

Ulrich Förstner und Willem Salomons

## Freisetzung schädlicher Metallverbindungen aus Sedimenten\*

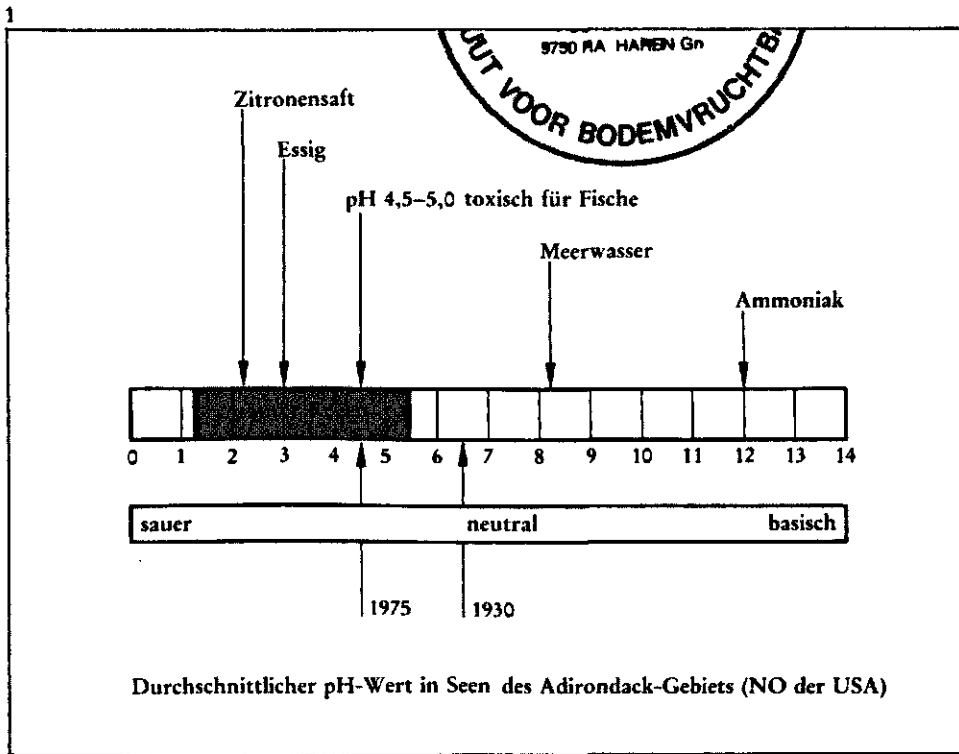


Abb. 1. Vergleich der pH-Werte von Regen, Meerwasser und Wasser von versauerten Seen mit dem Säuregrad von natürlichen Stoffen.

Der Eintrag von Abfallstoffen hat die Gehalte an Cadmium, Quecksilber, Zink und Blei in den Sedimenten stark belasteter Gewässer, z.B. des Rheins, um das 10- bis 50fache der „natürlichen“, geochemischen Hintergrundwerte angereichert. Untersuchungen von Sedimentproben – wie sie in großer Zahl in den vergangenen Jahren durchgeführt worden sind [1] – können zwar erfolgreich beim Aufspüren von Verschmutzungsursachen und deren zeitlicher Entwicklung eingesetzt werden, doch lassen diese Daten im allgemeinen noch keine Rückschlüsse auf die aktuellen oder zukünftigen Gefahren zu, die mit solchen schadstoffbelasteten Ablagerungen für die Nahrungsproduktion und die Trinkwasserqualität verbunden sind.

Sedimentgebundene Schadstoffe sind dem Gewässer und dessen biologischen Systemen nicht für alle Zeiten entzogen. Im Gegenteil – gerade dort, wo solche Anreicherungen unter den Einfluß veränderter äußerer Bedingungen gelangen, besteht die Möglichkeit einer

umso intensiveren Freisetzung von Schadstoffen. Prozesse, welche die Löslichkeit und Mobilität feststoffgebundener Chemikalien erhöhen, verstärken im allgemeinen auch deren biologische Verfügbarkeit und Giftigkeit; organische Umsetzungen können die Qualität einer Schadstoffkomponente im Sediment verändern, wie die Bildung von extrem giftigem Methylquecksilber zeigt. Wahrscheinlich ist die menschliche Einflußnahme auf diese Prozesse innerhalb des Stoffhaushalts der Erdoberfläche noch viel einschneidender, als sich in dem Anstieg der Schadstoffkonzentrationen in Sedimenten ausdrückt.

Zur Beantwortung dieser Fragen, die sich insbesondere bei den drängenden Problemen der Bagger Schlamm-, Müll- und Klärschlamm beseitigung stellen, sind weitreichende Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen gelösten und festen Phasen erforderlich. Angesichts der Komplexität der Prozesse, welche die Mobilität und damit die biologische Verfügbarkeit von feststoffgebundenen Chemikalien beeinflussen, liegt ein praktikables Bewertungsschema für die Abschätzung der Umweltverträglichkeit von kontaminierten Sedimenten noch in weiter Ferne – selbst für die relativ übersichtliche Gruppe der Schwermetalle. Arbeitsgruppen in Haren (Niederlande) und Heidelberg/Hamburg untersuchen deshalb vorrangig solche Gewässersituationen, bei denen eine Freisetzung von Metallen aus den Feststoffen (oder eine verminderte Bindung bzw. Adsorption) stattfindet [2]:

- unter dem Einfluß saurer Wässer, lokal aus Minenabwässern, allgemein durch sauren Regen;
- bei erhöhten Salzgehalten in Ästuaren, vorwiegend Mündungstrichtern;
- bei Veränderung der Redoxbedingungen, z.B. bei der Landdeponie von Schlammern;
- durch den verstärkten Eintrag von natürli-

\*Siehe auch Geowissenschaften in unserer Zeit, Heft 1, (1983), S. 2–11.

chen und synthetischen organischen Komplexbildnern in ein Gewässer.

Die Untersuchungsmethodik umfaßt neben direkten Vergleichsmessungen der gelösten und feststoffgebundenen Metallkonzentrationen, z.B. in Längsprofilen von Ästuaren, und Laborsimulationen derartiger Prozesse die Anwendung einer Auslaugungsfolge, mit der die wichtigsten Bindungsformen (adsorptiv gebunden, leicht und mäßig reduzierbare Mangan- und Eisenoxide, organisch/sulfidische Komponenten, Residualfraktion) entsprechend ihrer zunehmenden Bindungsfestigkeit abgeschätzt werden können [3]. Diese Verfahren sind zwar aus der Sicht der physikalisch-chemischen Theorie keine echte Phasentrennung, besitzen jedoch bei kritischer Anwendung und vorsichtiger Interpretation der Meßdaten Vorteile gegenüber einer chemischen Gesamtanalyse [4]. Insbesondere bei der Untersuchung an Sedimentkernen können die relativen Verschiebungen der Bindungsanteile gegenläufige Prozesse – wie in dem nachfolgenden Beispiel der Auslaugung durch saure Wässer – sichtbar machen. Analysen von Porenlösungen, vor allem an in-situ gewonnenen Proben, sowie Messungen an biologischem Material geben – in Kombination mit chemischen Auslaugungsexperimenten – Hinweise auf die Intensität der kurz- und mittelfristigen Umsetzungen zwischen den Feststoff- und Lösungsphasen und über die Aufnahmeraten in Organismen. Wir stellen hier typische Entwicklungen in einigen kritischen Umweltbereichen dar, bei denen die Metallfreisetzung aus Sedimenten eine nachteilige Veränderung der Wasserzusammensetzung, eine Schädigung der dort vorhandenen Lebensgemeinschaften und – im Bereich von Landdeponien kontaminierter Sedimente – eine Qualitätsminderung des Grundwassers und der landwirtschaftlichen Produkte, bis hin zu einer Vergiftung dieser Nahrungsmittel, bewirken kann.

### 1. Saure Niederschläge

Die Abgabe hoher Schwefeldioxid- und Stickoxidfrachten aus der Nutzung fossiler Brennstoffe und aus der Erzaufbereitung hat die Säurewerte in den Niederschlägen über Industrie- und Siedlungszentren während weniger Jahrzehnte in den Bereich von pH 4 bis 1,5 gesenkt und über den großräumigen Lufttransport auch abseitige empfindliche Regionen erreicht, die – wie Südsandinavien und der Nordosten Nordamerikas – durch den Mangel an karbonatischen Gesteinen ei-

ne geringe Pufferkapazität für diesen Säureeintrag besitzen (Abbildung 1). In den meisten Gewässern dieser Gebiete sind die Ökosysteme geschädigt, biologisches Wachstum und Vermehrung sind eingeschränkt, und in Tausenden von Seen leben keine Fische mehr. Aus den Böden werden Nährstoffe ausgelaugt und abtransportiert, während toxische Metalle – die durch die Luftverschmutzung ebenfalls verstärkt eingetragen werden – mobiler und leichter verfügbar sind.

Der Vergleich von Gewässern unterschiedlichen Säuregrads (Tabelle 1) zeigt eine deutliche Zunahme der Konzentrationen von Aluminium, Cadmium, Mangan und Zink in den Beispielen mit niedrigen pH-Werten [5]. Es gibt für diese Metallanreicherungen mehrere Ursachen: gelöste Metalle kommen direkt mit den Niederschlägen in das Gewässer; bei der Wechselwirkung mit den Böden und Gesteinen sowie durch Korrosion metallhaltiger Oberflächen werden Metalle ausgelaugt und in das Gewässer verfrachtet; schließlich können Metalle auch aus den Gewässersedimenten freigesetzt – oder weniger gut an den Feststoffen adsorbiert – werden, wie durch Experimente in abgegrenzten Wasserkörpern im „Versuchs-Seegebiet“ in Kanada nachgewiesen wurde [6].

Untersuchungen an Sedimentkernen aus zwei Seen in Südnorwegen [7] ergaben eine deutliche Metallfreisetzung für den Hovvatn-See (pH 4,4 vor der Behandlung), wobei Zink, Kobalt und Nickel vor allem aus den leicht reduzierbaren Feststoffphasen mobilisiert wurden, während Cadmium bei verstärkter Versauerung aus organischen Komponenten abgegeben wurde. Das Fehlen derartiger Effekte in dem benachbarten Langtjern-See, der einen pH-Wert von 4,95 aufwies, läßt die Vermutung zu, daß bereits eine geringe Anhebung des pH-Werts um eine halbe Einheit, z.B. durch Zugabe von Kalk, einen nachhaltig positiven Einfluß auf mäßig versauerte Gewässer ausüben kann.

Die hier dargestellten Beispiele für die Metallverteilung in Seesedimenten stammen aus der Kupfer-Nickel-Minenregion von Sudbury in Ontario/Kanada [8] (Abbildungen 2–4). Der Verhüttungsbetrieb von Copper Cliff gilt als die größte Einzelquelle für Schwefeldioxidemissionen; um eine Verminderung der Abgabekonzentrationen zu erreichen, wurde 1972 als Hauptschornstein der „Superstack“ (381 m Höhe; Abbildung 5) errichtet, mit dem Erfolg, daß in der unmittelbaren Umgebung die Metall- und Schwefeldioxidbelastung spürbar nachgelassen hat, dafür jedoch weiter entfernte Regionen von sauren Niederschlägen entsprechend stärker als zuvor betroffen sind. Bei unserer Probenentnahme im Juli 1981 wies der Lake Ramsey (im Stadtgebiet von Sudbury) pH-Werte von 6 bis 7 auf, während das Wasser des 25 km südwestlich von Sudbury gelegenen Lake Wavy pH-Werte zwischen 4,0 und 4,5 anzeigte.

Entsprechend unterschiedlich ist auch die Entwicklung der Metallgehalte in den Sedimentprofilen während der vergangenen 100 Jahre Minen- und Hüttentätigkeit, wie sie sich beispielsweise in den Nickelkonzentrationen und der Verteilung der Nickel-Bindungsformen zeigt (Abbildung 6): Beide Profile sind in den älteren, vorindustriellen Ablagerungen nahezu identisch mit ca. 50% Residualanteil, 10–15% in organischer und sulfidischer Bindung, 30–40% in mäßig, 5% in leicht reduzierbaren Phasen. Der zunehmende Metalleintrag verschiebt die Bindungsanteile zugunsten der nicht-residualen, leichter verfügbaren Formen. Auf dem Höhepunkt der Metallemission – in den 50er und 60er Jahren – liegen nahezu 50% der Nickelkonzentrationen in den Sedimenten des Lake Ramsey als austauschbare Kationen vor; mit dem Rückgang des Nickeleintrags infolge des veränderten Abgastransports seit 1972 nimmt auch die austauschbare Nickelkomponente im Lake Ramsey ab. Im Lake Wavy dagegen nimmt der residual gebundene Nickelanteil zu, wahrscheinlich bedingt durch eine verstärkte Auslaugung der leichter

Tabelle 1. Metallgehalte (µg/l) in See-Wässern von Skandinavien und Nordamerika [5].

	Al	Cd	Mn	Zn
Normale Säurewerte (pH 6,0–7,8)	< 50	<0,1	<100	< 30
Saure See-Wässer (pH 4,1–5,3)	bis 600	0,6	400	120

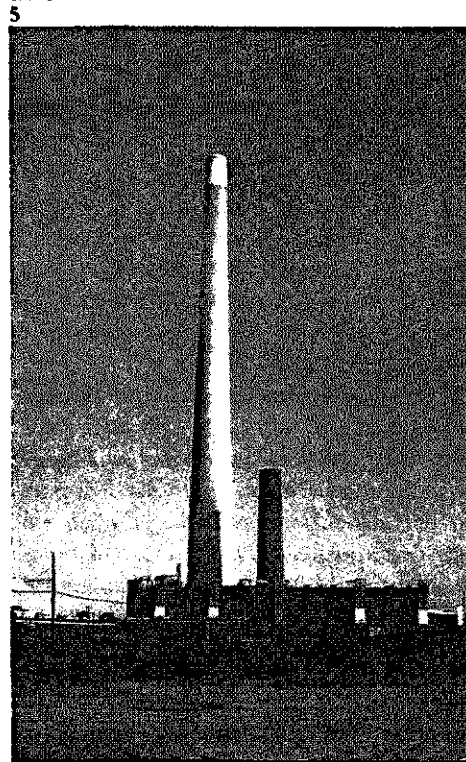
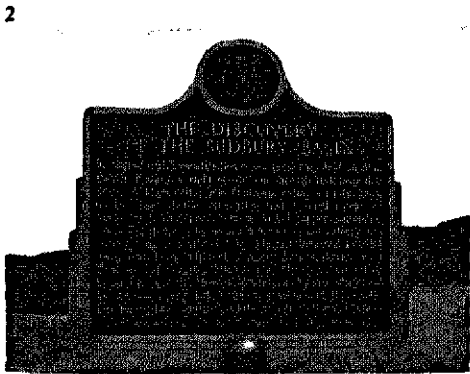


Abb. 2. Gedenktafel anlässlich der Entdeckung der großen Nickel-Kupfer-Sulfidlagertstätte von Sudbury in Ontario (Kanada) beim Bau der Kanadischen Pazifik-Bahn 1883. (Photo: W. Tietze)

Abb. 3. Die schwefelhaltigen Abgase der Erzhütten von Sudbury haben im Laufe der Jahrzehnte in weitem Umkreis alle Vegetation vernichtet. Wo einst feuchter nordischer Nadelwald stand mit einer Untervegetation von Heidel- und Preiselbeeren und Taigatiere lebten wie Wölfe, Bären und Elche, ist nun der ungeschützte Boden der Winderosion preisgegeben, und Sanddünen verstärken den Eindruck einer Wüstenlandschaft. (Photo: W. Tietze)

Abb. 4. Das anstehende Gestein wurde mit einer schwarzen Kruste aus Eisenverbindungen überzogen, auf der nicht einmal Flechten und Moose wachsen können. Nachdem seit 1972 der Riesenschornstein (Abbildung 5) die schwefeligen, metallreichen Abgase in große Höhe trägt und zerstreut, haben sich die Luftverhältnisse in Sudbury so verbessert, daß die Öde wieder bepflanzt werden kann, wenn man die Erde dafür heranschafft. (Photo: W. Tietze)

Abb. 5. Der „Superstack“ von Copper Cliff/Sudbury ist mit 381 m Höhe der größte Schornstein der Welt und gleichzeitig die stärkste Quelle für Schwefeldioxid-Emissionen. (Photo: W. Tietze)

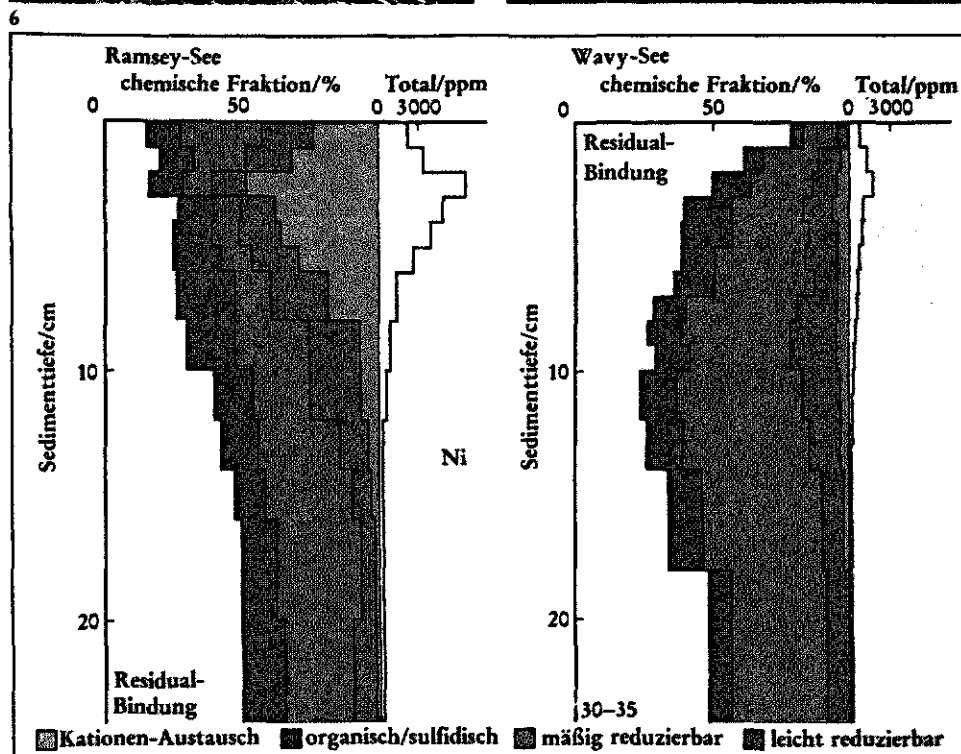


Abb. 6. Zeitliche Veränderungen der Bindungsformen von Nickel in Sedimenten aus dem Ramsey-See (pH 6-7) und Wavy-See (pH 4,0-4,5) in der Sudbury-Region (Ontario/Kanada) [8].

verfügbaren Nickelkomponenten unter dem Einfluß niedriger pH-Werte. Vergleicht man die Unterschiede in den Residualfraktionen der jüngsten Sedimentschichten beider Seen, so dürfte ungefähr die Hälfte des Nickelanteils der Feststoffe im Lake Wavy derzeit remobilisiert werden. Ähnlich beweglich wie Nickel sind die Anteile von Mangan und Kobalt, etwas weniger mobil die Gehalte von Zink und Cadmium, während die Auslaugung von Kupfer, Blei, Eisen und Chrom erst bei noch niedrigeren pH-Werten bedeutsam wird.

## 2. Übergangszone Fluß/Meer

In Flußmündungen steigen die Salzgehalte auf ca. 35‰ an; damit verbunden sind im allgemeinen Veränderungen der pH-Werte (pH 8.1 im Meerwasser) und der Schwebstoffkonzentrationen, letztere durch Flockungsprozesse, Aggregatbildung, Neubildung von partikulärer Substanz und durch Ausbildung von Trübungswolken im Grenzbereich verschiedener Wasserkörper. Während die erhöhten Schwebstoffgehalte und pH-Werte die Feststoffbindung der im Flußwasser gelösten Metallanteile fördern, hemmt der Chloridgehalt des Meerwassers die Adsorption von Schwermetallen an die Schwebstoffe und Sedimente.

Abbildung 7 zeigt [9], daß die Adsorption von Cadmium an Rheinsedimenten im Bereich der ersten Chlorinitätszunahme besonders stark behindert wird. Dieser Effekt ist vor allem bei niedrigen Schwebstoffgehalten zu beobachten, während bei hohen Feststofffrachten die normalen Sorptionsvorgänge offenbar nur wenig durch Chlorid beeinflusst werden. Unsere Experimente [9] haben ergeben, daß unter Meerwasserbedingungen die Menge an Manganoxid-Neubildungen um etwa das 30fache und die Schwebstoffkonzentrationen ungefähr 40mal höher sein müssen als unter Süßwasserverhältnissen, um die gleiche Menge an gelösten Cadmium zu binden.

In einem weiteren Versuch zur Bestimmung der Metallfreisetzung unter dem Einfluß erhöhter Salzgehalte wurden anoxische Rheinsedimente sechs Wochen lang in großen Glaszylindern in Suspension gehalten. Die Tabelle 2 zeigt, daß in den Vergleichsmessungen mit Süßwasser keine Remobilisierung erfolgt (in einigen Fällen wurde sogar eine zusätzliche Feststoffbindung von Metallen aus dem wäßrigen Medium beobachtet),

während bei Behandlung mit Meerwasser nahezu 50% der ursprünglichen Cadmiummenge in den Schwebstoffen freigesetzt wurde:

Aus der Abbildung 8 wird deutlich [11], daß die Freisetzung von Mangan – bei relativ geringen Prozentanteilen – unmittelbar nach der Behandlung beginnt, während das Maximum der Cadmiumremobilisierung erst nach 2 bis 3 Wochen erreicht ist. Da die Dispersionsgeschwindigkeit der Sedimente, bei z.B. Baggerarbeiten, viel größer ist als die Geschwindigkeit der Metallfreisetzung, sind diese Effekte lange Zeit unbemerkt geblieben. Nach ersten Beobachtungen einer Metallremobilisierung in der Scheldemündung [12] brachten die Untersuchungen im Mündungsgebiet der Weser unterhalb von Bremen [13] einen direkten Hinweis auf die Freisetzung von Cadmium aus Flußwasser-Schweb bei erhöhten Salzgehalten (Abbildung 9). Die höchsten gelösten Cadmiumkonzentrationen wurden bei ungefähr 6‰ Salzgehalt, d.h. im ersten Anstieg der Chloridgehalte, gemessen. Im äußeren Flußmündungsbereich findet sich wieder eine Abnahme der Cadmiumkonzentrationen, die vermutlich auf eine Wiederadsorption (bzw. Mitfällung) von gelöstem Cadmium oder auf die Verdünnung mit dem noch relativ „sauberen“ Meerwasser zurückzuführen ist.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Metalle dürfte in erster Linie die höhere Stabilität des Chloro-Komplexes von Cadmium ( $K_1 = 10^{2.0}$ ) im Vergleich zu anderen Metall-Chloro-Komplexen (z.B. für Zink =  $10^{-0.19}$ ) sein.

Nach experimentellen Daten [10] scheint dieser Effekt bereits in salzbelasteten Binnengewässern wirksam zu sein: Bei Chloridgehalten von 200 mg/l – z.B. im Niederrhein – war die „normale“ Adsorptionsrate von Cadmium an Feststoffen um ca. 20% geringer, bei 1000 mg Cl<sup>-</sup>/l – Beispiel Weser – um

40 bis 50% geringer als in unbelasteten Gewässern. Die Verringerung des Salzeintrags aus den Minen im Elsaß und in Thüringen könnte deshalb auch die Verfügbarkeit von Cadmium in diesen Wässern reduzieren.

## 3. Oxidation und Reduktion

Wegen ihrer großen Sorptionskapazität stellen Eisenoxidhydrate und Manganoxide besonders wichtige Regulierungsfaktoren für den Spurenmetallhaushalt in einem Gewässer dar; ihre Auflösung unter dem Einfluß reduzierender Bedingungen kann die Freisetzung adsorbierter (bzw. kopräzipitierter) Metalle zur Folge haben.

Reduktionsvorgänge, meist ausgelöst durch die Zersetzung organischer Substanzen und vermittelt durch Mikroorganismen, laufen normalerweise in einer definierten Folge ab [14], die mit einer verstärkten Sauerstoffzehrung beginnt und über die Mangan-, Nitrat- und Eisenreduktion (post-oxische Phase) zur Reduktion von Sulfat (Sulfid-Phase) bis zur Bildung von Methan führen kann. Untersuchungen an Porenlösungen von Tiefsee-Sedimenten [15] zeigen die ersten Stufen dieser Abfolge als ausgeprägte Maxima der Nitrat-, Mangan- und Eisenkonzentrationen in unterschiedlichen Tiefenlagen (Abbildung 10); Froehlich et al. [15] weisen darauf hin, daß bei der Fe-Reduktion nur ein geringer Anteil – vor allem in Hydroxid-Überzügen – zur Verfügung steht, während der Großteil in Silikatmineralien bei diesen Vorgängen nicht erfaßt wird.

Geringe, jedoch über geologische Zeitspannen ablaufende, Veränderungen der Redoxpotentiale am Tiefseeboden sind – zusammen mit Lösungs-, Kompaktions- und Diffusionsvorgängen – die Ursache für die Bildung von Manganknollen und für die Anreicherung von Wertmetallen wie Kobalt, Nickel, Kupfer und Molybdän. In einem erweiterten E<sub>h</sub>-Bereich stellen – wie Degens und Stoffers

Tabelle 2. Metallfreisetzung von anoxischem Rheinsediment durch Behandlung mit Süßwasser und Meerwasser [10].

	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
Flußwasser	-0.8	0.9	-2.0	1.0	0 %
Meerwasser	2.2	2.0	2.5	49	0.1%

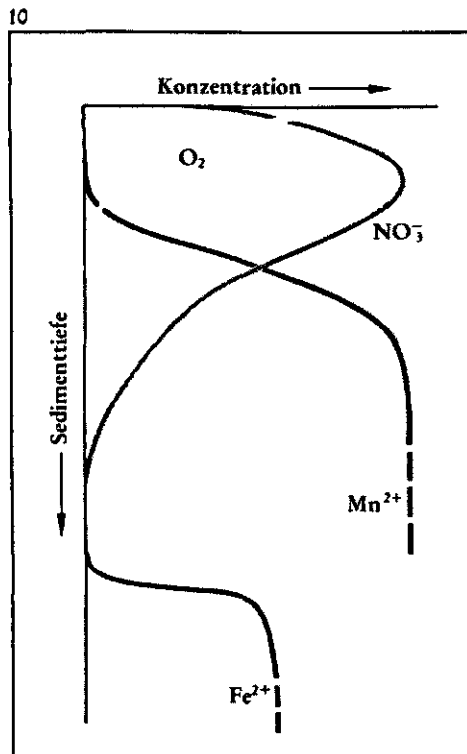
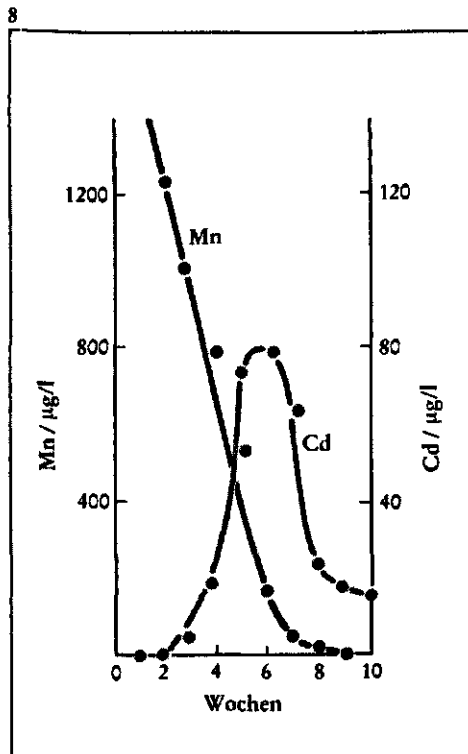
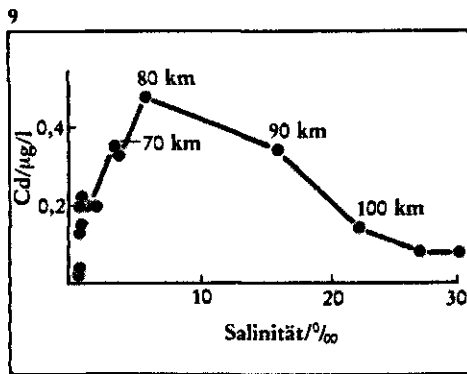
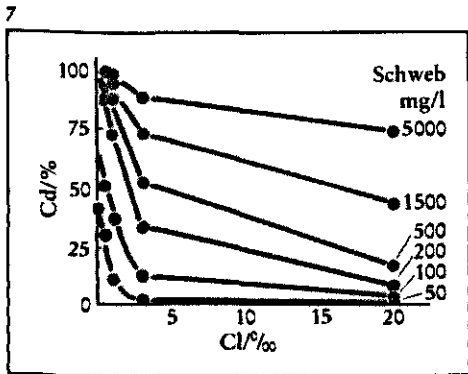


Abb. 7. Einfluß der Chlorinität und Schwebstoffkonzentration auf die Adsorptionsrate von Cadmium an Rhein-Schweb [9].

Abb. 8. Zeitliche Entwicklung der Metallfreisetzung aus anoxischem Rheinsediment bei Behandlung mit Meerwasser [11].

Abb. 9. Zu- und Abnahme der gelösten Cadmiumkonzentrationen im Längsschnitt durch die Wesermündung. Die Zahlen in der Graphik geben die Entfernungen (in km) flussabwärts von Bremen an [13].

Abb. 10. Schematischer Verlauf der Sauerstoff-, Nitrat-, Mangan- und Eisenkonzentrationen in den Porenlösungen von Tiefsee-Sedimentkernen (oberste 5 bis 20 cm) [nach 15].

[16] in einer vergleichenden Studie verschiedener See-Sedimente gezeigt haben – diese Auflösungs- und Fällungsprozesse an den Grenzflächen geschichteter Wasserkörper wirksame Rückkoppelungsmechanismen dar, die zur Bildung schichtgebundener Lagerstätten in der geologischen Vergangenheit führen konnten. Für die Untersuchung von Prozessen der diagenetischen Remobilisierung haben wir eine Behandlung mit schwachen Reduktionsmitteln vorgeschlagen, mit denen eine Differenzierung der Metalle hinsichtlich ihrer relativen Verfügbarkeit aus Sedimenten und Mikroknollen – den Zwischenreservoirs bei der Bildung von Mangan-konkretionen – möglich ist [17].

Die diagenetischen Prozesse in stärker kontaminierten Sedimenten reichen meist bis in den Bereich der Sulfat-Reduktion und Methanproduktion; dies gilt vor allem für die Deponierung von Baggerschlämmen. Zur Erforschung dieser Vorgänge wurden in ei-

nem Feldversuch drei Becken von 80 x 30 x 6 m ausgehoben, mit Fluß-, Ästuar- und Meeresedimenten gefüllt und die Porenwasser-Zusammensetzung über eine Zeitspanne von 600 Tagen gemessen. Von dem umfangreichen Datenmaterial [18] sind in der Abbildung 11 die Meßwerte für Sulfat und Eisen aufgetragen. Es wird deutlich, daß die Reduktion von Sulfat zu Sulfid ein weitgehend kontinuierlicher Vorgang ist, der unmittelbar nach der Ablagerung der Schlämme einsetzt. Die Eisenwerte steigen in der ersten Phase des Reduktionsvorganges an und fallen dann nach ca. 50 Tagen ab – eine Folge der Bildung von Eisensulfiden, die schwer löslich sind. Ähnlich verhält sich Arsen, das im allgemeinen eng mit den Eisenoxidhydratphasen verbunden ist, während z.B. die Freisetzung von Chrom (das keine Sulfidphase ausbildet) kontinuierlich über die gesamte Beobachtungszeit ansteigt.

Da auch in Anwesenheit hoher Sulfid-Gehal-

te häufig eine starke Anreicherung von Schwermetallen in Porenlösungen beobachtet wird, muß angenommen werden, daß die Komplexbildung durch organische Substanzen erfolgreich mit der Ausfällung von Schwermetallsulfiden konkurriert, bzw. daß die Einbindung von Metallen in organische Komplexe zu einem früheren Stadium des Reduktionsvorganges erfolgt und die nachfolgende Zunahme der Sulfidkonzentrationen damit weniger wirksam ist [19].

Bei einer mechanischen Umlagerung der Sedimente – durch Erosion, Baggertätigkeit und Bioturbation – können die metallreichen Porenlösungen in das Oberflächenwasser gelangen; vermutlich ist dies eine Hauptursache für die starken Schwankungen von Schwermetallgehalten in Fließgewässern.

Redoxveränderungen erschweren die Unterbringung von Minenabfällen; insbesondere die Oxidation von sulfidischen Komponen-

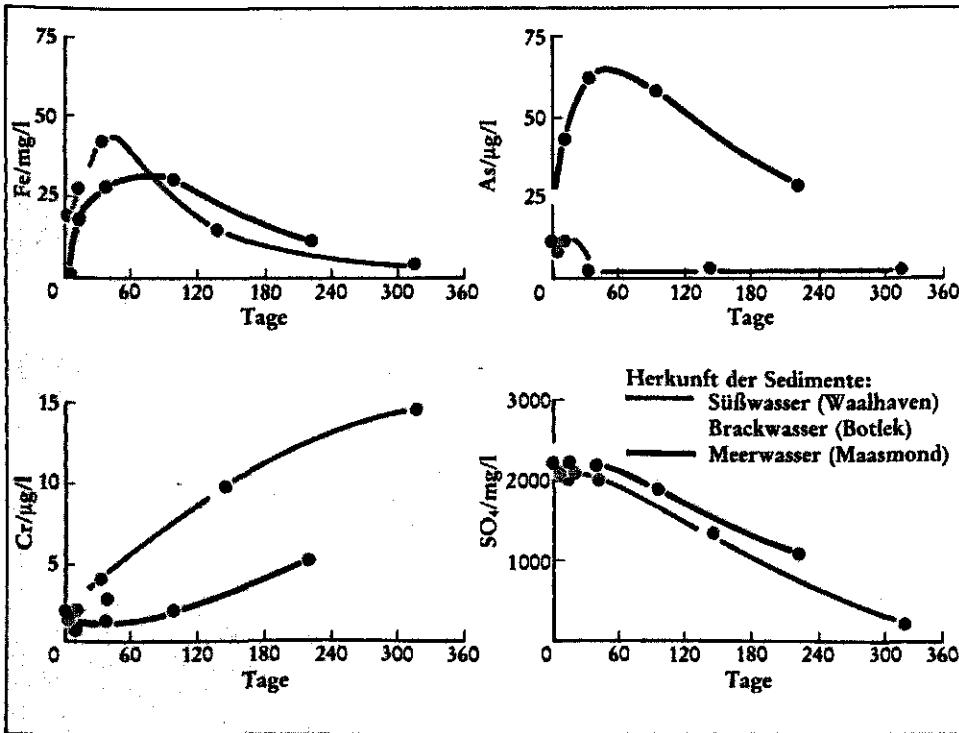


Abb. 11. Zeitlicher Ablauf (Versuchsdauer 365 Tage) der Konzentrationen von Sulfat, Eisen, Arsen und Chrom in den Porenlösungen einer Baggerschlamm-Versuchsdeponie [18].

ten – vor allem Pyrit – mit einer starken Absenkung der pH-Werte führt zu einer Freisetzung von Metallen, die zu einer Gefahr für Grund- und Oberflächenwässer werden. Die Arbeitsgruppe in Haren hat diese Prozesse in tropischen Gebieten untersucht, wo durch die starken Regenfälle bei relativ hohen Temperaturen in Luft ( $>27^{\circ}\text{C}$ ) und Boden ( $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ ) das ganze Jahr über der Stoffumsatz besonders hoch ist.

Abbildung 12 zeigt, wie stark der Einfluß des Grundwasserstandes in Minenablagerungen auf den Pflanzenwuchs ist. In dem Teil ohne Pflanzen ist der Grundwasserspiegel niedrig; Sauerstoffzutritt im Boden ist möglich. Die Oxidation von sulfidischen Mineralen bedingt einen sehr niedrigen pH-Wert und die Freisetzung von Schwermetallen und Aluminium in Konzentrationen die für Pflanzen toxisch sind. In dem Teil, wo der Grundwasserspiegel der Oberfläche nahe kommt, gibt es kaum Sauerstoff, und die Konzentrationen an Schwermetallen und Aluminium sind nicht toxisch. In der Übergangszone fallen bei Trockenheit Schwermetallverbindungen an der Oberfläche aus (die grün-bläuliche Verfärbung im Bild).

Als vertretbare Problemlösung trotz begrifflicherweise erheblicher Bedenken gilt die Deponie der Minenabfälle im Meer, wo die Sulfidoxidation um ein Vielfaches geringer und damit auch die Schwermetallmobilisierung stark reduziert ist.

#### 4. Synthetische Komplexbildner

Ein überhöhter Eintrag von wachstumsfördernden Substanzen wie Phosphor und Stickstoff in stehende und langsam fließende Gewässer führt zu Sauerstoffmangel, Faulschlammabildung und am Ende zur völligen Verödung. Es wird deshalb versucht – neben dem Einsatz zusätzlicher Klärstufen für phosphatreiche Abwässer – in bestimmten Bereichen nährstoffärmere Ersatzsubstanzen einzuführen. Am aussichtsreichsten erschien ein Ersatz der Polyphosphate in den Waschmitteln durch Salze der Aminokarbonsäuren; insbesondere das Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure (NTA) vereinigt die Vorteile einer guten Waschwirkung mit der Möglichkeit einer großtechnischen Herstellung.

Obwohl NTA in einigen Ländern, z.B. in Kanada, bereits in größerem Umfang den Waschmitteln zugegeben wird, bestehen in der Bundesrepublik Deutschland immer noch Bedenken gegen einen Einsatz dieser Substanzen, u.a. wegen der starken Komplexbildungswirkung, durch die giftige Schwermetalle aus den Feststoffen freigesetzt werden und in die Trinkwasserversorgung gelangen können [20]. Es ist noch strittig, bei welchen NTA-Konzentrationen eine aktive Remobilisierung von Metallen aus den Ablagerungen auf dem Gewässergrund wirksam wird.

Experimentelle Untersuchungen mit Rheinschwebstoffen und NTA-haltigen Lösungen

[21] haben jedoch gezeigt, daß der kritische Effekt von NTA vielmehr in einer Hemmung der normalerweise stattfindenden Adsorption von Schwermetallen an den Feststoffen zu suchen ist; es ist anzunehmen, daß diese Mechanismen, die praktisch eine Entgiftung der Lösungsphase darstellen, im Bereich der Abwasserreinigungsanlagen noch stärker gehemmt werden. In der Abbildung 13 sind die Ergebnisse für die Cadmium-Sorption an Rheinsediment-Suspensionen ( $200\text{ mg/l}$ ) bei drei verschiedenen pH-Stufen ( $\text{pH } 6, 7 \text{ und } 8$ ) dargestellt. Es wird deutlich, daß bereits bei NTA-Konzentrationen von  $200\text{--}500\text{ }\mu\text{g/l}$  insbesondere bei höheren pH-Werten ein nachhaltiger Hemmeffekt auf die Cadmium-Sorption eintritt. Eine Berechnung, in die wesentliche hydrologische Informationen aufgenommen wurden, zeigt, daß bei einem vollständigen Ersatz aller Phosphate in Waschmitteln im gesamten Einzugsgebiet des Rheins eine maximale Konzentration von  $580\text{ }\mu\text{g/l}$  NTA zu erwarten ist; bei diesen NTA-Gehalten kann ein Einfluß auf das Verhalten von Metallen nicht ausgeschlossen werden [18]. In besonders stark genutzten Gewässern, z.B. in dem Emscher Ruhrgebiet, ist mit noch höheren NTA-Konzentrationen zu rechnen.

Der wichtige Einfluß der pH-Werte, insbesondere durch die unterschiedliche Oberflächenladung der sedimentbildenden Partikel, wird in der Abbildung 14 an zwei Beispielen dargestellt [22]. Bei der Wechselwirkung ei-

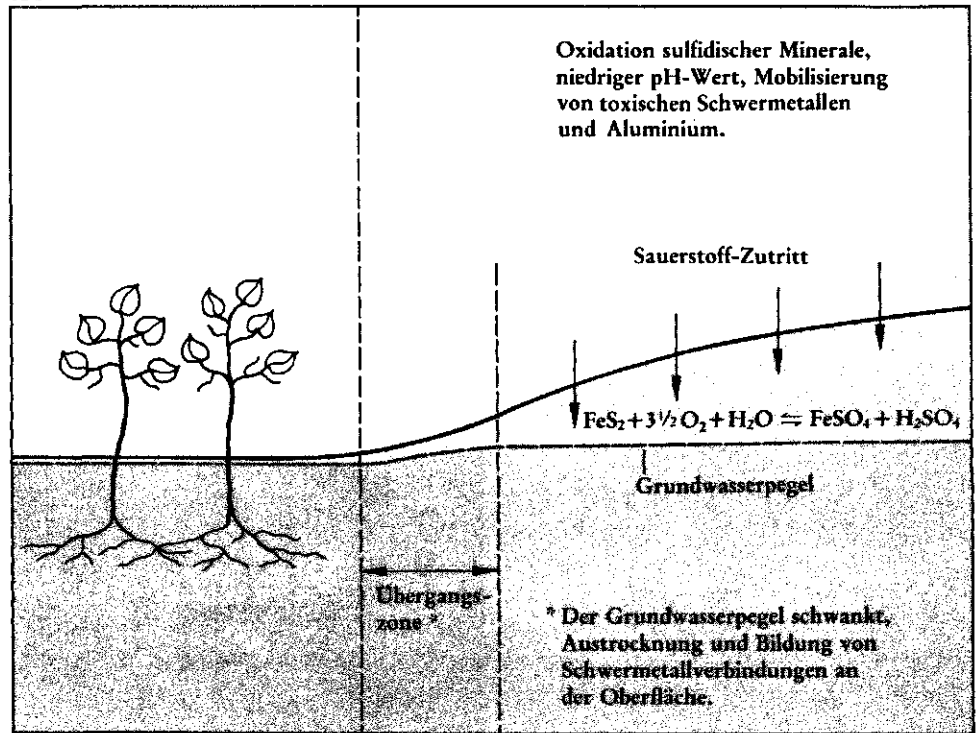


Abb. 12. a und b. Sulfidische und oxidische Metallphasen im Anschnitt einer Deponie von Minenabfällen in Neu-Guinea. a) Photographie b) Schematische Rekonstruktion. Pflanzenwuchs ist nur im Bereich höherer Grundwasserstände möglich, wo Sauerstoffmangel eine Oxidation sulfidischer Minerale verhindert. Die bläulich-grünliche Färbung im Bildvordergrund zeigt die Ausfällung von Schwermetallverbindungen an. (Photo: W. Salomons)

Abb. 13. Veränderung der Adsorptionsraten von Cadmium an Rheinsedimenten unter dem Einfluß verschiedener NTA-Konzentrationen [21].

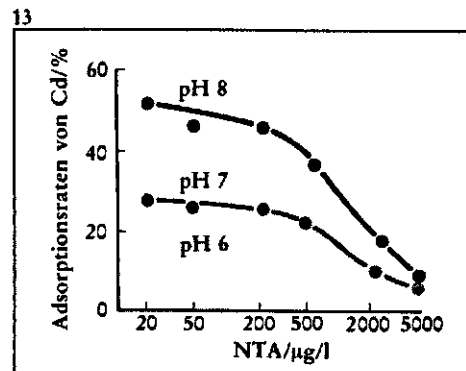
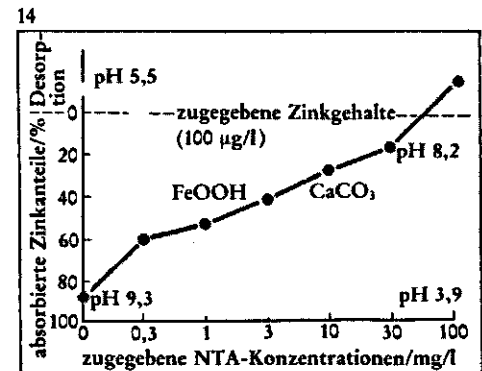


Abb. 14. Einfluß verschiedener Konzentrationen von Nitrilotriessigsäure auf die Sorption von Zink (100 µg/l in der Versuchslösung) an Calcit- und Goethitpartikeln (1 g/l) nach verschiedenen Behandlungszeiten [22].

ner Zink-Lösung mit Calcitpartikeln werden ca. 90% der ursprünglich gelösten 100 µg Zn/l adsorbiert; bereits die Zugabe von 0,3 mg/l NTA verringert diese Eliminierungsrate auf 60%, bei 3 mg/l NTA auf 40%, bei 30 mg/l NTA auf 15% und bei Zugabe von 100 mg/l NTA werden zusätzliche Zinkanteile aus den Calcitpartikeln freigesetzt. Im Gegensatz zu den alkalischen Calcitsuspensionen reagiert die Versuchslösung mit Goethitpartikeln sauer; die geringe Zinkeliminierung im Null-Versuch wird durch Zugabe von 0,3 mg/l NTA nur wenig verändert, während bereits bei ca. 1 mg/l NTA die Adsorptionsrate auf über 80% ansteigt. Parallelversuche mit Bleilösungen zeigen für Calcitsuspensionen eine ähnliche Entwicklung wie bei Zink; die Wechselwirkung mit Goethitpartikeln ergibt dagegen bei niedrigen NTA-Konzentrationen (0,3 mg/l) eine nahezu 100prozentige Blei-Eliminierung, die bei höheren NTA-Gehalten deutlich zurückgeht (auf ca. 50%).



Ein Einfluß selbst geringer NTA-Gehalte auf diese Systeme ist unverkennbar. Hinsichtlich weiterreichender ökologischer Auswirkungen gibt es vorerst aber nur Vermutungen: Beispielsweise könnten aus den hochkontaminierten Hafenschlämmen von Rotterdam und Hamburg (siehe Abschnitt „Problemlösungen“), die bislang – ungewollt – einen wirksamen Rückhaltmechanismus für den Metalleintrag aus Rhein/Maas bzw. Elbe in die Nordsee darstellen, Schwermetalle komplexiert und freigesetzt werden (mit 1 mg NTA/l und bei einem Feststoff/Lösungsmittelverhältnis von 1:1000 wurden aus Sedimenten des Rheins bzw. der Elbe ca. 50µg/l bzw. 200 µg/l Zink experimentell remobilisiert [21, 22]). Möglicherweise werden durch eine „Umkomplexierung“, bei dem die höheren Erdalkaligehalte des Meerwassers Schwermetalle teilweise aus ihren NTA-Komplexen verdrängen, die so remobilisierten Schwermetalle in eine für die Ästuar-Organismen leichter verfügbare Form gebracht.

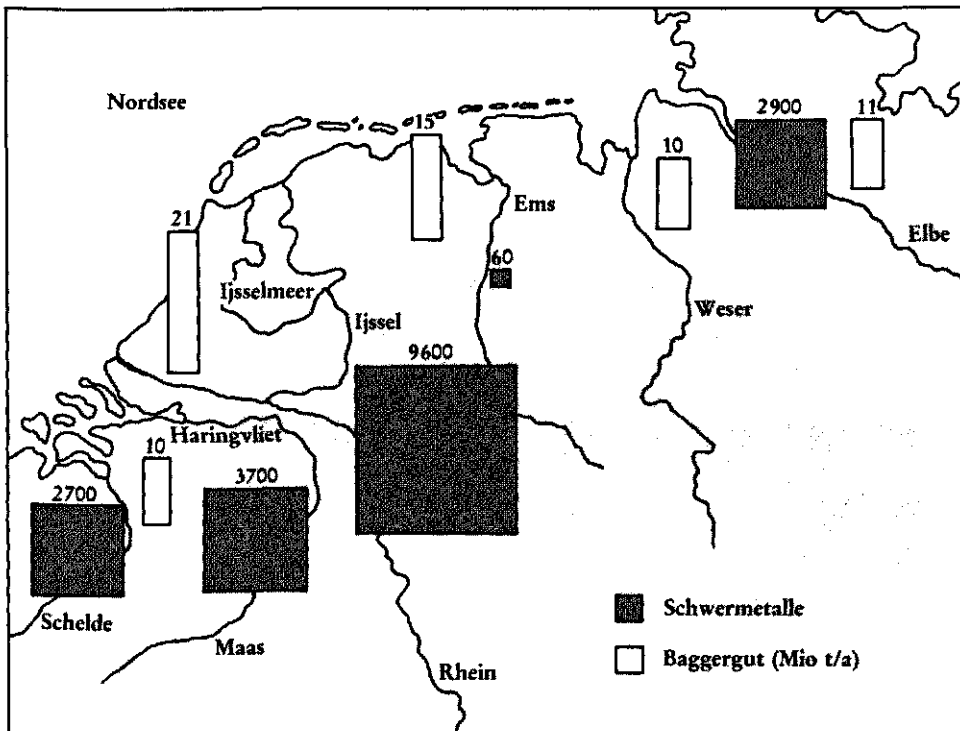


Abb. 15. Jährliche Transportrate (in Tonnen) von Metallen in den Schwebstoffen von Flüssen in den Niederlanden, Belgien und Westdeutschland, sowie Baggergut-Mengen in den Flußmündungen von Schelde, Maas/Rhein, Ems, Weser und Elbe [10].

#### 4. Problemlösungen

Eine Vielzahl von Maßnahmen kann ergriffen werden, um die Freisetzung von Metallen aus kontaminierten Feststoffen einzuschränken oder zu verhindern. Wir geben abschließend einige Beispiele aus dem Bereich der Baggerschlammverbringung, wo sich – infolge eines gesteigerten Materialanfalls bei gleichzeitigem Mangel an geeigneten Ablagerungsflächen – besonders vielschichtige Probleme ergeben haben, vor allem in Hafengebieten, z.B. von Rotterdam (ca. 20 Mill. m<sup>3</sup>/Jahr; s. Abbildung 15), von Antwerpen, Bremerhaven und Hamburg (jeweils ca. 10 Mill. m<sup>3</sup>/Jahr). Als Verfahren werden eingesetzt bzw. diskutiert:

a) Die **mechanische Trennung** der Sand- und Feinkomponenten durch Auf- und Längsstromklassierung kann problematische Baggerschlamm-Mengen beträchtlich reduzieren; während ein Großteil der Schadstoffe in den Schlickanteilen konzentriert wird, kann der Grobkornanteil als Baumaterial dienen [23].

b) **Chemische Mittel zur Festlegung** von Schwermetallen sind u.a. Ionenaustauscher, die jedoch bislang – wegen der hohen Kosten – nur in besonders schwierigen Fällen eingesetzt wurden [24], oder die Zugabe von Karbonat, da bei höheren pH-Werten die meisten Schwermetalle weniger mobil sind, wie von karbonatreichen Böden bekannt.

c) **Chemische oder biologische Mittel zur Auslaugung** von Schwermetallen umfassen Abfallsäuren [25], aber auch den Einsatz einer bakteriellen Laugung, mit der z.Z. vor allem minderwertige Erze oder Abraum erschlossen werden [26].

d) Das Abfließen von schadstoffhaltigen Lösungen kann durch **Einbringen von Barrieren** („containment“) aus Bentonit oder Zement verhindert werden; eine weitere Möglichkeit ist die Lagerung der kontaminierten Sedimente unter anoxischen Bedingungen, z.B. in Seen, die bereits „umgekippt“ sind [27] oder in marinen Küstenbecken [28].

e) Die Deponie hochbelasteten Baggerschlammes aus dem Rotterdamer Hafen auf einer **künstlichen Insel**, die später als Naturschutzgebiet dienen soll, wird z.Z. in den Niederlanden ernsthaft erwogen.

Als wichtigste Voraussetzung für eine nachhaltige Verbesserung der Situation kontaminierter Feststoffe – Klärschlämme, Filterschlämme, Baggergut, Flugaschen, Gewässersedimente und -schwebstoffe – sind jedoch Maßnahmen „vor Ort“, die den Schadstoff-Eintrag beim konzentrierten Anfall drastisch senken.

#### Literatur

- [1] U. Förstner, G. Wittmann: Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2. Auflage, Springer, Heidelberg 1981, 486 S.
- [2] W. Salomons, U. Förstner: Metals in the Hydrological Cycle. Springer, Heidelberg 1983 (in Bearb.).
- [3] W. Salomons, U. Förstner: Trace metal analysis on polluted sediments, Part II. Evaluation of environmental impact. Environ. Technol. Letts. 1, (1980) 506–517.
- [4] U. Förstner, W. Calmano: Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen; Ztschr. Vom Wasser 59, (1982) 83–92.
- [5] T. A. Haines: Acidic precipitation and its consequences for aquatic ecosystems: A review; Trans. Amer. Fisheries Soc. 110, (1981) 669–707.
- [6] D. W. Schindler et al.: Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radionuclides from the sediments of a freshwater lake. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37, (1980) 373–377.
- [7] R. Reuther, R. F. Wright, U. Förstner: Distribution and chemical forms of heavy metals in sediment cores from two Norwegian lakes affected by acid rain. Proc. Intern. Symp. Heavy Metals in the Environment,



Amsterdam, Sept. 14–18, 1981, S. 318–321.

[8] R. Reuther, U. Förstner, R. J. Allan: Chemical forms of heavy metals in sediment cores from lakes near Sudbury, Ontario (Canada). Abstr. 11. IAS-Congress, Hamilton/Ontario, Aug. 22–27, 1982, S. 33.

[9] W. Salomons: Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries; *Environ. Technol. Letts.* 1, (1980) 356–365.

[10] W. Salomons et al.: Help! Holland is plated by the Rhine; *IAHS Publ. No.* 139 (1982), 255–269.

[11] W. Salomons: Mobilisierung von Schwermetallen aus Baggergut in der Nordsee. Delft Hydraulics Report No. R 1024 (1975).

[12] W. Salomons, W. Eysink: Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the Southern North Sea; in: *Proceedings Holocene Marine Sedimentation in the North Sea*. Blackwell Science Publishers, Oxford 1981.

[13] W. Calmano, S. Wellershaus: in Bearb.

[14] R. A. Berner: A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Petrol.* 51, (1981) 359–365.

[15] P. N. Froehlich et al.: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, (1979) 1075–1090.

[16] E. T. Degens, P. Stoffers: Phase boundaries as an instrument for metal concentration in geological systems; in D. D. Klemm, H.-J. Schneider (Eds.) *Time- and Strata-Bound Ore Deposits*. Springer, Heidelberg 1977, S. 25–45.

[17] G. Pfeiffer, U. Förstner, P. Stoffers: Speciation of reducible metal compounds in pelagic sediments by chemical extraction. *Senckenbergiana Marit.* 14, (1982) 23–38.

[18] W. Salomons and H. Kerdijk: Early diagenetic reactions and their importance for the dumping of dredged material. In preparation (1982).

[19] R. O. Hallberg: Metal-organic interaction at the redoxcline; in: W. E. Krumbein

(Ed) *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, Bd. 3, Ann Arbor Sci. Publ., S. 356–358.

[20] Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh: Stellungnahme zum Einsatz von organischen Komplexbildnern in Wasch- und Reinigungsmitteln, München 28. 5. 1980.

[21] W. Salomons, J. A. van Paege: Prediction of NTA levels in river systems and their effect on metal concentrations. *Proc. Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, Sept. 14–18, 1981, S. 694–697.

[22] C. Schumann, U. Förstner: in Bearb.

[23] H. Christiansen, G. Öhlmann, L. Tent: Probleme im Zusammenhang mit dem Anfall von Baggergut im Hamburger Hafen. *Wasserwirtschaft* 72, (1982) 385–389.

[24] Weiter Schwermetallbelastung im Vorderharz? *Umschau* 82, H. 12 (1982) S. 380.

[25] G. Müller, S. Riethmayer: Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung schwermetallbelasteter Baggerschlämme. *Chemiker-Ztg.* 106, (1982) 289–292.

[26] C. L. Brierley: Bacterial leaching. *CRC Critical Reviews in Microbiology*, Nov. 1978, 207–262 (s. a. *Spektrum der Wissenschaft*, Okt. 1982, S. 44–57).

[27] T. A. Jackson: The biogeochemistry of heavy metals in polluted lakes and streams at Flin Flon, Canada, and a proposed method for limiting heavy-metal pollution of natural waters. *Environ. Geol.* 2, (1978) 173–189.

[28] W. K. Faisst: Digested sludge: characterization and modeling for ocean disposal. Vortrag beim 175th Meeting American Chemical Society, Anaheim, Calif., S. 194–197.

Prof. Dr. Ulrich Förstner, geboren 1940 in Ebingen/Württ., Promotion 1967 in Mineralogie an der Universität Tübingen, Habilitation 1971 in Mineralogie-Petrographie an der Fakultät für Geowissenschaften der Universität Heidelberg, 1974 bis 1982 Professor für Mineralogie am Institut für Sedimentforschung der Universität Heidelberg, seit Mai 1982 Leiter des Arbeitsbereichs Umweltschutztechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg.

Dr. Willem Salomons, geboren 17. 5. 1945, Studium der Fächer Anorganische Chemie und Geologie in Groningen. Promotion an der Universität Groningen (1973) über die chemische und Isotopengeochemische Zusammensetzung von Karbonaten während eines Erosions-Sedimentations-Zyklus. Zur Zeit Wissenschaftlicher Leiter der Abteilung Geochemie am Institut für Wasserbau in Delft. Arbeitsgebiete: Herkunft, Verbreitung und Auswirkungen von toxischen Schwermetallen in der Umwelt, insbesondere bei der Verbringung von Baggergut, Flugasche und Minenabfällen.

#### Anschriften:

Prof. Dr. Ulrich Förstner, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eissendorfer Straße 38, 2100 Hamburg 90.

Dr. Willem Salomons, Delft Hydraulics Laboratory Haren Branch, c/o Institute for Soil Fertility, P. O. Box 30003, 9750 RA Haren (GR) Niederlande.