

# **Wechselwirkungen von leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen und chlorierten Phenolen mit natürlichen und organophilen Tonen**

**H. FRÖSCHL, B. SCHWAIGHOFER, F. OTTNER & F. WURST**

## **Zusammenfassung**

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden die Wechselwirkungen zwischen ausgewählten chlorierten Kohlenwasserstoffen und tonigen Sedimenten untersucht. Als Testsubstanzen wurden leicht flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan), chlorierte Phenole (4-Mono-, 2,4-Di-, 2,6-Di-, 2,4,5-Tri- und Pentachlorphenol) und das Herbizid 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure eingesetzt.

Bei den untersuchten natürlichen Tonen aus dem Wiener Becken (Tonlagerstätte Hennersdorf) und aus der Molassezone (Tonlagerstätte Freydegg) konnten signifikante Unterschiede hinsichtlich ihrer Eignung als mineralische Dichtschichten aufgezeigt werden. Während die Tone aus Freydegg praktisch kein Rückhaltevermögen gegenüber den chlorierten Kohlenwasserstoffen aufweisen, zeigen die Tone aus Hennersdorf ein zum Teil hohes Schadstoffretardationsvermögen gegenüber Chlorphenolen. Die Tone aus Hennersdorf sind auch aufgrund ihrer deutlich geringeren Durchlässigkeit den Tonen aus Freydegg überlegen.

Zu Vergleichszwecken wurden zwei industriell verarbeitete Bentonite

(Montigel, Tixosorb) herangezogen. Zusätzlich wurden mit 5 quartären Alkylammoniumsalzen Organophilierungsversuche durchgeführt. Diese modifizierten Tone wiesen die höchsten Sorptionskennwerte gegenüber allen Testsubstanzen auf. Dies ist durch die Veränderung der bei natürlichen Tonen hydrophilen auf eine (teilweise) hydrophobe Oberfläche zu begründen, die potentielle Sorptionsplätze für verschiedene organische Umweltchemikalien schafft.

## **Einleitung**

Im Rahmen der modernen Deponiebautechnik müssen hohe Anforderungen an die Dichtungselemente gestellt werden. Mineralische Dichtschichten, im wesentlichen Tone, sollen meist in Kombination mit Kunststoffen (PE-HD) die Ausbreitung von Schadstoffen verhindern.

Sickerwässer aus Abfallablagerungen sind üblicherweise vielfältig zusammengesetzte Multikomponentengemische, wobei die Wechselwirkungen mit den Barriereelementen, eventuell auftretende Veränderungen im Laufe der Zeit, genau zu studieren sind. Wie umfangreiche Studien aus den USA und Deutschland zeigen, gelten chlorierte Kohlenwasserstoffe als die am häufigsten nachgewiesene Schadstoffgruppe im Abstrombereich von Abfallablagerungen (ARNETH et al., 1989; KERNDORFF et al., 1990).

In Erweiterung zu bereits durchgeführten Untersuchungen mit anorganischen Testsubstanzen (OTTNER, 1991; KNAAK, 1992) wurden die Wechselwirkungen zwischen ausgewählten chlorierten Kohlenwasserstoffen (leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und chlorierte Phenole) und tonigen Sedimenten untersucht. Eine ausführliche Zusammenstellung findet sich in FRÖSCHL (1995)

## **Material und Methoden**

Als Untersuchungsmaterialien wurden die Deckenlehme der Tonlagerstätte Freydegg (SE von Amstetten, Molassezone) und Tone aus der Lagerstätte Hennersdorf (S von Wien, Wiener Becken) herangezogen. Zusätzlich wurden die industriell verarbeiteten Bentonite Montigel und Tixosorb der Firma Süd-Chemie, München, verwendet. Montigel ist ein industriell aufbereiteter Ca-Bentonit, dessen Rohton aus den niederbayerischen Bentonitlagerstätten stammt. Bei Tixosorb handelt es sich um einen teilorganophilisierten Ton bei dem 50 % der austauschbaren anorganischen Kationen gegen organische Alkylammoniumkationen ersetzt wurden. Verschiedene weitere organophile Tone wurden mit Montigel als Ausgangsmaterial hergestellt.

Für die Sorptionsversuche (Schüttel- und Perkolationsversuche) wurden die folgenden Verbindungen in Form von wässrigen Lösungen eingesetzt:

Trichlormethan	4-Monochlorphenol
Trichlorethen	2,4-Dichlorphenol
1,1,1-Trichlorethan	2,6-Dichlorphenol
Tetrachlorethen	2,4,5-Trichlorphenol
Tetrachlornethan	Pentachlorphenol
	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure.

Die Bestimmung der leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) erfolgte mit einem Gaschromatograph und Detektion über einen Elektroneneinfangdetektor auf Grundlage der Headspace-Technik. Die chlorierten Phenole wurden mit einer Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mittels UV-VIS-Diodenarraydetektor analysiert.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die untersuchten natürlichen Tone weisen aufgrund ihres hohen Feinkornanteils geringe Durchlässigkeitsbeiwerte auf ( Freydegg:  $2 \times 10^{-9}$  m/s; Hennersdorf:  $9 \times 10^{-11}$  m/s). Während die Tone aus Freydegg karbonatfrei sind, enthalten die Tone aus Hennersdorf die Karbonatminerale Calcit und Dolomit. Tonmineralogisch sind bei den Tönen aus Freydegg die Minerale Illit und Kaolinit, bei den Tönen aus Hennersdorf Minerale der Smektitgruppe vorherrschend. Dieser unterschiedliche Mineralbestand wirkt sich in einem höheren pH-Wert, einer höheren Kationenaustauschkapazität und spezifischen Oberfläche der Tone von Hennersdorf aus.

Bei den Sorptionsversuchen konnten unterschiedlich starke Wechselwirkungen der Tone beim Kontakt mit den schadstoffbelasteten Lösungen gefunden werden. Während die Tone aus Fredegg kein meßbares Schadstoffrückhaltevermögen besitzen, weisen die Tone aus Hennersdorf ein teilweise hohes Sorptionspotential auf (Abb. 1). Dabei ist die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Tone, im wesentlichen der Anteil an organischem Kohlenstoff, für die Retardation der Verbindungen entscheidend. Neben der Quantität beeinflusst die Art des organischen Materials (Struktur, Verwitterungsgrad) im Ton die Sorptionsintensität (GRATHWOHL, 1990). Generell werden die chlorierten Phenole wesentlich besser am Ton sorbiert als die LCKW. Unter letzteren wies Tetrachlorethen die höchste Sorption auf. Als Bindungsmechanismus für LCKW kommen in erster Linie hydrophobe Wechselwirkungen in Frage, die im wesentlichen pH-unabhängig sind. Bei chlorierten Phenolen, als ionisierbare Verbindungen, ist jedoch die Dissoziationskonstante der jeweiligen Verbindung und somit auch der pH-Wert der Lösung entscheidend, ob die Verbindung überwiegend als Chlorphenol oder als Chlorphenolat (Anion!) vorliegt.

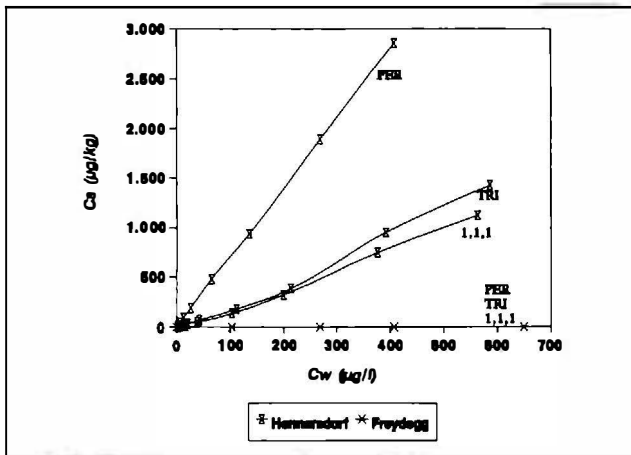


Abb. 1: Sorption von Perchloroethen, Trichloroethen und 1,1,1-Trichloroethan an den Tonproben von Hennersdorf und Freydegg

Mittels gezielt durchgeführter Laborversuche war es möglich, die Sorptionskapazität eines smektitreichen Tons gegenüber chlorierten Phenolen deutlich zu steigern. In diesem Zusammenhang war es erforderlich, die Oberflächeneigenschaften der Minerale von einer im natürlichen Zustand hydrophilen in eine (teilweise) hydrophobe Oberfläche zu verändern. Dies kann durch eine Ionenaustauschreaktion ermöglicht werden, wobei anstelle der an den Austauschplätzen vorliegenden Metallkationen langkettige quartäre Alkylammoniumionen eingebaut werden. Darüber hinaus bewirken insbesondere die langkettigen Ionen, wie z. B. Hexadecyltrimethylammonium, eine signifikante Aufweitung des Schichtabstandes. Diese organophilen Tone weisen gegenüber chlorierten Kohlenwasserstoffen hervorragende Sorptionseigenschaften auf. In Abbildung 2 sind die Sorptionsisothermen von 4-Monochlorphenol für verschiedene organophile Tone und für das unveränderte Ausgangsmaterial (Ca-Smektit), an dem keine Sorption meßbar war, dargestellt.

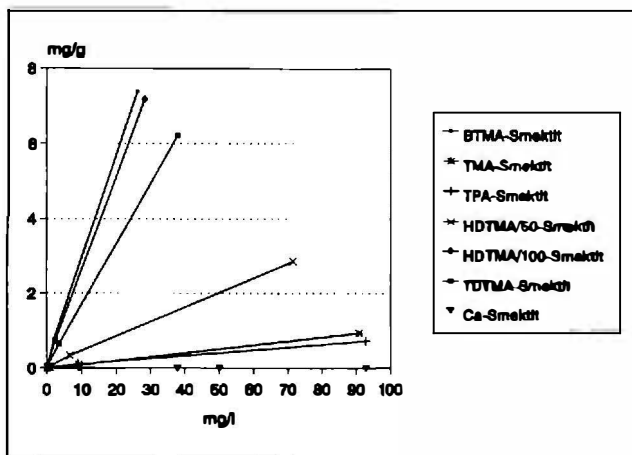


Abb. 2: Sorptionsisothermen von 4-Monochlorphenol an organophilen Tonen und am Ausgangsmaterial (Ca-Smektit)

Bedingt durch die Hydrophobierung der Oberflächen muß jedoch eine Verringerung der Sorptionsleistung gegenüber Schwermetallionen festgestellt werden. Einem Einsatz von organophilen Tonen in der Praxis, z. B. als Zuschlagstoff zu mineralischen Dichtschichtmaterialien, müssen jedoch weitere Untersuchungen hinsichtlich Langzeitstabilität (z. B. Resistenz gegenüber mikrobiologischen Abbauprozessen) vorangehen.

### Danksagung

Die durchgeführten Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt P8793-GEO) und aus Mitteln des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft finanziell unterstützt. Fr. Dipl.-Ing. M. Jaros (BOKU Wien), Hr. P. Kuna (FTU), Hr. Dipl.-Ing. Dr. M. Pfeffer (BOKU Wien) und Hr. Mag. Dr. P. Spindler (BFPZ Arsenal) wird für die Hilfestellung bei der chemischen Analytik gedankt.

### Literatur

ARNETH, J.-D., MILDE, G., KERNDORFF, H. & SCHLEYER, R. (1989): Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for

waste type and site selection for final storage quality. In: BACCINI, P. [Hrsg.]: The landfill. Lecture Notes in Earth Sciences 20, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Tokyo, 399-415.

FRÖSCHL, H. (1995): Wechselwirkungen von leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen und chlorierten Phenolen mit natürlichen und organophilen Tonen. Dissertation, Universität für Bodenkultur Wien, 145 S.

GRATHWOHL, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on  $K_{oc}$  correlations. Environ. Sci. Technol. 24, 1687-1693.

KERNDORFF, H., SCHLEYER, R., ARNETH, J.-D. & STRUPPE, T. (1990): Vorkommen und Bedeutung halogenorganischer Verbindungen als Grundwasserkontaminanten aus Abfallablagerungen. In: HAGENDORF, U. & LESCHBER, R. [Hrsg.]: Halogenkohlenwasserstoffe in Wasser und Boden. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 82, Gustav Fischer, Stuttgart, New York, 185-202.

KNAAK, B. (1992): Tone als Barrieregesteine bei Mülldeponien, mineralogische und geochemische Untersuchungen an Tonen aus Mannersdorf, Göllersdorf und Hengersdorf. Diplomarbeit, Universität für Bodenkultur Wien, 112 S.

OTTNER, F. (1991): Mineralogische und geochemische Untersuchungen an tonigen Barrieregesteinen von Deponieanlagen. Dissertation, Universität für Bodenkultur Wien, 188 S.

**Autoren:** H. Fröschl

BFPZ ARSENAL, GTI, Analytische Geochemie, Faradaygasse 3, A-1031 Wien

B. Schwaighofer & F. Ottner

Universität für Bodenkultur, Institut für Angewandte Geologie  
Peter Jordan Straße 70, A-1190 Wien

F. Wurst

Technische Universität Wien, Institut für Angewandte Botanik,  
Technische Mikroskopie und Organische Rohstofflehre  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien