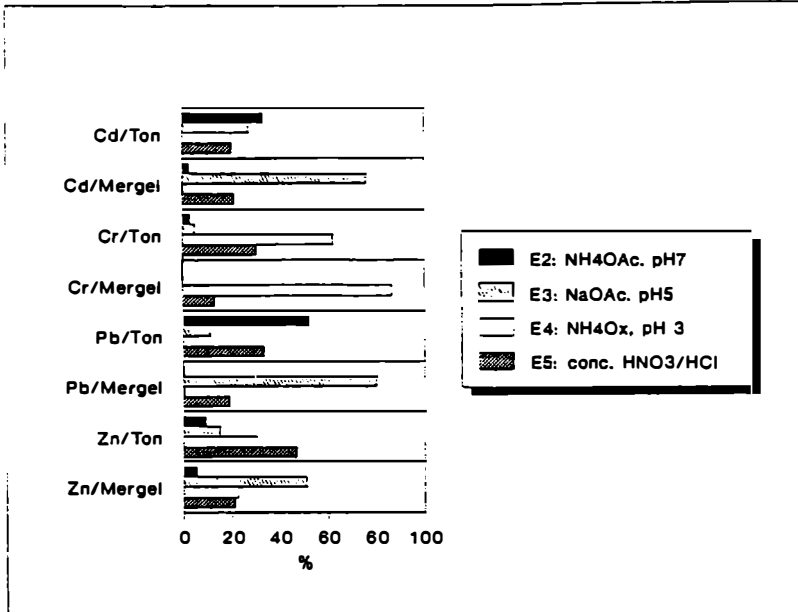


Abb.3: Bindungsformen an einem illitisch - kaolinitischen Ton (IKQ) und einem kaolinitischen Tonmergel (CKQ) nach einem Batchversuch ($C_0 = 10^{-2}$ M; Ton/Lösungsverhältnis = 1/10; aus WAGNER 1992).

Chrom wird deutlich stärker festgelegt als die anderen Schwermetalle. Es überwiegt sowohl beim Ton als auch beim Mergel eine Festlegung in einer leicht bis mäßig reduzierbaren Form. Die leichter extrahierbaren Formen (austauschbar und karbonatisch) treten bei Cr stark zurück, während diese vor allem bei Cd und Pb die Hauptbindungsformen darstellen. Außerdem ist festzustellen, daß die Bindungsform

am Mergel generell etwas fester ist als am karbonatfreien Ton. Es überwiegt beim Mergel, wie zu erwarten, die karbonatische Bindungsform gegenüber der austauschbaren. Allerdings bedeutet die Bestimmung einer karbonatischen Bindungsform nicht unbedingt eine Festlegung an Karbonate, da diese Bindung auch in karbonatfreien Tönen auftreten kann (s. z.B. 30% für Cd/Ton in Abb. 3). Dies sagt lediglich aus, daß eine mit der Extraktionsstufe E3 freisetzbare Bindung vorliegt. Diese Feststellung gilt in ähnlicher Weise für die anderen Bindungsformen.

1.2. Säulenversuche (Diffusions- und Perkolationsversuche)

Zur Bestimmung der Durchlässigkeitsbeiwerte (k_f) wurden in bestimmten Zeiträumen vor, während und nach der Durchströmung mit Schwermetallösungen die aus den Durchströmungssäulen austretenden Wassermengen gemessen. Aus dem eingestellten Druckgradienten, der Querschnittsfläche der Säule und der gemessenen Wassermenge pro Zeiteinheit läßt sich der k_f -Wert nach dem Darcy-Gesetz berechnen.

Einige ausdrücklich zur Frage der Gültigkeit des Darcy-Gesetzes bei feinkörnigen Gesteinen durchgeführte Versuche (Bestimmung des k_f -Wertes bei abnehmendem Druckgradienten I) zeigen folgende Resultate. Bei einem kaolinitisch-smektitischen Tonmergel (CKQ), welcher bei hohen Druckgradienten einen annähernd konstanten k_f -Wert von 10^{-9} m/s aufweist, tritt ein prälinearer Strömungsbereich etwa ab einem Druckgradienten kleiner 10 auf. Ein strömungsloser Bereich scheint hier nicht vorzuliegen. Bei 4 Proben eines illitisch-smektitischen Tonmergels (SQC) wurde prälineare Strömung unterhalb $I = 25 - 75$ gemessen (Abb. 4). Hier scheint ein strömungsloser Bereich unterhalb von $I = 15 - 40$ aufzutreten. Auch wird in Abb. 4 angedeutet, daß der kritische bzw. Übergangsgradient I_{krit} , bei welchem der lineare in den prälinearen Strömungsbereich umschwenkt, mit abnehmendem k_f -Wert ansteigt. Bei einem nahezu rein kaolinitischen Ton (KIQ) gibt es hingegen weder Anzeichen für einen prälinearen noch für einen strömungslosen Bereich. Demnach scheint auch die Art der im Ton vorliegenden Tonminerale einen wesentlichen Einfluß auf die Durchströmung zu haben (s. WAGNER 1992).

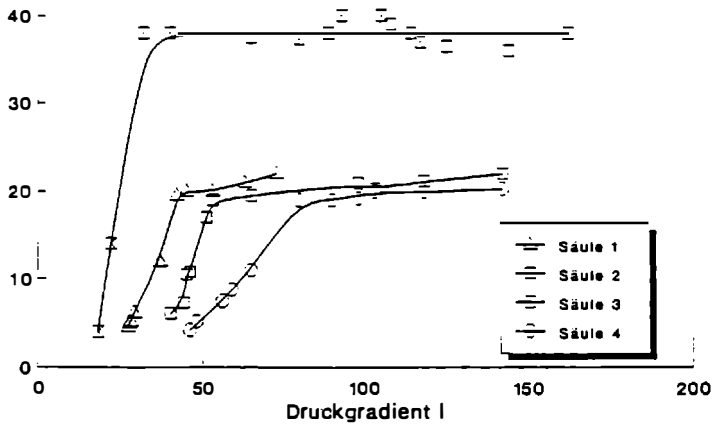


Abb.4: Durchlässigkeitsbeiwert k_f in Abhängigkeit vom Druckgradienten I für einen illitisch - smektitischen Tonmergel (SQC) (aus WAGNER 1992).

Da, wie in Abb. 4 gezeigt wird, die Durchlässigkeit in Tonen in vielen Fällen mit abnehmendem Druckgradienten abnimmt, sollte der im Durchströmungsversuch angelegte Druckgradient annähernd dem unter natürlichen Verhältnissen (z.B. in der Deponie) zu erwartenden Gefälle entsprechen.

Neben der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes werden Säulenversuche auch zur Ermittlung der Sorptionskapazität bzw. des Retardationsfaktors R , welcher die Transportverzögerung reaktiver Stoffe gegenüber einem nicht reaktiven Stoff beschreibt, durchgeführt.

Zerlegt man eine Tonsäule nach einem Perkolationsversuch in einzelne Scheiben, so sieht man in Abb. 5 bei Blei und Zink, für welche im Perkolat ein nahezu vollständiger Durchbruch beobachtet wurde, eine mehr oder weniger vollständige Pb- bzw. Zn-Sättigung, zumindest im unteren Säulenabschnitt. Beim wesentlich langsamer eindringenden Chrom deutet sich hingegen lediglich in den obersten mm eine Sättigung an.

Abb. 5 zeigt im oberen Säulenabschnitt sehr eindrucksvoll das Konkurrenzverhalten der einzelnen Schwermetalle um die vorhandenen Adsorptionsplätze, da hier eine deutliche Desorption von Blei und in geringerem Maße auch von Zink bei gleichzeitiger Adsorption von Chrom stattfindet, d.h. ein Großteil des bereits sorbierten Bleis wird gegen das langsamere Chrom ausgetauscht.

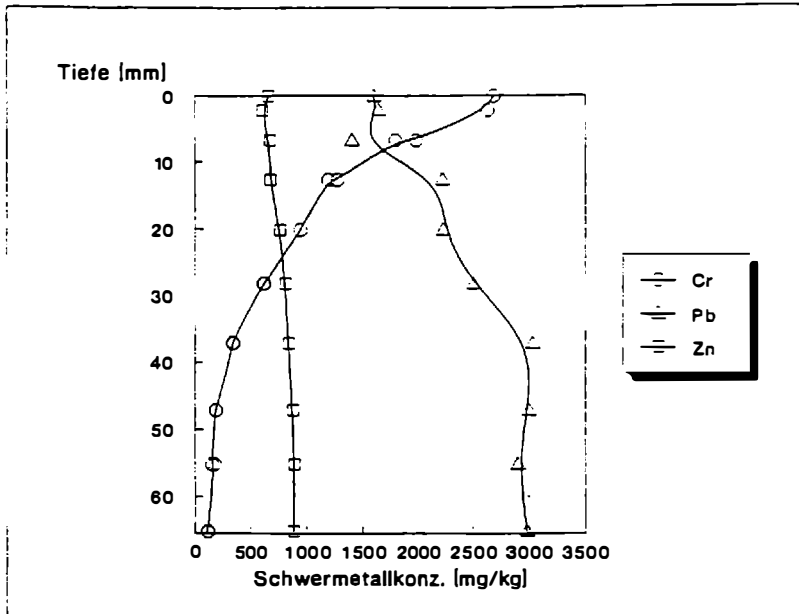


Abb.5: Schwermetallverteilung in der Tonsäule nach Ende eines Perkulationsversuchs mit Cr, Pb und Zn (Ton: KIQ; aus WAGNER 1992).

Wie die Batchversuche zur Sorptionskinetik zeigten, findet man in Tonen neben sehr schnell ablaufenden Festlegungsprozessen auch sehr langsame, zeitabhängige Vorgänge, welche erheblich länger als in normalen Laborversuchen üblich bis zur Gleichgewichtseinstellung brauchen. Daher ist auch in Perkolationsversuchen eine Abhängigkeit der Sorptionskapazität von der Kontaktzeit zu erwarten. Die Kontaktzeit hängt in Perkolationsversuchen in erster Linie von der Durchströmungsgeschwindigkeit und diese wiederum vom eingestellten Druckgradienten ab.

Einige Perkolationsversuche wurden mit einem illitisch-kaolinitischen Ton (IKQ) und Zink zur Abklärung der Abhängigkeit der Sorptionskapazität bzw. des Retardationsfaktors R von der Durchströmungsgeschwindigkeit bzw. vom Druckgradienten I durchgeführt. Abb. 6 zeigt eine deutliche Abnahme des Retardationsfaktors mit einer Zunahme des Druckgradienten.

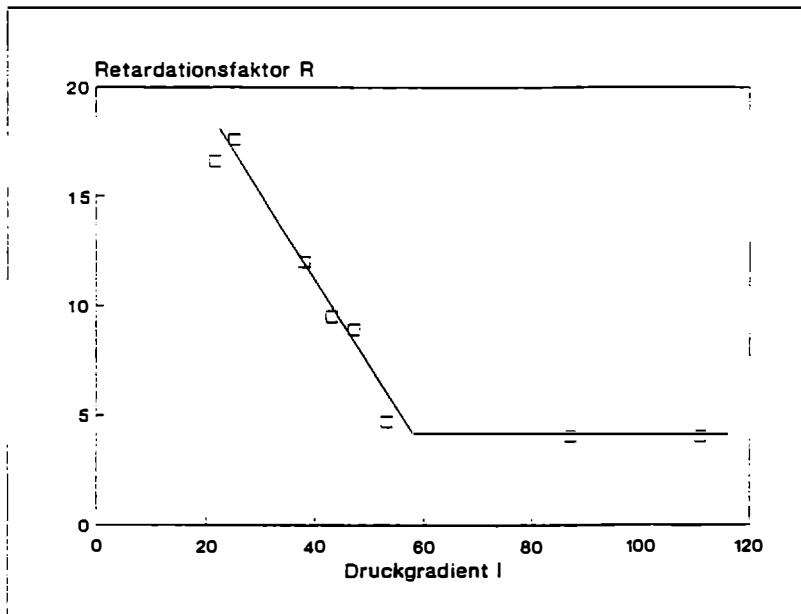


Abb.6: Beispiel für die Abhängigkeit des Retardationsfaktors R vom Druckgradienten I (Ton: IKQ; Schwermetall: Zink; aus WAGNER 1992).

Der steile Anstieg des Retardationsfaktors bei Druckgradienten kleiner 55 läßt die Vermutung zu, daß für jedes Tongestein oberhalb eines charakteristischen Druckgradienten ausschließlich schnell ablaufende Sorptionsprozesse während der Durchströmung auftreten. Eine kontinuierlich zunehmende Beteiligung von zeitabhängigen Festlegungsmechanismen (langsam ablaufende chemische Reaktionen, diffusionsgesteuerte Sorptionsprozesse, etc.) an der gemessenen Retardation findet erst unterhalb dieses Druckgradienten statt.

Der ebenfalls in den Batchversuchen nachgewiesene, starke Einfluß des pH-Wertes auf die Sorptionskapazität konnte auch in Säulenversuchen, in denen Schwermetallösungen mit verschiedenem Ausgangs-pH verwendet wurden, beobachtet werden. Abb. 7 zeigt eine Abnahme der Migrationsgeschwindigkeit bzw. eine Zunahme der Retardation mit höherem Ausgangs-pH. Eine Cäsium-Lösung migriert bei pH 3,5 schneller bzw. wird weniger stark sorbiert als bei einem pH von 6,5 bzw. 7,0.

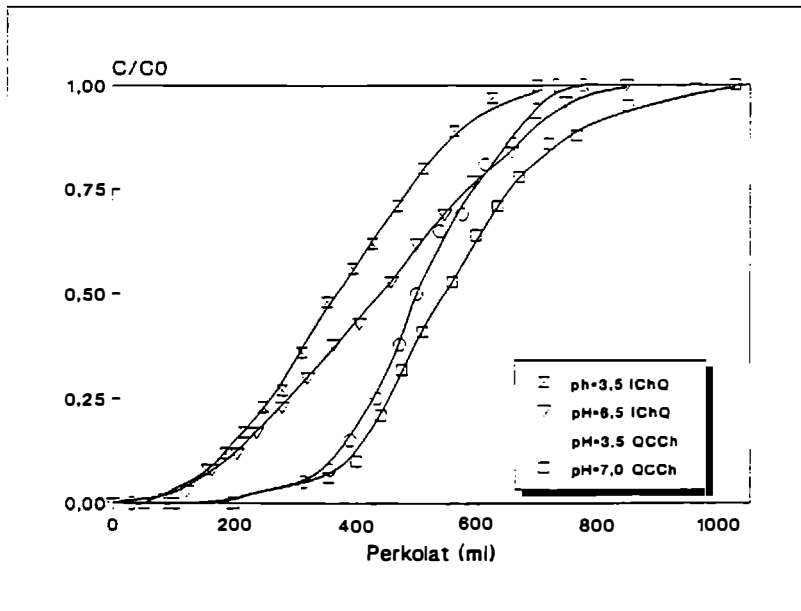


Abb.7: Abhängigkeit der Migrationsgeschwindigkeit von Cäsium vom pH-wert der Schwermetallösung (nach WAGNER & CZURDA 1990).

Ein ebenfalls wichtiger gesteinspezifischer Parameter, welcher die Stoffperkolatation in Sedimenten beeinflussen kann, ist die Schichtung.

Abb. 8 zeigt die Migration von Strontium, Cäsium und Kobalt in einem illitisch-smektitischen Tonmergel. Der Durchbruch erfolgt schneller parallel ss als senkrecht dazu, da die Sorptionskapazität bei Durchströmung parallel zu den Schichtflächen, infolge der kürzeren Kontaktzeit, wesentlich niedriger ist.

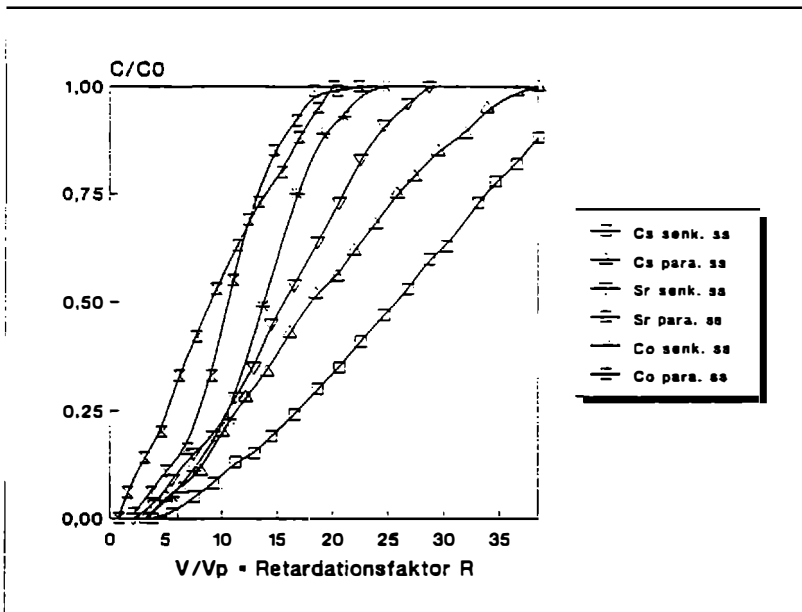


Abb.8: Abhängigkeit des Retardationsfaktors R für Cäsium, Strontium und Kobalt von der Durchströmungsrichtung (parallel bzw. senkrecht zur Schichtung) (Ton: ICS; nach WAGNER & CZURDA 1990).

2. GELÄNDEUNTERSUCHUNGEN

2.1. Gichtstaubdeponie auf verwittertem Posidonienschiefer

Abb. 9 zeigt, daß Blei und Zink sehr stark in den obersten 2-3 cm unterhalb der Ton/Deponie-grenzfläche zurückgehalten wurden. Darunter gehen die Schwermetallkonzentrationen sehr schnell zurück und erreichen bei 5-6 cm die natürlichen Belastungswerte. Bei Cadmium, dessen Meßwerte sehr stark schwanken, wurde ein ähnlicher Trend beobachtet (s. WAGNER 1991a).

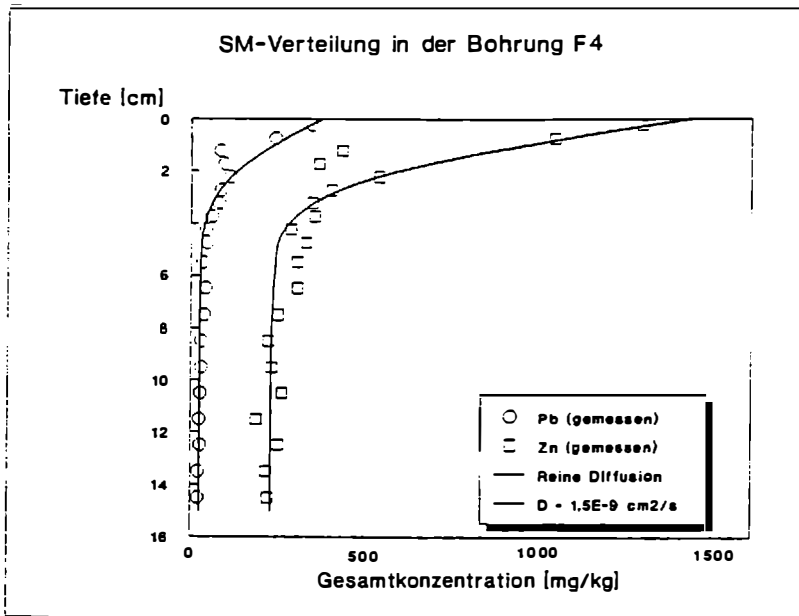


Abb.9: Blei- und Zinkkonzentration im Ton unterhalb der Gichtstaubdeponie (Kernbohrung F4), gemessen und berechnet für einen rein diffusiven Transport mit $t = 40$ a (aus WAGNER 1991b).

2.2. Erzflotationsrückstände auf einem Auelehm

Dieses Untersuchungsobjekt befindet sich in Freiburg-Kappel. Es handelt es sich um das Gelände der ehemaligen Erzgrube "Schaunsland". Hier befindet sich eine Deponie aus aufgehaldeten und aufgeschwemmten Erzflotationsrückständen mit z.T. sehr hohen Schwermetallgehalten.

Eine Geländestudie über die Verteilung der Schwermetalle im Untergrund dieser Deponie in Verbindung mit einer Laborstudie (UPMEIER 1991, WAGNER 1991c) zeigte, daß Schwermetalle, welche aus der Deponie in den Untergrund austreten, in einer tonigen Auelehmschicht sehr stark zurückgehalten werden. Die Blei-, Cadmium- und Zinkverteilung unmittelbar unter den Erzflotationsteichen zeigt Abb. 10.

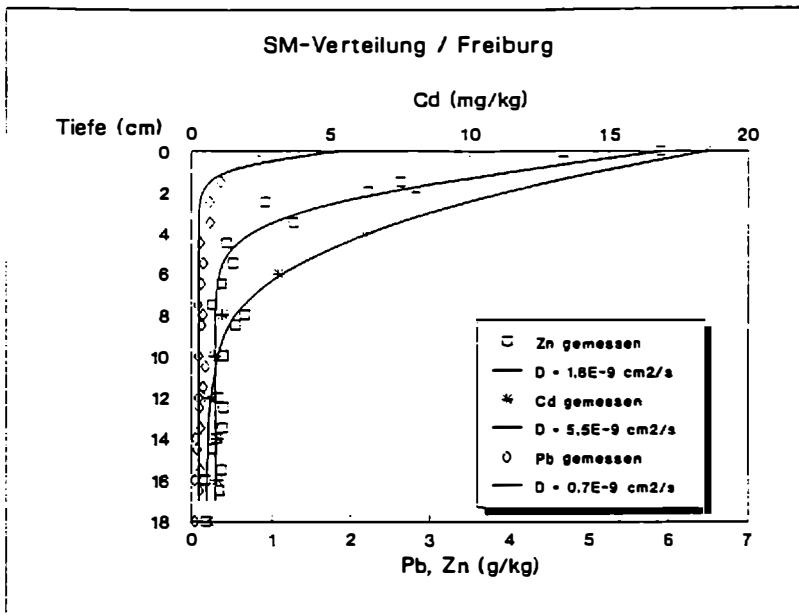


Abb.10: Schwermetallkonzentrationen im Untergrund der Flotationsteiche in Freiburg-Kappel. Berechnung der Diffusionskoeffizienten D mit einer Migrationszeit von 40 Jahren (aus WAGNER 1992).

Der Gehalt an Zink und Cadmium geht im Auelehm innerhalb der obersten 10-15 cm unterhalb der Deponiegrenze auf natürliche Untergrundkonzentrationen zurück. Blei erreicht bereits nach etwa 4 cm die natürlichen Belastungswerte. Aus den berechneten und an die Meßwerte angepaßten Kurven geht hervor, daß die Verlagerung von Zink etwa dreimal schneller bzw. tiefer erfolgte als die von Blei, und Cadmium sogar dreimal schneller in den Untergrund migrierte als Zink (Abb. 10). Die Zeit, welche den Schwermetallen zur Migration aus dem Flotationsteich in den Untergrund zur Verfügung stand, wurde zwischen 40 und 50 Jahren festgesetzt.

2.3. Sondermülldeponie auf Verwitterungsprodukten des Gipskeupers

Einige Bodenproben des unmittelbaren Untergrundes dieser Galvanikschlammdeponie wurden eher zufällig aus einer Greiferbohrung, welche etwa 15 cm ins Liegende hineinreichte, gewonnen. Die Verteilung von Zink im natürlichen Untergrund, einer tonig-mergeligen Verwitterungsschicht, unmittelbar unterhalb der Deponie ist in Abb. 11 dargestellt. Die Messung weiterer Schwermetalle zeigte, daß eigentlich nur Zink in den Untergrund eingedrungen war. Blei scheint hingegen nicht in den Untergrund verlagert worden zu sein, ein leichter Anstieg der Bleiwerte mit der Tiefe (wie in WAGNER 1988 und 1989 dargestellt) entspricht noch durchaus der Schwankungsbreite der natürlichen Untergrundwerte. In etwa 10 cm Tiefe geht Zink auf die natürliche Untergrundbelastung zurück. Eine Modellierung des Zinktransports unter Annahme einer Darcy-Geschwindigkeit $v = 5 \cdot 10^{-8}$ m/s (im Labor ermittelte Gesteinsdurchlässigkeit $k_f = 1 \cdot 10^{-8}$ m/s), eines Diffusionskoeffizienten $D = 0,006$ m²/a, eines Verteilungskoeffizienten $K_d = 128$ ml/g und einer Migrationszeit $t = 20$ Jahre ergibt die ebenfalls in Abb. 11 dargestellte Verteilungskurve.

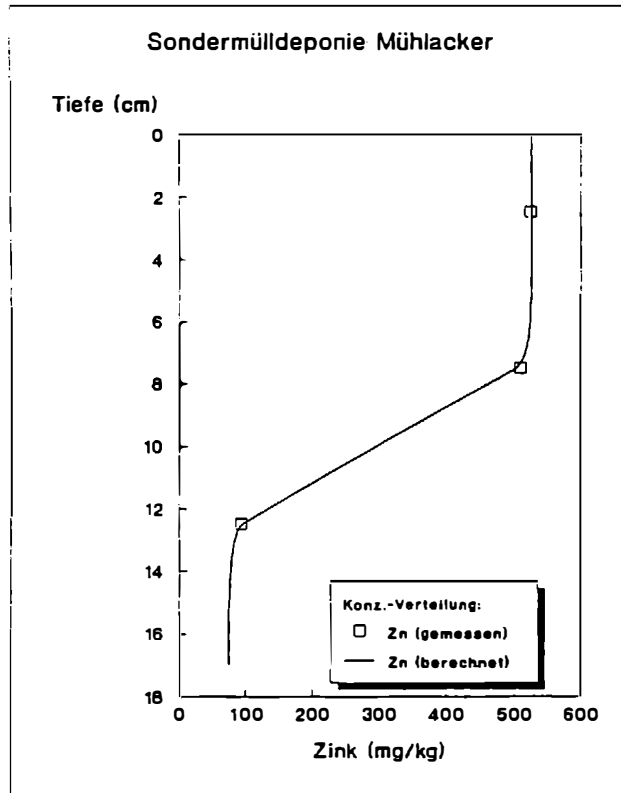


Abb.11: Zinkkonzentration im Untergrund der Sondermülldeponie "Eckenweiher Hof" bei Mühlacker, gemessen und berechnet für einen konvektiv-diffusiven Transport ($t = 20a$) (aus WAGNER 1992).

3. SCHLUßFOLGERUNGEN

Die Gegenüberstellung von Labor- und Geländedaten dient der Weiterentwicklung und Eichung diverser Laborversuche, welche nicht nur als Eignungsuntersuchungen bei der Deponiestandortwahl auf oder in Tonen durchgeführt werden, sondern vor allem auch bei Altlasten eine Aussage über Notwendigkeit und Dringlichkeit einer Sanierung ermöglichen. Der Vergleich der unter Geländebedingungen und in Laborversuchen ermittelten Retardationsfaktoren ergibt, daß ein Säulenversuch ohne hydraulischen Druckgradienten (Diffusionsversuch) und mit einer im natürlichen Gesteinsverband eingebauten Probe die unter natürlichen Bedingungen ablaufenden Transport- und Festlegungsmechanismen am besten wiedergibt.

Da der Stofftransport unter Geländebedingungen in den meisten Fällen rein diffusiv erfolgte, ist zum einen die maximale Schwermetallkonzentration gegenüber den Laborversuchen stark reduziert, zum anderen liegt eine optimale Festlegung vor (s. WAGNER 1992), da auch langsam ablaufende Sorptionsprozesse (z.B. Diffusion ins Mineralinnere oder chemische Reaktionen mit langsamer Gleichgewichtseinstellung) möglich sind.

Nach den Erkenntnissen dieser Studie sind für eine Ablagerung ausschließlich schwermetallhaltiger Abfälle viele natürliche Tone und Tonböden geeignet, wenn in diesen ein matrixdominierter, vorwiegend diffusiver Stofftransport stattfindet. Die Umweltgefährdung, welche von Schwermetalldeponien auf einem solchen Untergrund mit generell hohem Sorptionsvermögen ausgeht, läßt sich durch angemessene Eignungsuntersuchungen und einfache Modellrechnungen durchaus vernünftig beurteilen.

SCHRIFTENVERZEICHNIS

- ROEHL, K.E. (1990): Laboruntersuchungen zur Sorption von Blei und Zink an Tonen (Talauelem, Posidonienschiefer) aus dem Untergrund einer Gichtstaubdeponie. - Diplomarbeit Univ. Karlsruhe, 115 S.
- UPMEIER, M. (1991): Migration der Schwermetalle Zink, Blei und Cadmium in einem natürlichen Auelem - Vergleich von Labor und Geländestudien. - Diplomarbeit Univ. Karlsruhe, 82 S.
- WAGNER, J.-F. (1988): Migration of lead and zinc in different clay rocks. Int. Symp. Hydrogeology and safety of radioactive and industrial hazardous waste disposal / IAH, Orléans, Doc. B.R.G.M., n. 160, 617-628, Orléans.

- WAGNER, J.-F. (1989): Heavy Metal Transfer and Retention Processes in Clay Rocks. - Proc. 7th Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Geneva, 1, 292-295, CEP Consultants Ltd, Edinburgh.
- WAGNER, J.-F. (1991a): Transport und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponiebasisabdichtungen. - In: B. SCHWAIGHOFER & H.W. MÜLLER (Hrsg.): DTTG-Tagung "Tonmineralogie und Geotechnik", Wien 1990. Mitt. Inst. Bodenforschung und Baugewologie, Reihe: Angewandte Geowissenschaften, Heft 1, 106-122, Universität für Bodenkultur, Wien.
- WAGNER, J.-F. (1991b): Retention of heavy metals from blast-furnace dedusting sludges by a clayey subsoil. - Water, Air and Soil Pollution, 57-58, 351-357.
- WAGNER, J.-F. (1991c): Disposal of Heavy Metal Sludges on Clayey Subsoils. Proc. 8th Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Edinburgh, 1, 387-390, CEP Consultants Ltd, Edinburgh.
- WAGNER, J.-F. (1992): Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen. Ein Vergleich von Labor- und Geländestudien. - Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, Bd. 22, 246 p., Karlsruhe.
- WAGNER, J.-F. & CZURDA, K.A. (1990): Sorption of Radionuclides by Tertiary Clays. - Sci. Géol., Mém., 87, 149-158, Strasbourg.

Autor: Univ.Prof.
Dr. Jean-Frank Wagner
Fach Geologie
Universität Trier
D-54286 Trier