



**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH**

**Exemplarische  
Untersuchungen  
von Wechselwir-  
kungsreaktionen  
UTD-relevanter  
chemisch-  
toxischer Abfälle  
mit hochsalinaren  
Lösungen**



I  
Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH

Exemplarische  
Untersuchungen  
von Wechselwir-  
kungsreaktionen  
UTD-relevanter  
chemisch-  
toxischer Abfälle  
mit hochsalinaren  
Lösungen

H.-J. Herbert, J. Mönig

Braunschweig  
Juli 1996



GSF-Forschungszentrum  
für Umwelt und Gesundheit  
GmbH

Institut für Tieflagerung

GRS - 126  
ISBN 3-923875-79-7

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02 C 0072 6 gefördert. Im Zeitraum bis Juni 1995 wurden die Arbeiten vom GSF-Forschungszentrum am Institut für Tief Lagerung in Braunschweig durchgeführt, ab Juli 1995 von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH im neugegründeten Fachbereich Endlagersicherheitsforschung. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

# INHALT

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Problemstellung und Ziele .....	2
1.2 Auslaugverfahren .....	2
1.3 Geochemische Modellrechnungen .....	6
<b>2 Experimentelle Verfahren</b> .....	<b>7</b>
2.1 IfT-Kaskadenauslaugung.....	7
2.1.1 Versuchsdurchführung .....	11
2.1.2 Ausgangslösungen .....	14
2.2 Analytische Methoden .....	15
2.2.1 Anforderungen.....	15
2.2.2 ICP-OES.....	16
2.2.3 ICP-MS .....	18
2.2.4 Titration.....	21
2.3 Qualitätssicherungsmaßnahmen .....	21
<b>3 Ergebnisse der Auslaugversuche</b> .....	<b>27</b>
3.1 Auslaugung des Abfalls IfT96.....	27
3.1.1 Charakterisierung des Abfalls IfT96.....	27
3.1.2 Ergebnisse der Auslaugung mit Q-Lösung .....	32
3.1.3 Ergebnisse der Auslaugung mit NaCl-Lösung .....	43
3.2 Auslaugung des Abfalls IfT30.....	52
3.2.1 Charakterisierung des Abfalls.....	52
3.2.2 Ergebnisse der Auslaugung mit Q-Lösung .....	55
3.3 Wiederholbarkeit von Kaskadenauslaugversuchen.....	63
3.4 Vergleich der Auslaugbarkeit von Schwermetallen durch unterschiedliche Ausgangslösungen .....	66
3.5 Gefährdungspotential der Eluate .....	67
<b>4 Grundlagen für die geochemische Modellierung</b> .....	<b>71</b>
4.1 Einleitung.....	71
4.2 Thermodynamische Grundlagen.....	72
4.2.1 Salzhaltige Lösungen .....	72

4.2.2	Das Pitzer-Modell.....	76
4.2.3	Ermittlung von Pitzer-Koeffizienten.....	81
4.2.4	Benutztes Rechenprogramm und thermodynamische Datenbasis .....	84
4.3	Erweiterung der Datenbasis für die Modellierung .....	85
4.3.1	Binäre Zn-haltige Systeme .....	85
4.3.2	Binäre Cd-haltige Systeme .....	93
4.3.3	Ternäre Zn-haltige Systeme .....	96
4.3.4	Ternäre Cd-haltige Systeme .....	104
4.3.5	Zusammenfassung .....	109
<b>5</b>	<b>Geochemische Modellierung der Auslaugversuche.....</b>	<b>113</b>
5.1	Auslaugung von IfT96.....	113
5.1.1	Sättigungsverhältnisse in den Eluaten.....	113
5.1.2	Abfall und Modellabfall .....	127
5.1.3	Modellierung der Auflösung des Modellabfalls IfT96 mit Q-Lösung .....	130
5.1.4	Modellierung der Auflösung des Modellabfalls IfT96 mit NaCl-Lösung.....	146
5.2	Auslaugung von IfT30.....	160
5.2.1	Sättigungsverhältnisse in den Eluaten.....	160
5.2.2	Abfall und Modellabfall .....	166
5.2.3	Modellierung der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung .....	167
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>173</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>177</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Bild 2.1</b>	Schema der Kaskadenauslaugung .....	9
<b>Bild 2.2</b>	Aufbau der Elutionsgefäße und Prinzip der Druckfiltration.....	11
<b>Bild 2.3</b>	Arbeitsabläufe während einer Kaskade bei der Auslaugung in Druckfiltrationsgefäßen .....	12
<b>Bild 2.4</b>	Mittelwertregelkarte und Spannweitenregelkarte für die Messung von Mg in $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen mit ICP-OES bei Verwendung einer definierten Kontrolllösung. ....	22
<b>Bild 3.5</b>	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung .....	37
<b>Bild 3.6</b>	Entwicklung der Spurenelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung .....	39
<b>Bild 3.7</b>	Gemessene Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung im aufgeklappten Tetraeder $Zn-Mg-SO_4-K_2$ .....	40
<b>Bild 3.8</b>	Gemessene Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung im aufgeklappten Tetraeder $Zn-Mg-SO_4-K_2$ .....	49
<b>Bild 3.9</b>	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung in 15 Kaskaden .....	50
<b>Bild 3.10</b>	Entwicklung der Spurenelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung in 15 Kaskaden .....	51
<b>Bild 3.11</b>	Entwicklung der Konzentrationen für die Elemente des hexären Systems der ozeanischen Salze in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung in 21 Kaskaden.....	60
<b>Bild 3.12</b>	Entwicklung der Neben- und Spurenelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung in 21 Kas- kaden .....	61
<b>Bild 3.13</b>	Vergleich von Ergebnissen zweier unabhängiger Versuche zur Auslau- gung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung mit der IfT-Kaskadenauslaug- methode .....	64
<b>Bild 3.14</b>	Vergleich von Ergebnissen zweier unabhängiger Versuche zur Auslau- gung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung mit der IfT-Kaskadenauslaug- methode .....	65
<b>Bild 3.15</b>	Überschreitung der Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung in den Eluaten der verschiedenen Auslaugungsversuchen bei einem Abfall/ Lösungsverhältnis von circa 3,5:1 .....	69

<b>Bild 4.1</b>	Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Zinksulfatlösungen .....	87
<b>Bild 4.2</b>	Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den osmotischen Koeffizienten von Zinksulfatlösungen.....	87
<b>Bild 4.3</b>	Abweichung zwischen Meßdaten und berechneten Werten für den Aktivitätskoeffizienten ( $\Delta\gamma$ ) und den osmotischen Koeffizienten ( $\Delta\phi$ ) in Zinksulfatlösungen.....	88
<b>Bild 4.4</b>	Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Zinkchloridlösungen .....	91
<b>Bild 4.5</b>	Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Zinkchloridlösungen .....	92
<b>Bild 4.6</b>	Abweichung zwischen Meßdaten und berechneten Werten für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten ( $\Delta\gamma$ ) und den osmotischen Koeffizienten ( $\Delta\phi$ ) in Zinkchloridlösungen.....	92
<b>Bild 4.7</b>	Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Cadmiumchloridlösungen .....	95
<b>Bild 4.8</b>	Abweichung zwischen Meßdaten und berechneten Werten für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten ( $\Delta\gamma$ ) und den osmotischen Koeffizienten ( $\Delta\phi$ ) in Cadmiumchloridlösungen.....	95
<b>Bild 4.9</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Zn-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	98
<b>Bild 4.10</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Zn-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	98
<b>Bild 4.11</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System K-Zn-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	99
<b>Bild 4.12</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System K-Zn-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	100
<b>Bild 4.13</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Mg-Zn-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	101
<b>Bild 4.14</b>	Osmotische Koeffizienten von Lösungen bei 25 °C, die an MgSO <sub>4</sub> und ZnSO <sub>4</sub> gesättigt sind, in Abhängigkeit von der ZnSO <sub>4</sub> -Konzentration. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	101
<b>Bild 4.15</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Ca-Zn-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	102

<b>Bild 4.16</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Ca-Zn-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	103
<b>Bild 4.17</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Zn-Cl-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	104
<b>Bild 4.18</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System K-Cd-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	105
<b>Bild 4.19</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System K-Cd-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	105
<b>Bild 4.20</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Cd-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	106
<b>Bild 4.21</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Cd-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	106
<b>Bild 4.22</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Mg-Cd-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	107
<b>Bild 4.23</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Mg-Cd-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	107
<b>Bild 4.24</b>	Löslichkeitsdiagramm für das System Ca-Cd-Cl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.....	108
<b>Bild 5.1</b>	Experimentelle und berechnete Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung. - Darstellung der Lösungszusammensetzungen in der aufgeklappten Tetraederdarstellung des Systems (Na)-K-Mg-Zn-(Cl)-SO <sub>4</sub> .....	131
<b>Bild 5.2</b>	Na- und Cl-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	132
<b>Bild 5.3</b>	Mg-, K-, SO <sub>4</sub> -Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	133
<b>Bild 5.4</b>	Ca-, Zn- und Cd-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	134
<b>Bild 5.5</b>	Entwicklung der Affinitäten einiger Mineralen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	135
<b>Bild 5.6</b>	Entwicklung der Affinitäten Zn-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	136

<b>Bild 5.7</b>	Entwicklung der Affinitäten Cd-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	137
<b>Bild 5.8</b>	Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen bei der Auflösung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen den berechneten Werten für die Eluate und Ergebnissen der Modellierung.....	139
<b>Bild 5.9</b>	Vergleich der Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen und des Wassergehaltes bei der Auflösung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung.....	140
<b>Bild 5.10</b>	Bilanz der aufgelösten und gebildeten Minerale bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung.....	141
<b>Bild 5.11</b>	Na- und Cl-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten (schraffierten) Bereichs .....	144
<b>Bild 5.12</b>	K-, Mg-, und SO <sub>4</sub> -Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs .....	145
<b>Bild 5.13</b>	Ca-, Cd-, und Zn-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs .....	146
<b>Bild 5.14</b>	Experimentelle und berechnete Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung. - Darstellung der Lösungszusammensetzungen in der aufgeklappten Tetraederdarstellung des Systems (Na)-K-Mg-Zn-(Cl)-SO <sub>4</sub> . .....	147
<b>Bild 5.15</b>	Na- und Cl-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	148
<b>Bild 5.16</b>	Mg-, K-, SO <sub>4</sub> -Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	149
<b>Bild 5.17</b>	Ca-, Zn- und Cd-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	150
<b>Bild 5.18</b>	Entwicklung der Affinitäten der aufgelösten Minerale Thenardit, Arcanit und Anhydrit sowie der gebildeten Bodenkörper Blödit, Glaserit und Glaubertit in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-	

	Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	151
<b>Bild 5.19</b>	Entwicklung der Affinitäten Zn-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	152
<b>Bild 5.20</b>	Entwicklung der Affinitäten Cd-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	153
<b>Bild 5.21</b>	Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen bei der Auflösung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen den berechneten Werten für die Eluate und Ergebnissen der Modellierung.....	154
<b>Bild 5.22</b>	Vergleich der Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen und des Wassergehaltes bei der Auflösung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung.....	155
<b>Bild 5.23</b>	Bilanz der aufgelösten und gebildeten Minerale bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung.....	156
<b>Bild 5.24</b>	Na- und Cl-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten (schraffierten) Bereichs .....	157
<b>Bild 5.25</b>	K-, Mg-, und SO <sub>4</sub> -Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs .....	158
<b>Bild 5.26</b>	Ca-, Cd-, und Zn-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs .....	159
<b>Bild 5.27</b>	Berechnete Lösungsentwicklung bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen – Darstellung der Lösungszusammensetzungen im aufgeklappten Tetraeder des Systems (Na)-K-Mg-Zn-(Cl)-SO <sub>4</sub> . .....	168
<b>Bild 5.28</b>	Gehalte der Hauptelemente der Lösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	169
<b>Bild 5.29</b>	Zn- und Cd-Gehalte der Lösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung .....	170

<b>Bild 5.30</b>	Entwicklung der Affinitäten der wichtigsten Minerale in den Eluatlösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung.	171
<b>Bild 5.31</b>	Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung.....	172

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1.1</b>	Vergleich der bei der Auslaugung von 66 UTD-Abfallarten nach dem DEV - S4 gefundenen maximalen Lösungskonzentrationen an Schwermetallen und Vergleich mit den nach der Trinkwasserverordnung (TVO) zulässigen Grenzwerten.....	4
<b>Tabelle 1.2</b>	Vergleich der relativen Auslaugung verschiedener Schwermetalle aus einem Rauchgasreinigungsrückstand mit CaSO <sub>4</sub> -gesättigter NaCl-Lösung und Q-Lösung bezogen auf die bei der Auslaugung mit Wasser festgestellten Konzentrationen.....	5
<b>Tabelle 1.3</b>	Vergleich der relativen Auslaugung verschiedener Schwermetalle aus einem Filterstaub mit CaSO <sub>4</sub> -gesättigter NaCl-Lösung und Q-Lösung bezogen auf die bei der Auslaugung mit Wasser festgestellten Konzentrationen.....	5
<b>Tabelle 2.1</b>	Vergleich verschiedener Auslaugverfahren zur Feststellung des Deponieverhaltens von Abfällen.....	13
<b>Tabelle 2.2</b>	Zusammensetzung der natürlichen MgCl <sub>2</sub> - und NaCl-Ausgangslösungen für die Auslaugversuche mit dem Abfall IfT96. ....	14
<b>Tabelle 2.3</b>	Typische Na-Konzentrationen in den verwendeten Kalibrierlösungen für die Messungen in NaCl-Lösungen .....	17
<b>Tabelle 2.4</b>	Typische Konzentrationen der Hauptelemente in den Kalibrierlösungen für die Messungen in MgCl <sub>2</sub> -Lösungen .....	17
<b>Tabelle 2.5</b>	Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Haupt- und Nebenelementen mit ICP-OES in Salzlösungen ohne Matrixanpassung der Kalibrierlösungen.....	23
<b>Tabelle 2.6</b>	Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Haupt- und Nebenelementen mit ICP-OES in Salzlösungen mit Matrixanpassung der Kalibrierlösungen.....	23
<b>Tabelle 2.7</b>	Verfahrenskenndaten für die Bestimmungen mit ICP-MS von Haupt- und Nebenelementen in Salzlösungen.....	24
<b>Tabelle 2.8</b>	Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Neben- und Spurenelementen in Salzlösungen mit ICP-OES und ICP-MS.....	25
<b>Tabelle 2.9</b>	Verfahrenskenndaten für die titrimetrische Bestimmung .....	25
<b>Tabelle 3.1</b>	Zusammensetzung des Abfalles IfT 96 .....	29
<b>Tabelle 3.2</b>	Mineralogische Zusammensetzung des Abfalles IfT 96.....	31
<b>Tabelle 3.3</b>	Experimentelle Parameter bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung.....	34

<b>Tabelle 3.4</b>	Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung .....	35
<b>Tabelle 3.5</b>	Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den nach der Auslaugung mit Q-Lösung zurückgebliebenen Feststoffen .....	41
<b>Tabelle 3.6</b>	Experimentelle Parameter bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit calciumsulfatgesättigter NaCl-Lösung .....	44
<b>Tabelle 3.7</b>	Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung .....	45
<b>Tabelle 3.8</b>	Vergleich des Auslaugverhaltens der Haupt- und Spurenelemente bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung und NaCl-Lösung ....	47
<b>Tabelle 3.9</b>	Zusammensetzung des Abfalles IfT 30 .....	53
<b>Tabelle 3.10</b>	Mineralogische Zusammensetzung des Abfalls IfT30.....	55
<b>Tabelle 3.11</b>	Experimentelle Parameter bei der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung.....	56
<b>Tabelle 3.12</b>	Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung .....	58
<b>Tabelle 3.13</b>	Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den nach der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung zurückgebliebenen Feststoffen .....	62
<b>Tabelle 3.14</b>	Vergleich der Konzentrationen von Neben- und Spurenelementen in Eluaten aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q- und NaCl-Lösung.....	66
<b>Tabelle 3.15</b>	Schwermetallkonzentrationen in den Eluaten aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit verschiedenen Ausgangslösungen und dem endlagerrelevanten Abfall/Lösungs-Verhältnis von 3,5 .....	67
<b>Tabelle 4.1</b>	Vergleich der neu ermittelten binären Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von $Zn^{2+}$ und $SO_4^{2-}$ mit den von Pitzer angegebenen Werten.....	86
<b>Tabelle 4.2</b>	InK-Werte für Zinksulfatminerale. ....	89
<b>Tabelle 4.3</b>	Vergleich der neu ermittelten binären Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von $Zn^{2+}$ und $Cl^-$ mit den von Pitzer angegebenen Werten	90
<b>Tabelle 4.4</b>	Vergleich der neu ermittelten binären Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von $Cd^{2+}$ mit $Cl^-$ sowie $SO_4^{2-}$ mit bisherigen Werten.....	94
<b>Tabelle 4.5</b>	Neu bestimmte binäre Pitzerkoeffizienten für Zink- und Cadmium-ionen.....	109
<b>Tabelle 4.6</b>	Neu bestimmte ternäre Pitzerkoeffizienten für Zink- und Cadmium-ionen.....	109
<b>Tabelle 4.7</b>	Löslichkeitskonstanten für Zn- und Cd-haltige Minerale .....	110

<b>Tabelle 5.1</b>	Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung .....	114
<b>Tabelle 5.2</b>	Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Zn-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung .....	117
<b>Tabelle 5.3</b>	Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Cd-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung .....	118
<b>Tabelle 5.4</b>	Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den nach der Auslaugung mit Q-Lösung zurückgebliebenen Feststoffen und durch EQ3-Rechnungen ermittelte Sättigungen in den Eluaten .....	120
<b>Tabelle 5.5</b>	Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung .....	122
<b>Tabelle 5.6</b>	Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Zn-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung....	125
<b>Tabelle 5.7</b>	Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Cd-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung....	126
<b>Tabelle 5.8</b>	Zusammensetzung des Abfalls IfT 96 im Vergleich zu den Zusammensetzungen der Modellabfälle für die geochemische Modellierung .....	127
<b>Tabelle 5.9</b>	Daten für die Ermittlung des Modellabfalls IfT96, seiner fiktiven mineralogischen Zusammensetzung und Eingabeparameter für die geochemische Modellierung der Auslaugung mit Q-Lösung.....	129
<b>Tabelle 5.10</b>	Zusammenhang zwischen dem mit EQ6 berechnetem Reaktionsfortschritt und der Kaskadenzahl beim Auslaugversuch .....	130
<b>Tabelle 5.11</b>	Eingabewerte für die geochemische Modellierung der Auflösung des Abfalls IfT 96 mit Q-Lösung und Vergleich der experimentell und rechnerisch gebildeten Minerale .....	130
<b>Tabelle 5.12</b>	Reaktionsgleichungen an den Stellen R1, R2 und R3 (entsprechend den Kaskaden 1, 5 und 18) .....	138
<b>Tabelle 5.13</b>	Reaktionsgleichung der Auslaugung des Abfalls IfT96 am Ende des modellierten Reaktionspfades bei einem Abfall/Lösungs-Verhältnis von 36:1.....	142
<b>Tabelle 5.14</b>	Zn- und Cd-Konzentrationen in den Lösungen, die sich in einer Untertagedeponie in Salzformationen bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 einstellen können, in Abhängigkeit von der Ausgangslösung und vom Verfüllungsgrad des Deponiehohlraumes.....	143
<b>Tabelle 5.15</b>	Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung .....	161
<b>Tabelle 5.16</b>	Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Zn-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung .....	164

- Tabelle 5.17** Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Cd-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung ..... 165
- Tabelle 5.18** Zusammensetzung des Abfalls IfT 30 im Vergleich zu den Zusammensetzungen der Modellabfälle für die geochemische Modellierung ..... 166
- Tabelle 5.19** Daten für die Ermittlung des Modellabfalls IfT96, seiner fiktiven mineralogischen Zusammensetzung und Eingabeparameter für die geochemische Modellierung der Auslaugung mit Q-Lösung..... 167

## **1 Einleitung**

In der Bundesrepublik Deutschland werden infolge der intensiven industriellen Nutzung natürlicher Ressourcen gewaltige Stoffströme in der „Primärwirtschaft“ erzeugt, die nach deren Nutzung und Verbrauch als ähnlich große Reststoffströme in einer „Abfallwirtschaft“ münden. Das Abfallaufkommen umfaßt einerseits Hausmüll und hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, andererseits Abfälle aus dem produzierenden Gewerbe, deren Menge sich im Jahr 1990 nach Veröffentlichungen des Umweltbundesamtes /UBA 94/ auf insgesamt 290 Mio. Tonnen beliefen.

Nach der bundeseinheitlichen Festlegung der „Besonders überwachungsbedürftigen Abfälle“ nach § 2 Abs. 2 Abfallgesetz (AbfG) durch die Novellierung der Abfallbestimmungsverordnung im Jahr 1990 wird das Mengenaufkommen dieser auch als „gefährdende Sonderabfälle“ bezeichneten Abfälle auf ca. 15,5 Mio. t/a kalkuliert. Schwerpunktartig entstehen solche Sonderabfälle im Bereich der chemischen sowie der metallverarbeitenden Industrie. Es ist anzunehmen, daß zukünftige Vermeidungs- und Verwertungsstrategien diese Menge senken werden, ein bedeutendes Restaufkommen, mit einem möglicherweise erhöhten Schadstoffinventar, wird sich aber nicht verhindern lassen.

Falls keine Aufarbeitungstechniken vorhanden sind, müssen Sonderabfälle in dazu geeigneten Deponien abgelagert werden. Dies regelt in Deutschland die 1990 veröffentlichte Technische Anleitung Abfall (TA Abfall /BMU 90/). Ziel der Deponierung ist es, die Schadstoffe dauerhaft und nachsorgefrei von der Biosphäre fernzuhalten. Diese Anforderungen lassen sich für eine Reihe von Sonderabfallgruppen nur durch eine Ablagerung in Untertagedeponien realisieren. Das jährliche Aufkommen von Abfällen, die für die untertägige Ablagerung vorgeschlagen werden, beläuft sich auf etwa 400.000 bis 600.000 Tonnen /BRA 91/.

Untertagedeponien in Salzformationen erscheinen aus sicherheitstechnischen, betriebstechnischen und wirtschaftlichen Gründen als besonders geeignet /BRA 91/. Gegenwärtig sind in der Bundesrepublik drei Untertagedeponien in Salzformationen im Betrieb - Herfa-Neurode in Hessen, Heilbronn in Baden-Württemberg und Zielitz in Sachsen-Anhalt. Weitere ehemalige Kalibergwerke werden auf ihre Eignung als Untertagedeponien untersucht.

## **1.1 Problemstellung und Ziele**

Eine sichere Ablagerung chemisch-toxischer Abfälle setzt die Kenntnis und Beherrschung der Wechselwirkungen zwischen abgelagerten Schadstoffen in einem Deponiekörper und der Umwelt voraus. Nur auf der Grundlage einer komplexen Sicherheitsanalyse läßt sich abschätzen, ob der von der TA Abfall geforderte dauerhafte Abschluß von der Biosphäre an einem konkreten Standort auch unter den Bedingungen des Störfalls „Wasserzutritt“ gewährleistet ist. Hierbei spielen die möglichen chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle, die zwischen den abgelagerten Abfällen, dem Wirtsgestein und den im Störfall zutretenden Salzlösungen stattfinden können.

Die Auflösungsvorgänge beim Kontakt zwischen Abfall und Salzlösungen stellen den Ausgangspunkt für nachfolgende Ausbreitungsmechanismen dar, die zur Ausbreitung der Schadstoffe aus dem eigentlichen Deponieraum, durch die Salzformation, ins Deckgebirge und schließlich in die Biosphäre führen können. Diese Umsetzungen zu untersuchen ist das Ziel von FE-Arbeiten, die erst begonnen wurden und noch fortgesetzt werden.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung einer Methode, die es ermöglicht, die Wechselwirkungsreaktionen zwischen Abfällen und Salzlösungen realistisch vorherzusagen. Dieses Ziel wurde auf zwei unabhängigen Wegen angestrebt. Zum einen wurden Auslaugversuche unter untertagedeponierelevanten Bedingungen mit charakteristischen Salzlösungen durchgeführt. Dafür wurde ein neues Kaskadenauslaugverfahren entwickelt und seine Praxistauglichkeit getestet. Zum anderen wurde in einem theoretischen Teil der Arbeit versucht, die experimentell beobachteten Vorgänge geochemisch nachzumodellieren, um somit zu einem vertieften Verständnis der ablaufenden Reaktionen und zu belastbaren Aussagen zum erreichbaren Endzustand zu gelangen. Dazu wurden die notwendigen thermodynamischen Daten ermittelt und in die Datenbasis für die verwendete geochemische Rechenprogramm aufgenommen.

## **1.2 Auslaugverfahren**

Der Schadstoffgehalt eines Abfalls gestattet allein noch keine Aussage über die Konzentrationen, die sich in Salzlösungen einstellen können. Hierfür ist der unter den Ablagerungsbedingungen lösliche Anteil entscheidend. Er läßt sich mit einer Reihe unterschiedlicher Auslaugverfahren untersuchen.

Ziel von Auslaugverfahren ist es, Aussagen über die Verfügbarkeit von Abfallinhaltsstoffen bei der Umsetzung mit wässrigen Lösungen zu gewinnen. Es wird untersucht, wie stark die Schadstoffmobilisierung aus dem Abfall ist, welchen zeitlichen Verlauf die Umsetzung zwischen Abfall und Deponiewässern nimmt und welche Schadstoffhöchstkonzentrationen in den Reaktionslösungen erreicht werden können. Für die oberirdische Ablagerung sind eine Reihe von Verfahren erprobt und teilweise in nationalen Standardverfahren berücksichtigt. Dazu gehören:

- Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (DEV S4)
- Toxicity Characteristics Leaching Procedures EPA 1311 (TCLP)
- Kaskadenauslaugung (Wisconsin Test A und B)
- Säulenelutionsverfahren
- SOSUV-Test
- Sequentielle Extraktion

Eine Kurzbeschreibung dieser Verfahren, ihrer Zielsetzung und Einsatzbereiche findet sich in Hagemann /HAG 95/. Die Methodiken und Verfahrensweisen dieser Auslaugversuche spiegeln vor allem die Verhältnisse der oberirdischen Deponierung wieder. Obwohl diese Tests die besonderen Bedingungen in einer Untertagedeponie nicht berücksichtigen, können sie erste wichtige Hinweise auf die Mobilisierbarkeit der toxischen Inhaltsstoffe in den Abfällen geben.

In Übersichtsuntersuchungen wurde vom Institut für Ökologische Chemie und Abfallwirtschaft der TU Braunschweig in Anlehnung an das DEV - S4 die Elution von 66 verschiedenen Abfällen, die für den Entsorgungspfad Untertagedeponie ausgewiesen sind, mit Wasser durchgeführt. Auf der Basis des Feststoff/Flüssigkeitsverhältnisses von 1:10, wie im DEV - S4 vorgeschrieben, wurden bei einer eintägigen Auslaugung mit Wasser die in Spalte 3 der Tabelle 1.1 angegebenen Maximalkonzentrationen festgestellt.

In der zweiten Spalte der Tabelle sind die nach der Trinkwasserverordnung (TVO) erlaubten Grenzwerte angegeben und den maximal gefundenen Konzentrationen in den Abfalleluaten gegenübergestellt (Spalte 3). Die vierte Spalte gibt an, wieviel des Gesamtanteils an einem Schadstoff bei der Probe mit der höchsten gefundenen Konzentration ausgelaugt worden ist. Die Berechnung erfolgte auf der Basis der gefundenen Gesamtgehalte in den festen Abfallstoffen. Die fünfte Tabellenspalte zeigt, in welchem Anteil der Proben die Grenzwerte nach der TVO auf der Basis des DEV - S4 um mehr als den Faktor 10 überschritten worden sind.

Man sieht, daß die Maximalwerte die Grenzwerte der TVO bereits nach einer eintägigen Auslaugung mit Wasser um mehrere Größenordnungen übersteigen. Dieser Befund gilt jeweils für eine ganze Reihe von Proben. Darüberhinaus wurde beobachtet, daß bei einer längeren Auslaugung in Wasser die gefundenen Schwermetallkonzentrationen weiter ansteigen. Die Zahlenwerte in der Tabelle stellen somit nicht etwa den gesamten, in Wasser auslaugbaren, Anteil dar, sondern geben nur einen ersten Anhaltspunkt.

**Tabelle 1.1** Vergleich der bei der Auslaugung von 66 UTD-Abfallarten nach dem DEV - S4 gefundenen maximalen Lösungskonzentrationen an Schwermetallen und Vergleich mit den nach der Trinkwasserverordnung (TVO) zulässigen Grenzwerten.

Schwermetall	Erlaubter Grenzwert nach TVO [mg/l]	maximale Konzentration in der Lösung [mg/l]	Ausgelaugter Anteil an Gesamtkonzentration [%]	Grenzwert nach TVO um Faktor 10 überschritten [in % der Proben]
As	0,01	75,0	15,2	9,1
Cr	0,05	11,0	0,3	9,1
Cu	a)	33,0	12,3	
Hg	0,001	1,0	100,0	1,5
Ni	b)	262,0	84,5	
Pb	0,04	46,0	15,2	15,1

- a) Kein Grenzwert nach TVO. Es ist aber bekannt, daß Kupferionen für viele Mikroorganismen ein starkes Gift darstellen. Zweiwertige Kupferionen sind bereits bei Konzentrationen unter 1 mg/l toxisch für Fische, Algen, Protozoen und Bakterien. Fäulniserreger sterben in Wasser, das sich in Kupfergefäßen befindet. Dagegen sind für den Menschen lösliche Kupferverbindungen nur mäßig giftig.
- b) Kein Grenzwert nach TVO.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist vermutlich ein Karzinogen, das für Wasserorganismen toxisch z.T. schon bei Konzentrationen unter 1 mg/l wirkt. Bei Menschen auch bei Aufnahme durch den Mund nur geringe Giftwirkung.

Auslaugversuche mit Wasser sind jedoch nicht repräsentativ für die Verhältnisse, die sich bei einem Störfall in einer Untertagedeponie einstellen. So ist aus eigenen Untersuchungen und Literaturangaben bekannt /BRA 91/, /HOM 91/, daß Schwermetalle in Salzlösungen häufig in einem wesentlich höheren Maße ausgelaugt werden. In einer Untertagedeponie stellt sich beim Wasserzutritt eine calciumsulfatgesättigte Natriumchloridlösung ein, wenn nur Halit und Anhydrit aufgeschlossen sind. Da meistens auch Polyhalit im Steinsalz vorkommt, ist die Einstellung einer polyhalitgesättigten IP9-Lösung jedoch wahrscheinlicher (eigene Untersuchungen, noch nicht veröffentlicht). In alten Kalibergwerken, die zu Deponien umfunktioniert werden, ist dagegen bei einem Wasserzutritt mit einer Q-Lösung zu rechnen. Diese beiden Lösungen, die

sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften besitzen, können als endlager- bzw. UTD-relevant angesehen werden. Es ist deshalb notwendig, Auslaugversuche und geochemische Modellierungen mit beiden Lösungstypen durchzuführen. Diese Auffassung vertritt auch das Bundesamt für Strahlenforschung, welches den Experimentatoren die Verwendung dieser Lösungen empfiehlt /PTB 89/.

Typische Ergebnisse solcher Versuche, bei denen verschiedene Abfälle einen Tag lang mit Wasser, mit  $\text{CaSO}_4$ -gesättigter NaCl-Lösung sowie mit Q-Lösung ausgelaugt wurden, sind in den Tabellen 1.2 und 1.3 dargestellt. Die bei der Elution mit Wasser gemessenen Konzentrationen wurden auf 1 gesetzt und die in den beiden Salzlösungen gefundenen Konzentrationen darauf bezogen.

**Tabelle 1.2** Vergleich der relativen Auslaugung verschiedener Schwermetalle aus einem Rauchgasreinigungsrückstand mit  $\text{CaSO}_4$ -gesättigter NaCl-Lösung und Q-Lösung bezogen auf die bei der Auslaugung mit Wasser festgestellten Konzentrationen.

Rauchgasreinigungsrückstand	Auslaugung mit $\text{CaSO}_4$ -gesättigter NaCl-Lösung	Auslaugung mit Q-Lösung
Pb	20,0	1,47
Ni	3,11	0,04
Cu	1,01	1,97
Cd	0,56	0,21
Zn	0,89	0,84

**Tabelle 1.3** Vergleich der relativen Auslaugung verschiedener Schwermetalle aus einem Filterstaub mit  $\text{CaSO}_4$ -gesättigter NaCl-Lösung und Q-Lösung bezogen auf die bei der Auslaugung mit Wasser festgestellten Konzentrationen.

E-Filterstaub	Auslaugung mit $\text{CaSO}_4$ -gesättigter NaCl-Lösung	Auslaugung mit Q-Lösung
Pb	847,1	617,9
Ni	0,25	1,25
Cu	0,21	2,20
Cd	3,64	1,03
Zn	0,48	2,80

Aufgrund dieser Ergebnisse ist zu erwarten, daß bei der Auslaugung mit Salzlösungen, wie sie in Untertagedeponien vorkommen, im Vergleich zur letzten Spalte in

Tabelle 1.1 bei einer wesentlich höheren Zahl von Proben Schadstoffe ausgelaugt werden und daß die dabei auftretenden Maximalkonzentrationen erheblich größer sind.

### **1.3 Geochemische Modellrechnungen**

Mit Hilfe von geochemischen Modellrechnungen werden Aussagen zum Sättigungsverhalten von Lösungen gemacht. Außerdem können die Reaktionen identifiziert und quantifiziert werden, die beim Kontakt einer Lösung mit einem Gestein, beim Vermischen zweier Lösungen sowie bei der Verdunstung bzw. beim Verdünnen einer Lösung ablaufen. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt worden /DVWK 92/. So sind mehrere geochemische Computermodelle erhältlich, mit deren Hilfe die in aquatischen Systemen ablaufenden Prozesse auf der Grundlage der Gleichgewichts-Thermodynamik modelliert und interpretiert werden können.

In den Auslaugversuchen wird die Anreicherung von toxischen Schwer- und Übergangsmetallen in den Salzlösungen experimentell untersucht. Ziel der geochemischen Modellierung innerhalb unserer Arbeiten war es, exemplarisch für die beiden Metalle Zink und Cadmium das experimentell festgestellte Verhalten der Metalle auf thermodynamischer Basis nachzumodellieren, um damit die Zusammenhänge in den betrachteten sehr komplexen Systemen durchschauen und richtig vorhersagen zu können.

Ein solches theoretisches Verständnis könnte für die Zukunft die Möglichkeit bieten, die Auslaugung von Schadstoffen aus Sonderabfällen eventuell durch geeignete Maßnahmen gezielt zu beeinflussen, um so das Gefährdungspotential der Abfälle in der Untertagedeponie zu senken. Anhand einer belastbaren geochemischen Modellierung könnten verschiedene Alternativen auf ihre Auswirkungen beim Störfall des Lösungszutritt auf verhältnismäßig einfache Weise und ohne aufwendige und langwierige Versuchsreihen miteinander verglichen werden.

## 2 Experimentelle Verfahren

### 2.1 IfT-Kaskadenauslaugung

Auslaugversuche, die UTD-relevante Daten liefern sollen, müssen eine Reihe spezifischer Faktoren berücksichtigen. Dazu gehören:

- die Auslauglösungen
- die Auslaugdauer
- das Verhältnis Abfall/Lösung
- fehlender Luftsauerstoff
- die Temperatur

Als Auslauglösungen sind stark salzhaltige Lösungen zu verwenden, deren Zusammensetzung in typischer Weise von der Art der im Salzbergwerk aufgeschlossenen Minerale abhängt. Beim Wasserzutritt zu einem Salzbergwerk stellt sich eine  $\text{CaSO}_4$ -gesättigte Natriumchloridlösung ein, wenn nur Halit und Anhydrit aufgeschlossen sind. Da meistens auch Polyhalit im Steinsalz vorkommt, ist die Einstellung einer polyhalit-gesättigten IP9-Lösung jedoch wahrscheinlicher. In alten Kalibergwerken ist dagegen bei einem Wasserzutritt mit einer Q-Lösung zu rechnen. Diese IP9- und Q-Lösungen besitzen sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften und sind als potentielle UTD-relevante Lösungen bei den Versuche einzusetzen.

In Übertagedeponien treten Sickerwässer auf, die mit einer Vorzugsrichtung durch den Deponiekörper fließen. Die Kontaktzeit zwischen ihnen und den abgelagerten Abfällen ist dadurch zeitlich begrenzt. Das ist ein wesentlicher Unterschied zu Untertagedeponien, wo man es im Deponieraum nach Eintritt des hydrologischen Störfalls mit stehenden Lösungen zu tun hat. Die Kontaktzeit zwischen Abfall und Lösung ist in Untertagedeponien erheblich länger als in Übertagedeponien. Die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Lösung und Feststoff ist somit viel wahrscheinlicher. Kinetische Einflüsse treten in den Hintergrund.

Beim Zutritt in den Deponiebereich setzt sich die Lösung mit dem Abfall um und sättigt sich langsam mit dessen Inhaltsstoffen auf. Dieser Vorgang schreitet so lange fort, bis der gesamte Abfall umgesetzt oder die entstehende Lösungen an allen vorhandenen Mineralphasen gesättigt ist. Welches Abfall/Lösungs-Verhältnis sich einstellen kann, hängt stark von der Technik ab, mit der der Abfall eingebracht wird.

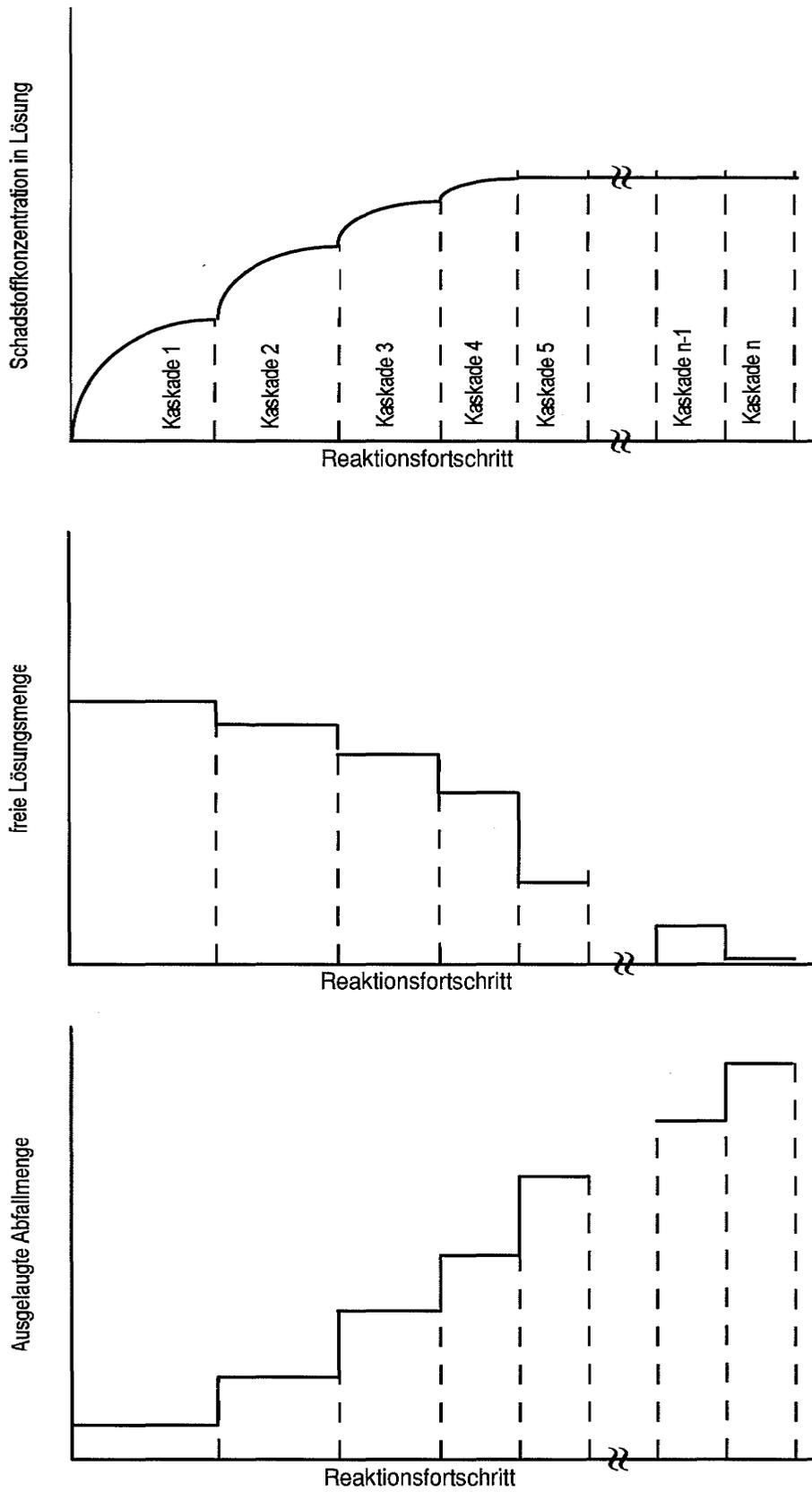
Erreichbar ist ein Füllungsgrad zwischen ca. 50 und annähernd 80 % des Hohlraums. Durch die Konvergenz des Salzgebirges wird sich der verbleibende Hohlraum, der bei einem Störfall mit Lösung gefüllt werden kann, noch reduzieren. Entsprechend können sich in einer Untertagedeponie Abfall-Lösungsverhältnisse zwischen ca. 1:1 bis ca. 10:1 einstellen. Diese Variationsbreite muß in den Auslaugversuchen abgedeckt werden. (Zum Vergleich: in der DEV - S4 ist das vorgeschriebene Verhältnis 1 Teil Feststoff : 10 Teile Lösung).

Im Deponiebereich ist wegen des geringen Resthohlraums nur eine begrenzte Sauerstoffmenge vorhanden, die durch Oxidationsreaktionen schnell abgebaut wird. Weiterer Luftzutritt ist bei untertägigen Hohlräumen nicht möglich.

Weiterhin ist zu beachten, daß in Untertagedeponien in Salzstöcken erhöhte Temperaturen herrschen, die je nach Teufenlage zwischen 25 °C (in höheren Bereichen eines Grubengebäudes) und ca. 35 °C (in 800 m Teufe) betragen können.

Besonders die vier erstgenannten Faktoren – hochsalinare Störfalllösungen, hohes Abfall-Lösungsverhältnis, lange Kontaktzeiten und Sauerstoffabschluß – begründen, daß die Verfahren zur Beurteilung des Deponieverhaltens in Untertagedeponien anders konzipiert werden müssen als die für Übertagedeponien angewandten Methoden. Diese Aspekte sind in dem neuentwickelten Kaskadenauslaugverfahren berücksichtigt.

In diesem Verfahren wird der Abfall mit einer UTD-relevanten Lösung ausgelaugt. Das erhaltene Eluat wird nach Erreichen einer stationären Zusammensetzung abfiltriert und auf neuen Abfall gesetzt (Bild 2.1). Dabei wird das Abfall-Lösungsgemisch direkt aus dem Elutionsgefäß in ein weiteres Elutionsgefäß filtriert, mit dem der Versuch in der nächsten Kaskade, ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt, fortgesetzt werden kann. Mit fortschreitender Kaskadenzahl stellen sich immer größere Abfall-Ausgangslösungs-Verhältnisse ein, wodurch sich die Eluate zunehmend mit Abfallinhaltsstoffen aufsättigen. Die Auslaugdauer je Kaskade wird so gewählt, daß sich am Ende einer Kaskade annähernd ein Gleichgewicht zwischen Feststoff und Lösung eingestellt hat. Diese Zeit wird in Vorversuchen für jeden einzelnen untersuchten Abfallstoff ermittelt. Sie ist abhängig von der Art des Abfalls und beträgt im allgemeinen ein bis drei Tage. Die experimentell erreichbare Anzahl der Kaskaden liegt bei etwa 20. Sie wird durch die stetig abnehmende Eluatmenge begrenzt.

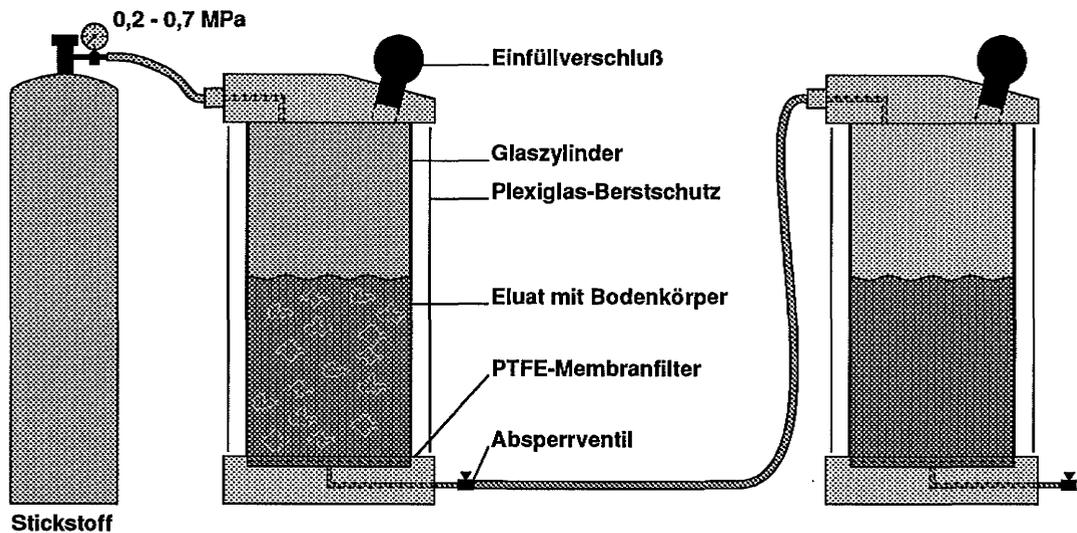


**Bild 2.1** Schema der Kaskadenauslaugung

Es wird angestrebt, durch die Versuche möglichst nahe an das thermodynamische Gleichgewicht der Lösung mit allen im Abfall enthaltenen Mineralphasen heranzukommen. Es besteht ein Unterschied zwischen den Gleichgewichten, die innerhalb der einzelnen Kaskaden erreicht werden können und dem angestrebten thermodynamischen Endgleichgewicht. In einer Kaskade sollen möglichst alle löslichen Teile des eingesetzten Abfalls in Lösung gebracht werden. Sobald dieses Stadium erreicht ist, kann sich die Lösungszusammensetzung nicht mehr ändern, sie steht somit im Gleichgewicht zum ausgelaugten Abfall. Damit muß das Eluat aber noch lange nicht an den löslichen Mineralen im Bodenkörper gesättigt sein. In dieser Kaskade steht nur kein weiterer löslicher Bodenkörper mehr zur Verfügung. Um die Sättigung zu erreichen wird das Eluat in weiteren Kaskaden auf immer neuen Bodenkörper gesetzt, bis ein Abfall-Lösungsverhältnis erreicht ist, durch welches genügend lösliche Bestandteile zur Verfügung gestellt werden, um die Sättigung bzw. das thermodynamische Endgleichgewicht zwischen Abfall- und Lösungszusammensetzung zu erreichen.

Wichtig ist die Einhaltung von experimentellen Randbedingungen, die eine Reproduzierbarkeit der Versuche gewährleisten. Die Elutionen werden im Klimaschrank bei  $25 \pm 0,1$  °C durchgeführt. Die Temperaturkonstanz muß gewährleistet werden, da die Löslichkeit vieler Salze stark temperaturabhängig ist. Die Versuchstemperatur wurde auf 25 °C festgelegt, weil zum einen diese Temperatur in weiten Bereichen der Untertagedeponien zu erwarten ist und zum anderen Elutionsergebnisse für diese Temperatur am besten geochemisch nachmodelliert werden können. Die thermodynamische Datenbasis ist für das hexäre System bei 25 °C am besten abgesichert und auch für die notwendige Erweiterung der Datenbasis für toxische Schwermetalle sind erforderliche Literaturdaten vornehmlich für diese Temperatur verfügbar.

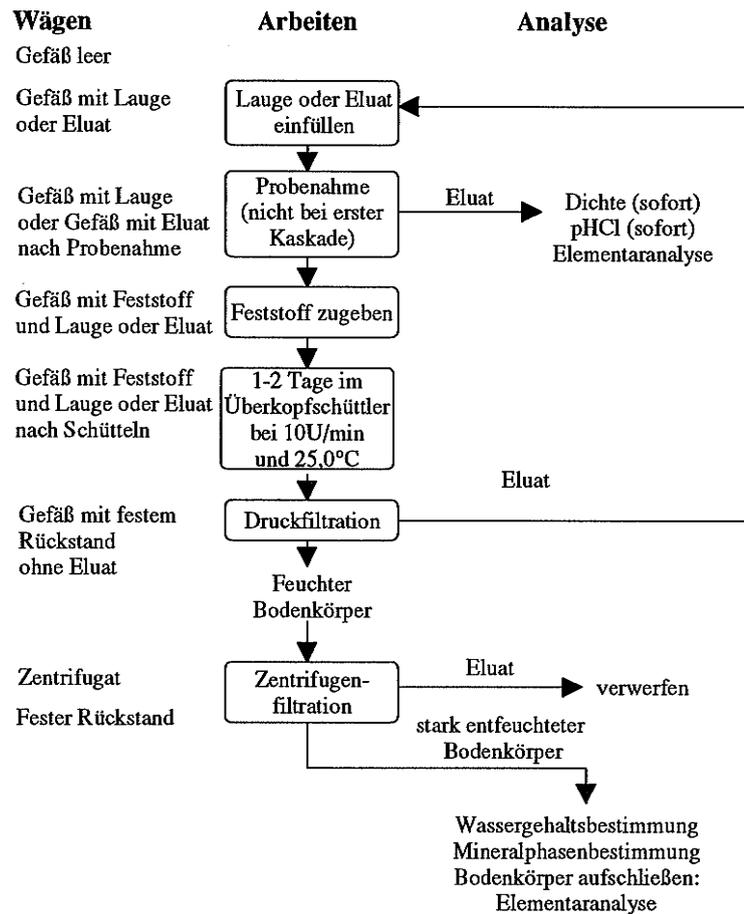
Als Elutionsgefäße werden 400-ml-Druckfiltrationseinheiten der Fa. Berghof verwendet. Mit den druckdichten Gefäßen wird der Wasserverlust durch Verdampfung minimiert. Durch Spülung der Gefäße mit Stickstoff vor der Auslaugung und bei der Filtration wird der Luftsauerstoff ausgeschaltet. Die Auslauggefäße (Bild 2.2) bestehen ausschließlich aus Glas und Kunststoff. Damit wird eine unbeabsichtigte Einschleppung von Metallen durch Korrosion der Gefäße im Kontakt zu den korrosiven Lösungen vermieden.



**Bild 2.2** Aufbau der Elutionsgefäße und Prinzip der Druckfiltration

### 2.1.1 Versuchsdurchführung

Zunächst wird das Elutionsgefäß mit Stickstoff gespült. Es folgt das Einfüllen der Salzlösung in das Gefäß. Danach wird der feingemahlene Feststoff im vorher festgelegten (über alle Kaskaden gleichbleibenden) Verhältnis zugegeben. Während der Zugabe des Feststoffes perlt ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung und hält diese in Bewegung. So wird ein vorzeitiges Absinken und Verfestigen des Abfalls verhindert. Der Stickstoffstrom nimmt zwar etwas Wasser aus der Lösung auf, der Wasserverlust hält sich aber mit etwa 0,1% der eingesetzten Lösungsmenge in Grenzen. Zum Schütteln wird das Elutionsgefäß in einem Überkopfschüttler eingespannt und in einen Klimaschrank geschoben und mit 10 Umdrehungen pro Minute überkopf gedreht. Auch beim Schütteln entsteht durch Verdampfen ein geringer Wasserverlust, der auch etwa 0,1 % der Lösungsmenge ausmacht. Die Durchführung der Elution ist in Bild 2.3 in einem Flußbild dargestellt. Der Kaskadenwechsel wird wie alle anderen Arbeitsschritte auch, im Klimaschrank durchgeführt. Hierzu wird die Lösung mit Stickstoff (40 bis 80 kPa) durch die 0,45 µm-PTFE-Membran des Elutionsgefäßes gedrückt. Als Auffangvorrichtung für das Eluat dient ein bereitstehendes zweites Elutionsgefäß, in dem später die nächste Auslaugkaskade vorgenommen wird (Bild 2.2).



**Bild 2.3** Arbeitsabläufe während einer Kaskade bei der Auslaugung in Druckfiltrationsgefäßen

Mit einem Teil des Eluats wird anschließend die Dichte und der pHCl gemessen. Ein Teil des Eluats wird für die spätere Elementaranalyse als einprozentig salpetersaure 1:10 Verdünnung konserviert. Der im Auslauggefäß zurückbleibende Bodenkörper kann noch große Eluatmengen enthalten. Um weitere Umsetzungen beim Lagern weitgehend zu unterbinden, wird er durch Zentrifugation von der Restflüssigkeit getrennt. Die nach jeder Kaskade zurückbleibenden Feststoffe werden röntgenographisch untersucht. Damit wird festgestellt, welche löslichen Mineralphasen ausgelaugt wurden und welche durch Übersättigung aus der Lösung neu dazugekommen sind.

Ähnlichkeiten und Unterschiede zu anderen gängigen Auslaugverfahren werden in Tabelle 2.1 gegenübergestellt.

**Tabelle 2.1** Vergleich verschiedener Auslaugverfahren zur Feststellung des Depo-  
nieverhaltens von Abfällen

Verfahren	DEV S4 (Schütteltest)	EPA 1311 (TCLP)	Wisconsin- Kaskadenaus- laugung A Eluat wie- derverwendet	Wisconsin- Kaskadenaus- laugung B, Feststoff wie- derverwendet	IFT- Kaskaden- auslaugung, Eluat wieder- verwendet
Fragestellung	Eluierbarkeit mit Wasser	Mobilität von anorg. u. org. Bestandteilen	Maximale Konzentration Auslaugver- lauf	Maximale Eluierbarkeit, Auslaugver- lauf	Maximale Konzentration, Auslaugver- lauf
Probenvor- bereitung	keine	Filtration, Mahlen auf <9,5 mm	keine	keine	Zerkleinern auf <0,5 mm
Feststoff- Lösungsver- hältnis je Ansatz [kg/kg]	1:10	1:20	1:10	1:10	über Vorver- suche festge- legt, min. 2:1
Feststoff- Lösungs-Ge- samtverhältnis [kg/kg]	1:10	1:20	steigt schrittweise	sinkt schrittweise	steigt schrittweise
Eluent	Wasser, deionisiert	Essigsäure Pufferlösun- gen (pH 4,93 und pH 2,88)	Wasser deionisiert oder künstliche Sickerwässer	Wasser deionisiert oder künstliche Sickerwässer	natürliche Lösungen aus UTD in Salz- formationen (NaCl-Lösung, MgCl <sub>2</sub> -Lösung)
Elutionszeit je Kaskade	24 h	18 h	24 h	24 h	1-3 Tage, bis konstante Zu- sammensetzu- ng erreicht ist
Temperatur	Raumtem- peratur	22± 3°C	Raumtem- peratur	Raumtem- peratur	25,0± 0,1°C
Elutionsgefäß	2 l PE-Flasche	Spezielles Ex- traktionsgefäß gleichzeitig Filtrationsein- heit, PTFE ausgekleidet	10 l PE- Flasche	10 l PE- Flasche	Berghof- Druckfiltra- tionsgefäß PTFE/Glas
Analyse	Filtrat	zusammen mit Filtrat aus Probenvorbe- reitung	Eluat	Eluat	Eluat, röntge- nographische Phasenbestim- mung im Bodenkörper
Besonder- heiten		Gasraumfreie Elution			Luftausschluß, Temperatur- konstanz

## 2.1.2 Ausgangslösungen

Bei den Auslaugversuchen wurden natürliche Lösungen aus dem gefluteten Schacht Beienrode als Ausgangslösungen eingesetzt. Die Lösungen wurden aus 490 m (die NaCl-Lösung) und 710 m Teufe (die MgCl<sub>2</sub>-gesättigte Q-Lösung) mit einem speziell entwickelten Hebeverfahren gefördert und bis zum Verbrauch in 60 l Kautex (HDPE)-Kunststoffballons in der Schachtanlage Asse bei 25 °C gelagert. Zusammensetzungen und Sättigungsverhältnisse dieser Lösungen gehen aus Tabelle 2.2 hervor. Die Analysenwerte gelten für die Temperatur von 25 °C. Die Probenahmetemperatur lag etwas höher.

Die Verwendung dieser Lösungen bot sich aus mehreren Gründen an. Erstens haben sie sich nach der Flutung des Kalibergwerkes natürlich gebildet. Die Lösungszusammensetzungen können also als repräsentativ für die Verhältnisse in einer Untertage-deponie angesehen werden. Dies trifft besonders für die MgCl<sub>2</sub>-Lösung und mit Einschränkung für die NaCl-Lösung zu. Zudem stehen diese Lösungen in unbegrenzten Mengen und mit praktisch gleichbleibender Zusammensetzung zur Verfügung.

**Tabelle 2.2** Zusammensetzung (in mol/kg H<sub>2</sub>O) der natürlichen MgCl<sub>2</sub>- und NaCl-Ausgangslösungen für die Auslaugversuche mit dem Abfall IfT96.

	Q-Lösung	NaCl-Lösung
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,2953	1,2047
Temperatur [°C]	25	25
Na [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,354	5,228
K [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,395	0,235
Ca [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,001	0,098
Mg [mol/kg H <sub>2</sub> O]	4,244	0,274
SO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	8,821	6,271
Cl [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,277	0,012
Li [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,02659	0,000373
Rb [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,0002	0,000095
Zn [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0	1,7·10 <sup>-6</sup>
Mn [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,00035	0,00002
BO <sub>3</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,00582	0,000689
Fe [mol/kg H <sub>2</sub> O]	0,00005	9,8·10 <sup>-6</sup>
Cu [mol/kg H <sub>2</sub> O]	n.b.	n.b.

Um sicherzustellen, daß auch größere Kreise von Experimentatoren mit einheitlich zusammengesetzten Ausgangslösungen arbeiten können, wurden Rezepturen zur Herstellung von künstlichen NaCl(IP9)- und MgCl<sub>2</sub>(Q bzw. IP21)-Lösungen entwickelt und getestet. Diese Rezepturen stehen zur Verfügung und können an Interessenten weitergegeben werden.

## **2.2 Analytische Methoden**

### **2.2.1 Anforderungen**

Um die bei den Kaskaden ablaufenden Vorgänge verstehen zu können, ist es notwendig, sowohl die Salzlösungen, in denen sich die ausgelaugten Schwer- und Übergangsmetalle befinden, quantitativ zu analysieren als auch die Bodenkörper bzw. Festphasen, die sich gebildet haben, zu identifizieren. Die zu analysierenden Salzlösungen enthalten mehrere hundert Gramm pro Liter an verschiedenen Salzen. Die Eluate aus den Auslaugversuchen mit chemisch-toxischen Abfällen können noch höhere Salzgehalte aufweisen. Sie werden zur Konservierung 1:10 verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert. Es sollen möglichst alle Inhaltsstoffe erfaßt und quantitativ bestimmt werden. Ein Großteil der vorkommenden Elemente läßt sich durch Atomemission mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Atommassenspektrometrie mit Probeneinführung über ein induktiv gekoppeltes Plasma bestimmen (ICP-MS). Dabei wird die ICP-OES für viele Elemente, die sich gut zur Emission anregen lassen, zur Messung der Hauptelemente verwendet. Die ICP-MS eignet sich besonders gut für Elemente mit höherer Masse, da bei diesen Matrixstörungen sehr klein sind. Chlorid wird durch Titration bestimmt. Im Laufe eines Kaskadenversuches kann sich aufgrund der Auslaugung von Schwer- und Übergangsmetallionen und wegen ablaufender Ausfällungsreaktionen die Zusammensetzung der Salzlösung stark verändern. Dies ist bei der Analytik der Salzlösungen entsprechend zu berücksichtigen.

Im Gegensatz zum hexären System der ozeanischen Salze, in dem sämtliche auftretende Bodenkörper bekannt sind, können bei mittleren bis hohen Schwermetallkonzentrationen auch Mineralphasen mit den entsprechenden Elementen gebildet werden. Die Identifizierung der Mineralphasen erfolgte mit der Röntgendiffraktometrie. Einige der möglichen Bodenkörper sind aus Löslichkeitsuntersuchungen in einfachen ternären Systemen bekannt (siehe auch Kap. 4.3.3 und 4.3.4), allerdings sind nicht immer die zugehörigen Röntgenreflexe beschrieben.

Die für diese sehr komplexen Analysenanforderungen eingesetzten Meßmethoden sind in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben. Die umfangreichen Qualitäts-sicherungsmaßnahmen zur Absicherung der Ergebnisse werden in Kapitel 2.3 behan-delt.

### **2.2.2 ICP-OES**

Die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist eine Meßtechnik zum Nachweis und zur Bestimmung von Spezies (Elementen bzw. mit Hilfe der Atomemission. Die Probenlösung wird zerstäubt und das Aerosol mit Hilfe eines Trägergases in ein induktiv gekoppeltes Plasma transportiert. Dort werden die Spezies zur Lichtemission angeregt. Das Licht wird im Spektrometer spektral zerlegt, und die Intensitäten der emittierten Strahlung werden gemessen.

Bei den Analysen dieser Arbeit wurde ein Gerät des Typs JY 50 P von ISA Jobin Yvon mit einem argongespülten Polychromator und einem zusätzlichen Monochromator verwendet. Die Probenlösungen wurden vor der Bestimmung verdünnt und mit 1 % Salpetersäure versetzt. Die Stabilität der Plasma- und Zerstäuberbedingungen wurde durch die ständige Messung der Plasmaemission auf der Argonlinie 355,400 nm kontrolliert. Störungen durch ungleichmäßigen Massentransport, Änderung der elektri-schen Einkopplungseffizienz und Ionisationsinterferenzen können so erkannt und durch Verdünnen der Probenlösungen oder durch Matrixanpassung von Proben- und Bezugslösung vermieden werden. Für alle quantitativen Messungen wurden Dreifach-bestimmungen durchgeführt.

Zunächst wurden halbquantitative Messungen durchgeführt, um festzustellen, welche Elemente in den Proben nachweisbar sind. Außerdem wurden anhand dieser Mes-sungen die Meßbereiche für die quantitativen Messungen festgelegt. Dazu wird bei den Analysenlösungen die Intensität der Emission im spektralen Umfeld der ausge-wählten Emissionslinien in einem Bereich von 0,0876 nm zu beiden Seiten der Emis-sionslinien in Schritten von 0,00219 nm gemessen. Daneben wird eine Bezugslösung, die die interessierenden Elemente in bekannter Konzentration enthält, gemessen. Es wird optisch geprüft, ob ein entsprechender Intensitätspeak und damit das gesuchte Element vorhanden ist. Durch Vergleich der Intensitäten der Analysenlösung und der Bezugslösung lassen sich die Elementkonzentrationen abschätzen.

Danach wurden Kalibrationsgeraden aufgenommen, deren Gültigkeit durch die Analyse von Kontrollösungen, über die Qualitätsregelkarten (Bild 2.4) geführt werden, nach jeweils sieben Meßproben überprüft wird.

### Messung der Hauptelemente

Die Hauptelemente wurden bei möglichst hoher Verdünnung gemessen, um Meßfehler durch Matrixeinfluß zu vermeiden. Für quantitative Messungen wurden die Emissionen im Peakmaximum und das Untergrundsignal an ein bis zwei Positionen in der nahen spektralen Umgebung des Emissionspeaks gemessen. Den Probenlösungen und den Kalibrierlösungen war 1 % Salpetersäure zugesetzt. Die Verdünnung der Probenlösungen und die Zusammensetzung der Kalibrierlösungen richtete sich jeweils nach der Zusammensetzung der Proben. In den beiden nachfolgenden Tabellen sind Beispiele für die Hauptelementkonzentrationen in den verwendeten Kalibrierlösungen für die Analyse von Eluatlösungen aufgeführt. Die Dichte der NaCl-Kalibrierlösungen lag zwischen 1,05 g/cm<sup>3</sup> und 1,22 g/cm<sup>3</sup>, die Verdünnung war 1:1000. Bei den MgCl<sub>2</sub>-Kalibrierlösungen betrug die Verdünnung 1:100 und die Dichte lag zwischen 1,28 g/cm<sup>3</sup> und 1,32 g/cm<sup>3</sup>.

**Tabelle 2.3** Typische Na-Konzentrationen in den verwendeten Kalibrierlösungen für die Messungen in NaCl-Lösungen

Element	Lsg. I	Lsg. II	Lsg. III	Lsg. IV	Lsg. V	Lsg. VI
Na [mg/l]	0	20	45	70	95	125

**Tabelle 2.4** Typische Konzentrationen der Hauptelemente in den Kalibrierlösungen für die Messungen in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen

Element	Lsg. I	Lsg. II	Lsg. III	Lsg. IV	Lsg. V
K [mg/l]	0	120	240	360	480
Mg [mg/l]	0	400	800	1200	1600
Na [mg/l]	0	50	100	150	200
S [mg/l]	0	33.38	66.76	100.1	133.5

## **Messung der Neben- und Spurenelemente**

Die quantitative Bestimmung der übrigen Elemente erfolgte entweder direkt in der 1:100 verdünnten Lösung oder bei geringerer Verdünnung mit matrixangepaßten Kalibrierlösungen, da die hochsalinaren Eluate aus den Kaskadenversuchen in jeder Kaskade eine andere Matrix aufwiesen.

Die Zusammensetzung der Kalibrierlösungen richtete sich nach den Inhaltstoffen der Proben. Diese wurden bei den halbquantitativen Messungen ermittelt. Die Elementkonzentrationen der Kalibrierlösungen wurden so gewählt, daß die entsprechende Konzentration in den Probenmeßlösungen aufgrund der halbquantitativen Messung der Proben möglichst in den beiden mittleren Vierteln der Kalibrierkurve lag. Bei Bezugslösungen, die mehrere Elemente enthielten, wurde auf die chemische Verträglichkeit aller Inhaltsstoffe geachtet.

### **Messung mit Matrixanpassung**

Bei Natriumchloridlösungen wurde den Kalibrierlösungen zur Anpassung der Matrix neben 1 % Salpetersäure noch 10 g/l NaCl zugesetzt. Die Probenlösungen wurden nach der Bestimmung des Natriumgehalts so verdünnt, daß sie den gleichen Natriumgehalt wie die Kalibrierlösungen besaßen.

Bei den  $MgCl_2$ -Lösungen wurden die Salzlösungen mit hohem Magnesiumchloridgehalten 1:50 verdünnt. Den Kalibrierlösungen wurde zur Anpassung der Matrix 1% Salpetersäure und 13,55 g/l Magnesiumchloridhexahydrat zugesetzt. Für die Messung von NaCl- und  $MgCl_2$ -Lösungen standen jeweils fünf Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der zu messenden Elemente zur Verfügung.

### **2.2.3 ICP-MS**

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist eine Meßtechnik zum Nachweis und zur Bestimmung von Elementen mit Hilfe der Auftrennung ihrer ionisierten Isotope in elektromagnetischen Feldern. Die Meßlösung wird zerstäubt und das Aerosol mit Hilfe eines Trägergases in ein induktiv gekoppeltes Plasma transportiert. Dort wird das Aerosol getrocknet, verdampft, in seine Elemente zerlegt und ionisiert. Die entstandenen ionisierten Isotope werden im Massenspektrometer entsprechend ihrer Masse voneinander getrennt und mit einem Elektronenvervielfacher detektiert. Eine quantitative Aussage über die Elementkonzentrationen ist

bei natürlicher Isotopenverteilung in der Meßlösung durch Kalibrierung mit Bezugslösungen möglich, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen den gezählten Elektronen (counts) bei der jeweiligen Masse und der Konzentration des dieser Masse zugeordneten Elements besteht. Die Messung erfolgt mit einem Gerät des Typs „VG Plasma Quad 2“ der Firma Fisons Instruments.

Die hochsalinaren Lösungen wurden vor der Messung verdünnt. Dabei wurde bei jedem Verdünnungsschritt 1% Salpetersäure zugesetzt. Der endgültigen Meßlösung wurde Indium als interner Standard in einer Konzentration von 50 µg/l zugesetzt. Störungen durch ungleichmäßigen Massentransport, Änderungen der elektrischen Einkopplungseffizienz und Ionisationsinterferenzen wurden durch Verdünnen der Probenlösungen oder durch Matrixanpassung von Proben- und Bezugslösung vermieden. Vor der quantitativen Messung wurde zunächst eine halbquantitative Bestimmung durchgeführt, um für die quantitative Messung den geeigneten Meßbereich zu wählen und Störungen durch Isotope anderer Elemente und durch ionisierte Verbindungen anhand der Isotopenverteilung zu erkennen. Dabei wurden alle detektierbaren Elemente qualitativ erfaßt.

### **Halbquantitative Messung**

Die Eluate wurden 1:1000 verdünnt, so daß ihr Gesamtsalzgehalt kleiner als 1 g/l war. Dabei wurde Indium als interner Standard in einer Konzentration von 50 µg/l und 1 % Salpetersäure zugesetzt. Zunächst wurde von der Probenmeßlösung eine Übersichtsaufnahme gemacht, die sich über folgenden Massenbereich erstreckte:

5.60	bis	11.40 amu
22.60	bis	27.40 amu
41.60	bis	239.40 amu

Bei jeder Masse wurde die Signalintensität gemessen und gespeichert. Es wurde eine Bezugslösung gemessen, die jeweils 50 µg/l der Elemente Lithium, Magnesium, Mangan, Kobalt, Strontium, Indium, Cäsium und Bismut enthielt. Aus diesen Daten wurde eine Bezugskurve zwischen den Signalintensitäten bei bestimmter Konzentration und den unterschiedlichen Massen der Isotope berechnet. Auf der Basis dieser Bezugskurve wurden bei den Probenlösungen, unter Einbeziehung von Indium als internem Standard, halbquantitative Gehalte für jedes im gemessenen Massenbereich liegende Element berechnet, ohne eine Kalibrierung für das entsprechende Element durchzuführen. Das Ergebnis wurde zusätzlich auf Fehler durch Untergrundsignale

überprüft. Elemente, deren Isotope nicht detektiert wurden, können als nicht nachweisbar gelten. Auf diesem Weg erhält man eine halbquantitative Bestimmung aller nachweisbaren Neben- und Spurenelemente. Die halbquantitativen Ergebnisse geben Aufschluß über den Bereich der tatsächlichen Konzentration der Inhaltstoffe und können von diesem um bis zu 30 % abweichen.

### **Quantitative Messung der Spuren- und Nebenelemente bei hoher Verdünnung**

Die bei der halbquantitativen Messung gefundenen Elemente wurden entweder bei hoher Verdünnung direkt oder mit matrixangepaßten Kalibrierlösungen quantitativ bestimmt. Für die Messung bei hoher Verdünnung wurden die Eluate unter Zusatz von 1 % Salpetersäure 1:10000 verdünnt, um Störungen durch Matrixbeeinflussung zu unterdrücken. Der Salzgehalt der Probenmeßlösungen lag somit zwischen 0,02 g/l und 0,1 g/l. Bei der Matrix dominiert die Salpetersäure mit 6,5 g/l. Bei der Verdünnung wurde den Proben 50 µg/l Indium als interner Standard zugesetzt.

Jede Meßlösung wurde dreimal gemessen. Die Kalibrierung erfolgte durch Bezugslösungen ebenfalls unter Verwendung des internen Standards. Die Bezugslösungen wurden erst kurz vor der Messung hergestellt, da sie bei den geringen Konzentrationsbereich nicht mit ausreichender Sicherheit über längere Zeit stabil sind. Nach der Messung der Kalibrierlösungen wurde eine Kontrolllösung, über die zur Qualitätssicherung eine Qualitätsregelkarte geführt wird, gemessen. Danach folgten die Messung der Proben und eine weitere Messung der Kontrolllösung.

### **Messung mit Matrixanpassung**

Wenn eine Messung aufgrund zu kleiner Gehalte nicht in der 1:10000 Verdünnung möglich war, kann bei einer Verdünnung von 1:1000 gemessen werden. Damit hatten die Meßlösungen neben 1% Salpetersäure Salzgehalte zwischen 0,2 g/l und 0,5 g/l, was zu merklichen Matrixeffekten führte. Daher mußten die Bezugslösungen in ihrer Matrix den Proben angepaßt werden. Hierzu wurden die Hauptelementgehalte verwendet, die mit der ICP-OES beziehungsweise im Fall des Chlorids durch Titration ermittelt wurden, und Bezugslösungen hergestellt, die die gleiche Matrix haben wie die Proben. Bei Serien von Eluaten, die eine unterschiedliche Matrix haben, ist dieses Verfahren sehr aufwendig. Es wurde daher nur angewendet, wenn relevante Elemente bei höherer Verdünnung im Bereich der Nachweisgrenze lagen.

## 2.2.4 Titration

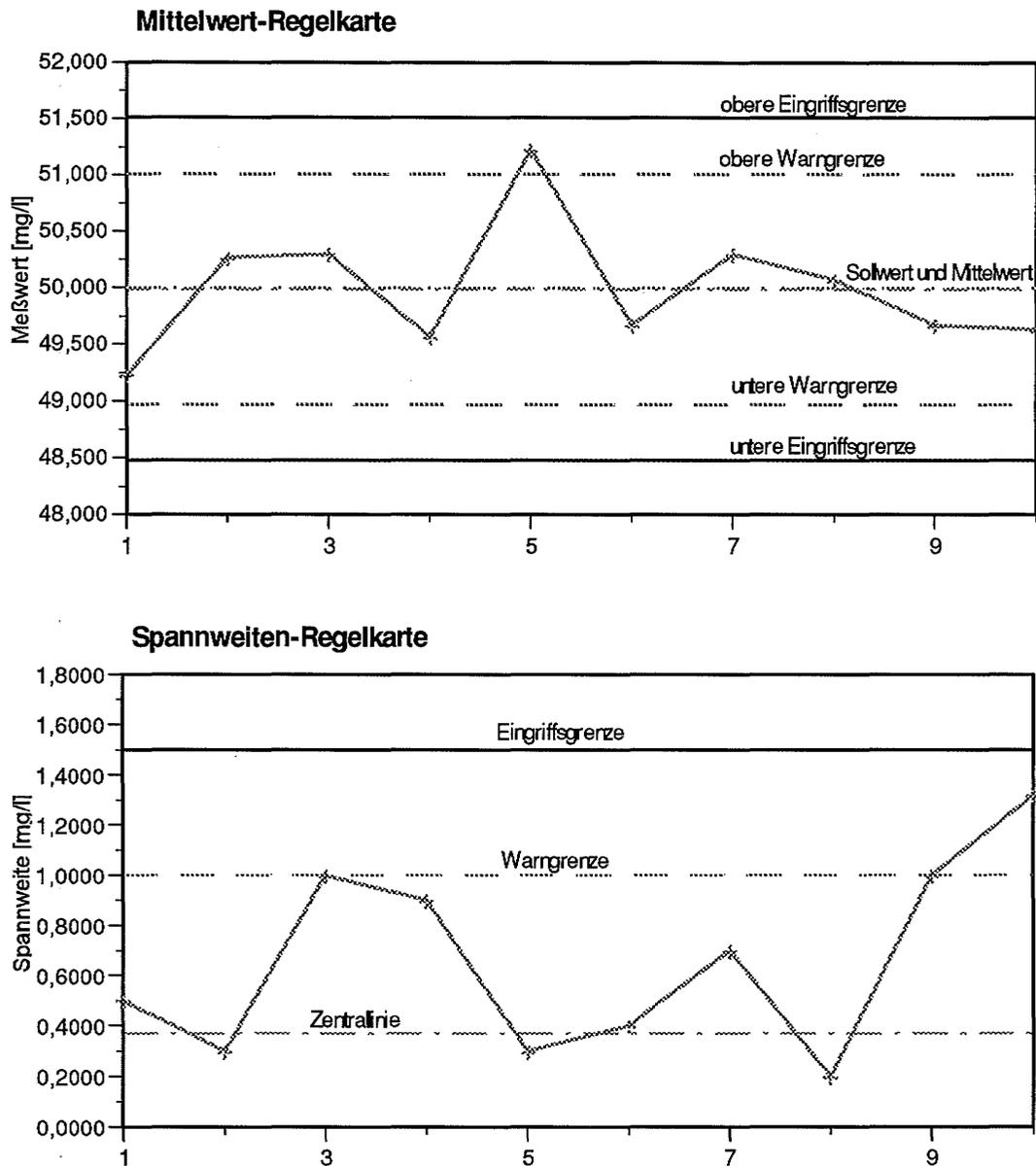
Chlorid wird argentometrisch durch potentiometrische Titration bestimmt. Das Verfahren ist abgeleitet aus der DIN 38405 Teil 1. Für die Qualitätssicherung erfolgt eine statistische Überwachung wie bei der ICP-OES.

## 2.3 Qualitätssicherungsmaßnahmen

Sämtliche quantitativen analytischen Meßverfahren wurden durch geeignete Qualitätssicherungsmaßnahmen kontrolliert. Für alle Bestimmungsmethoden wurden jeweils für jedes analysierte Element bzw. für jede Spezie mit den Meßwerten einer Kontrolllösung (Dreifachmessungen) Qualitätsregelkarten erstellt, aus der sich die Verfahrenskenndaten sowie die Warngrenzen und Eingriffsgrenzen statistisch berechneten. Zu den Verfahrenskenndaten gehört der Mittelwert für die Messungen der Kontrolllösungen, der Vergleich mit dem Sollwert ( $X_{\text{soll}}$ ), die Anzahl der Messungen ( $N$ ), die Anzahl der statistischen Ausreißer (NAP), die Standardabweichung ( $s$ ), der Variationskoeffizient (VK) und die Wiederfindungsrate (WFR). Hieraus wurde eine Mittelwertregelkarte erstellt, in der die Mittelwerte der Dreifachmessungen und die dazugehörigen Eingriffsgrenzen und Warngrenzen eingetragen wurden. Mit der Mittelwertregelkarte wurde die Richtigkeit der Kalibration nachgewiesen. Mittelwert und Sollwert stimmen im Idealfall überein. In die Spannweitenregelkarte wurden die Spannweiten, d.h. die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten Wert der Dreifachmessung, und die dazugehörigen Warngrenzen und Eingriffsgrenzen eingetragen. Die Spannweite ist ein Maß für die Präzision der Messung. Bei jeder Meßreihe wurde nach der Kalibration die Kontrolllösung gemessen und geprüft, ob der Mittelwert innerhalb der von der Mittelwertregelkarte vorgegebenen Eingriffsgrenzen und die Spannweite unterhalb der Eingriffsgrenze der Spannweitenregelkarte liegt. Auf diese Weise erfolgte der Nachweis der Richtigkeit der Kalibration und der Präzision der Messung. Nach der Analyse von jeweils sieben Probelösungen und am Ende der Meßreihe wurde die Kontrolllösung erneut gemessen und ihre Werte nochmals geprüft. Wurde die Eingriffsgrenze bei der Mittelwertregelkarte oder der Spannweitenregelkarte überschritten, erfolgte eine Rekalibrierung<sup>1</sup>. Die Analysenproben wurden anschließend nochmals vermessen. In Bild 2.4 ist als Beispiel die Regelkarte für die Messung von Mg in hochsalinaren Lösungen mit ICP-OES dargestellt.

---

<sup>1</sup> Eine ausführliche Behandlung der statistischen Qualitätskontrolle findet sich in /DGQ 82/.



**Bild 2.4** Mittelwertregelkarte und Spannweitenregelkarte für die Messung von Mg in  $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen mit ICP-OES bei Verwendung einer definierten Kontrolllösung.

Tabelle 2.5 zeigt die Verfahrenskennndaten für die Messung von Haupt- und Nebenelementen mit ICP-OES in Salzlösungen ohne Matrixanpassung der Kalibrierlösungen. Die Kennndaten für die Messung mit Matrixanpassung werden in Tabelle 2.6 vorgestellt. Die Verfahrenskennndaten und die Nachweisgrenzen für die Bestimmungen mit der ICP-MS sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Die erreichten Nachweisgrenzen von Neben- und Spurenelementen in natürlichen hochsalinaren Lösungen und Eluatzen chemisch-toxischer Abfälle mit ICP-OES zeigt Tabelle 2.8. Diese Angaben beziehen sich jeweils auf die unverdünnte Probe. Tabelle 2.9 schließlich enthält die Verfahrenskennndaten für die Titration.

**Tabelle 2.5** Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Haupt- und Nebenelementen mit ICP-OES in Salzlösungen ohne Matrixanpassung der Kalibrierlösungen

Element	$X_{\text{sol}}$ [mg/l]	N	NAP [%]	Mittelwert [mg/l]	s [mg/l]	VK [%]	WFR [%]
Na	50,0	10	10	49,91	0,866	1,73	99,81
K	50,0	10	0	50,40	0,927	1,84	100,79
Mg	50,0	10	0	49,96	0,600	1,20	99,92
S	16,69	10	0	16,91	0,479	2,83	101,31
Zn	5,0	10	0	5,067	0,0952	1,88	101,34
Mn	1,0	10	0	1,016	0,0235	2,31	101,62
Fe	0,5	10	0	0,503	0,00904	1,80	100,59
Cu	2,5	10	0	2,525	0,0449	1,78	101,01
Cd	10,0	10	0	10,23	0,192	1,88	102,29
Ca	2,5	10	0	2,537	0,0339	1,34	101,47
B	5,0	10	0	5,071	0,0850	1,68	101,42
Co	1,0	9	0	1,016	0,0195	1,92	101,63
Li	2,5	9	0	2,528	0,0712	2,82	101,11

**Tabelle 2.6** Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Haupt- und Nebenelementen mit ICP-OES in Salzlösungen mit Matrixanpassung der Kalibrierlösungen

Element	$X_{\text{sol}}$ [mg/l]	N	NAP [%]	Mittelwert [mg/l]	s [mg/l]	VK [%]	WFR [%]
B	1,5	15	0	1,510	0,0249	1,65	100,64
Ca	150,0	15	0	150,9	1,90	1,26	100,57
Cu	0,15	15	0	0,1512	0,0029	1,92	100,82
Fe	1,5	15	0	1,518	0,0263	1,73	101,2
K	45,0	15	0	44,62	0,584	1,31	99,15
Li	0,15	15	0	0,1549	0,00659	4,26	103,24
Mg	75,0	15	0	75,33	1,13	1,49	100,44
Mn	0,15	15	0	0,1513	0,00193	1,27	100,89
Ni	0,15	15	0	0,1515	0,00681	4,5	100,97
S	125,2	15	0	128,7	4,08	3,17	102,81
Sr	7,5	15	0	7,519	0,0809	1,08	100,25
Zn	0,75	15	0	0,7549	0,0127	1,69	100,65
Y	7,5	15	0	7,535	0,0828	1,10	100,45

**Tabelle 2.7** Verfahrenskenndaten für die Bestimmungen mit ICP-MS von Haupt- und Nebenelementen in Salzlösungen

Element	Isotop	$X_{\text{sol}}$ [mg/l]	N	NAP [%]	Mittelw. [mg/l]	s [mg/l]	VK [%]	WFR [%]
Lithium	Li-7	1,0	11	0	0,984	0,0198	2,01	98,40
Beryllium	Be-9	1,0	11	0	0,997	0,0168	1,68	99,70
Titan	Ti-48	2,0	11	0	2,07	0,0906	4,37	103,72
Vanadium	V-51	10,0	11	0	10,0	0,124	1,23	100,37
Chrom	Cr-52	10,0	11	0	10,0	0,148	1,47	100,31
Mangan	Mn-55	10,0	11	0	9,89	0,281	2,84	98,90
Cobalt	Co-59	1,0	11	0	0,998	0,0221	2,22	99,80
Nickel	Ni-60	10,0	10	0	9,64	0,385	3,99	96,70
Kupfer	Cu-65	10,0	11	0	10,1	0,130	1,28	101,23
Arsen	As-75	1,0	11	0	1,00	0,0241	2,41	100,10
Rubidium	Rb-85	1,0	11	0	1,03	0,0200	1,95	102,54
	Rb-87	1,0	11	0	1,04	0,0246	2,38	103,50
Strontium	Sr-88	1,0	11	0	1,05	0,0213	2,02	105,23
Molybdän	Mo-95	1,0	11	0	1,00	0,0161	1,60	100,26
Cadmium	Cd-111	1,0	11	0	1,01	0,0236	2,35	100,54
	Cd-114	1,0	11	0	1,01	0,0101	0,993	101,35
Zinn	Sn-118	1,0	11	0	1,00	0,0179	1,78	100,26
	Sn-120	1,0	11	0	1,01	0,0189	1,87	100,73
Antimon	Sb-121	1,0	11	0	1,01	0,0101	1,00	101,15
	Sb-123	1,0	11	0	1,01	0,0179	1,77	101,22
Cäsium	Cs-133	50,0	11	0	49,2	0,0873	1,77	98,35
Barium	Ba-138	1,0	11	0	0,981	0,0311	3,16	98,15
Quecksilber	Hg-200	1,0	10	0	1,07	0,0260	2,62	99,14
	Hg-202	1,0	10	0	0,977	0,0251	2,57	97,70
Thallium	Tl-203	1,0	11	0	1,02	0,0179	1,76	101,70
	Tl-205	1,0	11	0	1,01	0,0165	1,63	101,31
Blei	Pb-206	1,0	11	0	0,967	0,0181	1,87	96,72
	Pb-207	1,0	11	0	0,977	0,0221	2,26	97,73
	Pb-208	1,0	11	0	0,965	0,0203	2,11	96,50
Wismut	Bi-209	1,0	11	0	1,01	0,0137	1,35	101,26
Uran	U-238	1,0	11	0	1,01	0,0180	1,78	101,29

**Tabelle 2.8** Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Neben- und Spurenelementen in Salzlösungen mit ICP-OES und ICP-MS

Element	Nachweisgrenze		Element	Nachweisgrenze	
	ICP-OES [mg/l]	ICP-MS [mg/l]		ICP-OES [mg/l]	ICP-MS [mg/l]
Aluminium	1,0		Molybdän	0,2	0,2
Antimon		0,1	Nickel	0,3	10,0
Arsen		1,5	Phosphat	1,0	
Barium	0,1	1,5	Quecksilber		2,0
Beryllium	0,002	0,5	Rubidium		0,25
Blei		1,5	Silizium	0,3	
Bor	0,3		Strontium	0,01	0,6
Cadmium	0,07	0,5	Thallium		0,2
Cäsium		5,0	Titan	0,02	4,0
Calcium	0,5		Uran		0,3
Chrom	0,2	6,0	Vanadium	0,4	1,5
Cobalt	0,2	0,6	Wismut		0,3
Eisen	0,2		Yttrium	0,01	
Kupfer	0,1	1,5	Zink	0,1	
Lithium	0,1	0,5	Zinn		0,8
Mangan	0,03	4,0			

**Tabelle 2.9** Verfahrenskenndaten für die titrimetrische Bestimmung

Element	$X_{\text{soil}}$ [mg/l]	N	NAP [%]	Mittelwert [mg/l]	s [mg/l]	VK [%]	WFR [%]
Cl	100,0	24	0	99,87	0,181	0,181	99,87

### **3 Ergebnisse der Auslaugversuche**

Mit dem neu entwickelten Kaskadenauslaugverfahren wurden verschiedene Sonderabfälle untersucht. Zum einen wurde in diesen Experimenten die Praxistauglichkeit des Verfahrens getestet, zum anderen wurden experimentelle Daten für den Vergleich mit den Ergebnissen der geochemischen Modellrechnungen gewonnen.

Exemplarisch wurden ein Flugstaubabfall aus der Glasschmelzenbefeuerung (IfT96<sup>1</sup>) und ein Filterrückstand aus einer Sondermüllverbrennungsanlage (IfT30) eingehend untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen werden im folgenden in ausführlicher Form dargestellt. Außerdem wurden eine Reihe weiterer Abfälle (Strahlmittelrückstand IfT71, Filterrückstand aus Hausmüllverbrennungsanlage IfT18, Eisensulfat/Grünsalz IfT78) in Übersichtversuchen untersucht.

#### **3.1 Auslaugung des Abfalls IfT96**

##### **3.1.1 Charakterisierung des Abfalls IfT96**

Der Abfall IfT96 ist ein Flugstaub aus der Glasschmelzenbefeuerung der Glashüttenwerke Holzminden. Er entsteht beim Überleiten einer Gasfackel über die Glasschmelze, die dadurch beheizt wird. Staubbörmige Partikel, kleine Tröpfchen und Gase reichern sich im Gasstrom an und schlagen sich in den Abgastürmen als fester Belag nieder, der zweimal im Jahr aufgeschmolzen und als Schlacke in offenen Stahlbehältern gesammelt wird. In der Glashütte Holzminden fallen auf diese Weise jährlich zehn Tonnen Schlacke an. Gemäß Abfallgesetz (§2, Abs. 2) wurde er als Natriumsulfat (Glaubersalz) mit dem Abfallschlüssel 515 17 eingestuft.

Der Abfall besteht aus einem sehr heterogenen, trockenen Gemenge von grobstückigen, körnigen und staubbörmigen Anteilen, die sich nach Farbe und Erscheinungsbild zum Teil sehr unterscheiden. Die Farbe der Hauptfraktion ist weiß bis gelblich-weiß. Weitere, weniger stark vertretene Bestandteile weisen eine gelbe, braune oder schwarze Färbung auf. Der Abfall ist leicht brüchig, in geringem Maße treten sehr harte, glasige Bestandteile auf.

---

<sup>1</sup> Alle Abfallstoffe, die in unserem Labor (ehemals Institut für Tieflagerung) untersucht wurden, erhielten bei ihrem Eingang eine eindeutige interne Kennnummer (siehe auch /REI 95/)

## **Probenvorbereitung**

Etwa 80% Prozent des Abfalls ließen sich durch ein Sieb mit 5 mm Nennweite schütteln, 50% durch ein Sieb mit 2 mm Nennweite. Ein Teil des Abfalls lag in großen Stücken (>10 cm) vor, so daß es notwendig war, ihn vor der Homogenisierung maschinell zu zerkleinern. Hierzu wurde mit einem Sieb der Nennweite 2 mm die grobe Fraktion abgetrennt und in einem Backenbrecher zu Körnern mit weniger als 2 mm Durchmesser verarbeitet. Mit der Häufchenmethode wurde von der gesamten Abfallmenge ein Viertel abgetrennt, von dem wiederum ein weiteres Viertel ausgesondert wurde. Diese Teilmenge diente als Grundlage für alle weiteren Untersuchungen.

## **Chemische Zusammensetzung**

Kleine Mengen des homogenisierten Abfalls wurden mit verschiedenen Aufschlußmethoden in Lösung gebracht. Zum Einsatz kamen der Königswasseraufschluß (DEV S7, DIN 38 414), ein heißer wäßriger Auszug zum Nachweis von Chlorid, ein Soda-Borax-Schmelzaufschluß zum Nachweis von schwerlöslichen Oxiden, und ein Flußsäure-Perchlorsäure-Druckaufschluß zur Zerstörung silikatischer und oxidischer Matrices. Alle Aufschlußverfahren wurden mit jeweils zwei gleichzeitigen Ansätzen und einer Blindprobe durchgeführt. Der sehr geringe Gewichtsverlust nach 24-stündigem Trocknen bei 105 °C läßt sich ausschließlich auf den Wassergehalt im Abfall zurückführen. Organische Verbindungen liegen im Abfall nicht vor.

Die Zusammensetzung des Abfalls ist in der Tabelle 3.1 wiedergegeben. Aus den Ergebnissen der Parallelaufschlüsse wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse der verschiedenen Aufschlußverfahren wurden dann verglichen und der jeweils höchste Wert übernommen. Dies geschah in der Annahme, daß mit dem betreffenden Verfahren die höchste Aufschlußrate erzielt werden konnte.

Die am stärksten im Abfall vorkommenden Elemente sind Natrium und Schwefel. Natrium und Sulfat machen damit bereits 83 % der Gesamtmasse des Abfalls aus. Ebenfalls in hohen Konzentrationen kommen Si, Blei und Kalium vor. Diese sechs Elemente umfassen in ihrer berechneten Form zusammen 93,3 % der Gesamtmasse. Alle anderen Elemente und Wasser machen zusammen nur knapp 3,1 % aus. Somit konnten insgesamt 96,4 % des Abfalls chemisch charakterisiert werden. Der verbleibende Rest von 3,6 % könnte sich auf Meßfehler, nicht aufgeschlossene Verbindungen und Sauerstoff (in Oxiden) zurückführen lassen.

**Tabelle 3.1** Zusammensetzung des Abfalles IFT 96

Element	Gehalt im Abfall [mg/kg]	Aufschlußmethode	Analytisches Verfahren
Ag	266	Königswasser	ICP-MS
Al	5610	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
As	1920	Königswasser	ICP-MS
B	482	Königswasser	ICP-OES
BO <sub>3</sub> ber.	2620		
Ba	19,4	Königswasser	ICP-MS
Be	<NWG	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Bi	64,2	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Ca	5050	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Cd	104	Königswasser	ICP-MS
Ce	3,14	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Cl	<NWG	Wäßriger Auszug	Potentionmetr. Titr.
Co	<100	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Cr	6,93	Königswasser	ICP-OES
Cs	12,2	Königswasser	ICP-MS
Cu	13,5	Königswasser	ICP-OES
Dy	2,63	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Er	2,82	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Eu	0,342	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Fe	353	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Gd	1,23		
Hf	53,4	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS (Massen-Kal.)
Hg	0,466	Königswasser	ICP-MS
Ho	0,779	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
K	22100	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
La	1,56	Königswasser	ICP-MS
Li	54,5	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Lu	0,662	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Mg	1720	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Mn	16,9	Königswasser	ICP-OES
Mo	16,3	Königswasser	ICP-MS
Na	251000	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES

**Tabelle 3.1** Zusammensetzung des Abfalles IFT 96 (Fortsetzung)

Element	Gehalt im Abfall [mg/kg]	Aufschlußmethode	Analytisches Verfahren
Nd	1,48	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Ni	<100	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
P	<100	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
PO <sub>4</sub>	<100		
Pb	36600	Königswasser	ICP-MS
Pr	0,456	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Rb	39,8	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
S	193000	Königswasser	ICP-OES
SO <sub>4</sub> ber.	578000		
Sb	698	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Si	13900	Soda-Borax	ICP-OES
SiO <sub>2</sub> ber.	29736		
Sm	0,581	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Sn	76,2	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Sr	14,0	Königswasser	ICP-MS
Tb	0,321	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Te	40,0	Königswasser	ICP-MS
Th	2,35	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Ti	792	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Tl	0,574	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Tm	0,493	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
U	6,24	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
V	<100	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
W	5,18	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS (Massen-Kal.)
Y	23,3	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Yb	4,03	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Zn	3370	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Zr	1690	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS (Massen-Kal.)
H <sub>2</sub> O	1680	direkt	
Gesamt <sup>1</sup>	964000		

<sup>1</sup> S als SO<sub>4</sub>, B als BO<sub>3</sub>, Si als SiO<sub>2</sub>

Im Abfall ließen sich eine Reihe von Schwermetallen in teilweise sehr hohen Konzentrationen nachweisen. Von größter Bedeutung ist das Vorkommen an Blei (36600 mg/kg), gefolgt von Zink (3370 mg/kg), Arsen (1920 mg/kg), Zirkonium (1690 mg/kg), Antimon (698 mg/kg) und Cadmium (104 mg/kg).

Daneben gibt es noch eine Vielzahl anderer Schwermetalle, die in Konzentrationen unter 100 mg/kg vorkommen, wie aus der Tabelle 3.1 zu ersehen ist. Genannt seien hier Ba, Bi, Cr, Cu, Hf, Hg, Mo und Tl. Lanthanoide und Actinoide treten in bestimm- baren Mengen auf. Sie liegen in Konzentrationen von 0,5 bis 6 mg/kg vor.

Die Zusammensetzung des Abfalls ergibt sich aus dem Verfahren der Glasher- stellung. Natriumsulfat findet als  $\text{Na}_2\text{O}$ - Quelle und als „Läutermittel“ beim Entgasen der Glasschmelze Verwendung. Zum gleichen Zweck dienen Antimonoxid und Arsen- oxid. Siliziumoxid, Boroxid, Kaliumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid und Bariumoxid sind weitere Rohstoffe für die Glasherstellung, die durch Verstaubung oder Ver- dampfung im Verlaufe des Schmelzens aus dem Reaktionsraum getragen werden. Der hohe Bleigehalt hängt wohl mit der Produktion von Bleikristall oder dem Einsatz von bleihaltigem Altglas zusammen. Außerdem bildet es mit Cadmium eine wichtige Verunreinigung im Zinkoxid, das ebenfalls bei der Glasherstellung eingesetzt wird. Weitere Schwermetallverbindungen werden zum Färben und Entfärben, zum Oxidie- ren und Reduzieren eingesetzt /NOE 79/.

### Mineralogische Zusammensetzung

Durch röntgendiffraktometrische Analysen wurden im Abfall IFT96 folgende Mineral- phasen festgestellt. Die Identifizierung erfolgte dabei über den Vergleich der jeweili- gen drei Hauptreflexe mit den in der JCPDS-Datei angegebenen Werten.

**Tabelle 3.2** Mineralogische Zusammensetzung des Abfalles IFT 96

Mineral	höchstmöglicher Gehalt
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Form III, eine Hochtemperaturmodifikation) Thenardit, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Form V)	(III+IV) max. 78%
Palmierit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	max. 8%
Quarz, $\text{SiO}_2$	max. 4,6%
Nosean, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$	max. 1,9%
Anhydrit, $\text{CaSO}_4$	max. 1,7%

### **3.1.2 Ergebnisse der Auslaugung mit Q-Lösung**

#### **Versuchsdurchführung**

Wichtige Versuchsparameter, wie Kaskadendauer, Masse der eingesetzten Lösung, des eingesetzten Abfalls, des erhaltenen Eluats, des erhaltenen feuchten Bodenkörpers, Dichte des Eluats und der Flüssigkeitsverlust für die einzelnen Kaskaden sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

#### **Versuchsdauer**

Die optimale Versuchsdauer wurde in einem Vorversuch mit drei Tagen pro Kaskade ermittelt. Während der ersten 24 Stunden einer Kaskade wurden die größten Veränderungen in den Eluaten registriert. Danach flachten die Kurven der Dichte- und der Hauptelemententwicklung entsprechend der Prinzipskizze in Bild 2.1 ab und veränderten sich nach dem dritten Tag kaum noch. Entsprechend wurde versucht, die Versuchsdauer von 3 Tagen pro Kaskade einzuhalten. Sie war nie kürzer, durch organisatorische Zwänge aber manchmal länger.

#### **Verhältnis Abfallmasse/Lösungsmasse**

Das Verhältnis Abfallmasse/Lösungsmasse wurde mit 0,2 über alle Kaskaden konstant gehalten. Dieses Verhältnis wurde auch in Vorversuchen ermittelt. Es wurde so gewählt, daß es bei der Zugabe des Feststoffes in die Lösung nicht zu Verfestigungen kam. Die eingesetzte Lösungsmenge war anfangs größer, sie reduzierte sich jedoch in späteren Kaskaden infolge von Flüssigkeitsverlusten. Entsprechend mußte auch der in jeder neuen Kaskade eingesetzte neue Abfall mengenmäßig angepaßt werden.

#### **Flüssigkeitsverlust**

Der Flüssigkeitsverlust pro Kaskade lag teilweise über 30% und damit sehr hoch. Nur ein Teil dieses Verlustes ist auf Flüssigkeit zurückzuführen, die am Bodenkörper anhaftete und nicht abgetrennt werden konnte. Ein wesentlicher Teil des nicht zurückgewonnenen Wassers war in neugebildeten Bodenkörpern als Kristallwasser gebunden. Wassergehaltsbestimmungen an Bodenkörperproben haben gezeigt, daß wäh-

rend der ersten vier Kaskaden etwa die Hälfte des Wasserverlustes auf Haftwasser und die andere Hälfte auf Hydratwasser zurückzuführen war. Röntgenographische Untersuchungen des Bodenkörpers haben ergeben, daß während der ersten vier Kaskaden große Mengen Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) gebildet worden waren. Ab der fünften Kaskade reduzierte sich der Wasserverlust von vorher ca. 33% auf ca. 10%. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, daß weniger Wasser in Form von Kristallwasser gebunden wurde. Ab der fünften Kaskade wurde aus der Lösung nicht mehr Hexahydrat sondern Blödit ( $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) mit weniger Kristallwasser ausgeschieden. Dies wurde röntgenographisch nachgewiesen (Tabelle 3.5). Bei den späteren Kaskaden stieg der Wasserverlust wieder kontinuierlich an, jedoch nicht wegen erneut ansteigender Kristallwassergehalte, sondern infolge einer schlechteren Trennung bei insgesamt kleiner werdenden Mengen von Eluat und Abfall. Durch den hohen Flüssigkeitsverlust war das Eluat nach 18 Kaskaden aufgebraucht und der Versuch mußte eingestellt werden.

Um trotz der schnell abnehmenden Eluatmengen möglichst viele Kaskaden durchführen zu können, war es notwendig die beiden ersten Kaskaden mit vier und die beiden folgenden Kaskaden mit zwei Parallelansätzen zu fahren. Danach wurde der Versuch mit jeweils einem Ansatz pro Kaskade weitergeführt. Die Analysen der Eluate aus den Parallelansätzen (Tabelle 3.4) zeigen die gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens und den erreichten hohen Homogenitätsgrad des (ursprünglich sehr inhomogenen) Abfalls.

### **Chemische Zusammensetzung der Eluate**

Die Analysenergebnisse der Eluate sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt. Wegen der Fülle der Daten wurde die Tabelle zweigeteilt. Die größten Massenumsätze fanden während der ersten Kaskaden statt (siehe auch Bild 3.5, in dem die Entwicklung der Hauptelementgehalte in den Eluaten dargestellt ist). Von der ersten bis zur vierten Kaskade wurden die Mg- und Cl-Gehalte stark abgebaut, während die Na- und K-Konzentrationen zunahmen. Der Sulfatgehalt stieg während der ersten beiden Kaskaden, fiel in der Dritten deutlich ab um dann wieder anzusteigen. Das gleiche Verhalten zeigt auch die Dichteentwicklung. In der fünften Kaskade haben alle Hauptelemente bereits einen annähernd konstanten Wert erreicht, der bis zum Ende des Versuchs erhalten bleibt. Dieses Bild suggeriert auf den ersten Blick, daß das angestrebte Ziel des Auslaugversuchs, das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Abfall und Ausgangslösung, erreicht wurde. Die Betrachtung der Neben- und Spurenelemente

zeigt jedoch, daß die Eluate von einem tatsächlichen Gleichgewicht mit allen Komponenten des Abfalls noch weit entfernt sind.

**Tabelle 3.3** Experimentelle Parameter bei der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung

Kaskade	Dauer der Kaskade [Tage]	Lösungsmasse [g]	Feststoffmasse [g]	Eluatmasse [g]	feuchter Bodenkörper [g]	Dichte des Eluats [g/cm <sup>3</sup> ]	Flüssigkeitsverlust [Gew.-%]
1-1	3,00	406,25	79,37	267,30	218,32	1,3041	34,203
1-2	3,01	405,46	79,51	277,60	207,37	1,3041	31,535
1-3	3,02	407,89	79,44	272,60	214,73	1,3041	33,168
1-4	3,03	404,73	79,47	272,22	211,98	1,3041	32,740
2-1	2,79	261,75	52,46	187,95	126,26	1,3158	28,195
2-2	2,79	274,14	53,76	199,01	128,89	1,3160	27,406
2-3	2,77	268,80	53,56	193,71	128,65	1,3156	27,935
2-4	2,78	267,17	53,30	193,02	127,45	1,3148	27,754
3-1	3,83	370,59	73,83	242,83	201,59	1,2876	34,475
3-2	3,82	382,04	74,66	254,10	202,60	1,2875	33,489
4-1	2,94	237,85	47,16	174,04	110,97	1,2889	26,828
4-2	2,95	248,68	48,79	186,33	111,14	1,2888	25,072
5	5,09	350,47	69,80	316,24	104,03	1,3058	9,767
6	6,98	312,66	62,35	269,90	105,11	1,3034	13,676
7	2,80	266,38	53,13	235,55	83,96	1,3058	11,574
8	2,99	232,08	46,28	204,79	73,57	1,3070	11,759
9	2,97	200,82	40,06	178,78	62,10	1,3080	10,975
10	3,04	174,87	34,59	153,70	55,76	1,3092	12,106
11	5,00	150,40	30,01	128,77	51,64	1,3087	14,382
12	6,10	125,19	24,94	107,09	43,04	1,3074	14,458
13	5,81	103,64	20,64	89,76	34,52	1,3076	13,393
14	3,88	86,37	17,25	73,67	29,95	1,3092	14,704
15	5,09	70,22	14,00	58,29	25,93	1,3094	16,989
16	5,96	54,79	10,91	43,45	22,25	1,3088	20,697
17	6,98	40,08	8,05	30,70	17,43	1,3084	23,403
18	7,08	27,73	5,52	19,50	13,75	1,3091	29,679

**Tabelle 3.4** Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung, Teil I (alle Angaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

Kas- kade	Na	K	Ca	Mg	Cl	Sulfat	Zn	Cd
Aus*	0,354	0,395	0,001	4,244	8,821	0,277	0,00000	0,00000
1-1	0,828	0,566	0,001	3,571	7,083	0,786	0,00575	0,00006
1-2	0,897	0,571	0,001	3,581	7,134	0,787	0,00584	0,00007
1-3	0,873	0,556	0,001	2,908	7,050	0,780	0,00558	0,00006
1-4	0,881	0,561	0,001	3,587	7,149	0,787	0,00555	0,00006
2-1	1,998	0,745	0,001	2,731	5,765	1,330	0,01297	0,00013
2-2	2,042	0,757	0,001	2,754	5,742	1,343	0,01308	0,00013
2-3	2,152	0,753	0,001	2,780	5,773	1,318	0,01300	0,00013
2-4	2,138	0,751	0,001	2,824	5,773	1,301	0,01343	0,00013
3-1	3,215	0,899	0,001	1,914	5,917	0,931	0,01983	0,00029
3-2	3,160	0,896	0,002	1,928	5,949	0,951	0,01999	0,00029
4-1	4,459	1,010	0,001	1,216	5,731	1,053	0,02564	0,00036
4-2	4,422	1,008	0,001	1,230	5,712	1,030	0,02559	0,00037
5	4,800	1,031	0,001	1,172	5,393	1,330	0,02999	0,00037
6	4,915	1,042	0,001	1,118	5,528	1,378	0,03498	0,00054
7	4,804	1,055	0,001	1,115	5,463	1,333	0,03809	0,00069
8	4,789	1,080	0,001	1,122	5,492	1,373	0,04209	0,00084
9	4,808	1,102	0,001	1,148	5,497	1,424	0,04665	0,00099
10	4,796	1,108	0,001	1,152	5,526	1,385	0,05022	0,00113
11	4,733	1,087	0,001	1,153	5,553	1,367	0,05410	0,00129
12	4,743	1,058	0,001	1,132	5,544	1,322	0,05894	0,00142
13	4,263	1,040	0,001	1,112	5,502	1,361	0,06168	0,00159
14	4,809	1,068	0,001	1,139	5,604	1,366	0,06679	0,00175
15	4,789	1,065	0,001	1,140	5,607	1,332	0,07123	0,00190
16	4,815	1,065	0,001	1,136	5,663	1,309	0,07605	0,00207
17	4,877	1,061	0,001	1,119	5,719	1,334	0,08281	0,00226
18	4,861	1,063	0,001	1,125	5,674	1,312	0,08880	0,00238
1m**	0,870	0,564	0,001	3,410	7,104	0,785	0,00568	0,00006
2m**	2,083	0,751	0,001	2,772	5,673	1,323	0,01312	0,00013
3m**	3,188	0,897	0,001	1,921	5,933	0,941	0,01991	0,00029
4m**	4,441	1,009	0,001	1,223	5,721	1,042	0,02562	0,00037

\* eingesetzte Ausgangslösung

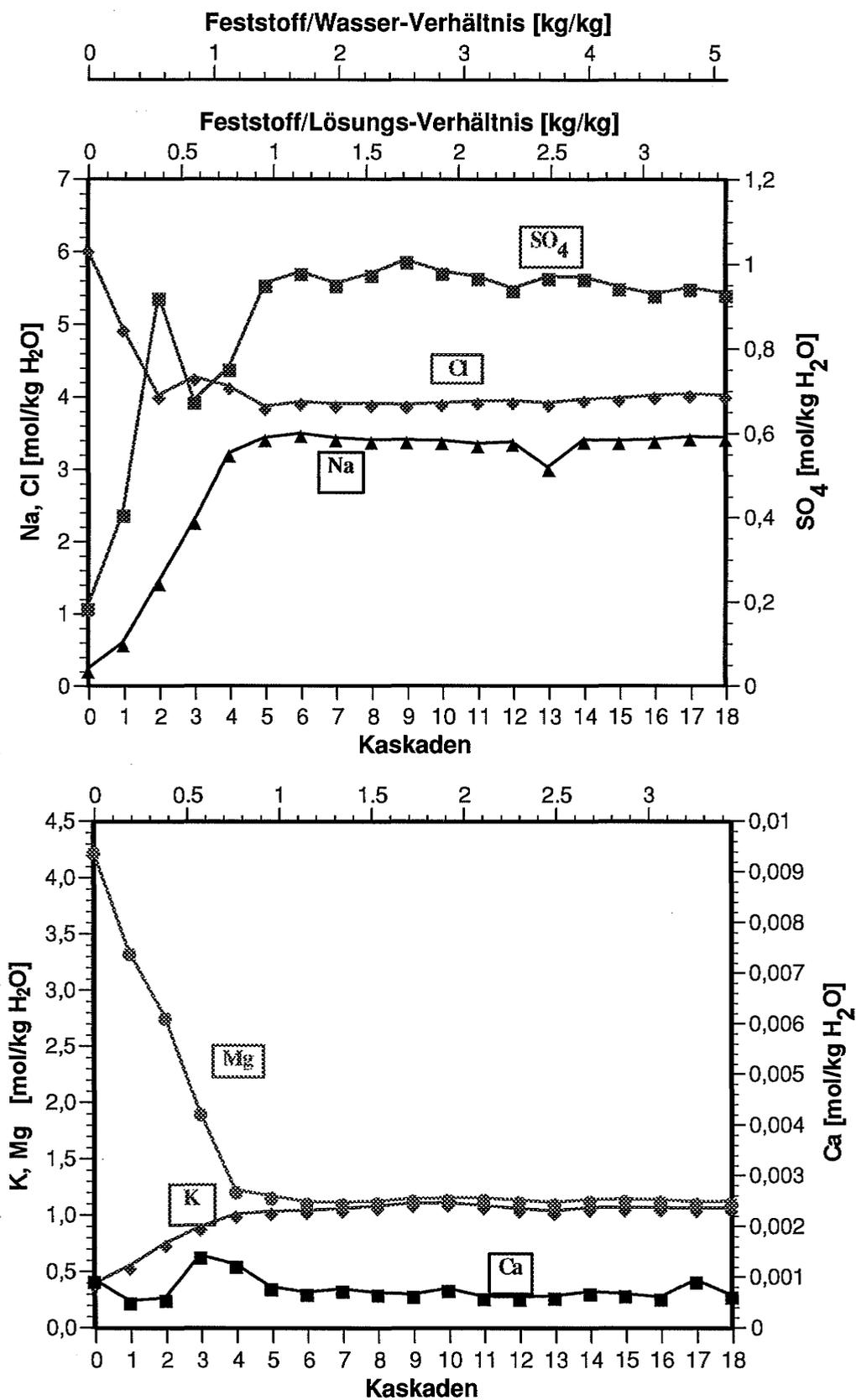
\*\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 3.4** Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung, Teil II (alle Angaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

Kas- kade	Borat	Fe	Li	Mn	Rb	As	Sb	Pb
Aus*	0,00582	0,00005	0,02659	0,00035	0,00020	0,00015	0,00000	0,00000
1-1	0,00574	0,00014	0,03042	0,00044	0,00038	0,00111	0,00005	0,00423
1-2	0,01129	0,00014	0,03051	0,00044	0,00038	0,00113	0,00001	0,00438
1-3	0,01144	0,00014	0,02990	0,00043	0,00037	0,00111	0,00001	0,00437
1-4	0,01212	0,00013	0,03035	0,00042	0,00037	0,00111	0,00001	0,00527
2-1	0,01089	0,00020	0,03701	0,00053	0,00056	0,00132	0,00009	0,00187
2-2	0,01777	0,00020	0,03708	0,00053	0,00058	0,00132	0,00006	0,00184
2-3	0,01769	0,00021	0,03665	0,00056	0,00058	0,00135	0,00006	0,00180
2-4	0,02040	0,00020	0,03616	0,00053	0,00057	0,00136	0,00012	0,00183
3-1	0,01927	0,00007	0,04259	0,00031	0,00076	0,00057	0,00010	0,00271
3-2	0,02508	0,00010	0,04283	0,00031	0,00076	0,00060	0,00011	0,00272
4-1	0,03091	0,00005	0,04965	0,00018	0,00097	0,00044	0,00013	0,00172
4-2	0,03063	0,00005	0,04954	0,00018	0,00092	0,00044	0,00013	0,00180
5	0,03491	0,00009	0,05457	0,00020	0,00103	0,00045	0,00015	0,00110
6	0,04095	0,00015	0,06046	0,00022	0,00112	0,00043	0,00027	0,00109
7	0,04321	0,00014	0,06351	0,00025	0,00122	0,00047	0,00021	0,00110
8	0,04698	0,00014	0,06822	0,00029	0,00133	0,00054	0,00022	0,00108
9	0,05126	0,00015	0,07202	0,00032	0,00140	0,00058	0,00023	0,00095
10	0,05533	0,00016	0,07670	0,00035	0,00151	0,00063	0,00026	0,00095
11	0,05912	0,00012	0,07978	0,00037	0,00163	0,00063	0,00029	0,00105
12	0,06238	0,00009	0,08473	0,00037	0,00166	0,00061	0,00032	0,00115
13	0,06632	0,00010	0,09147	0,00039	0,00180	0,00061	0,00035	0,00107
14	0,07095	0,00016	0,09670	0,00042	0,00194	0,00067	0,00036	0,00103
15	0,07497	0,00015	0,09832	0,00044	0,00199	0,00070	0,00037	0,00117
16	0,07976	0,00012	0,10428	0,00046	0,00214	0,00071	0,00041	0,00107
17	0,08549	0,00013	0,11229	0,00047	0,00221	0,00069	0,00043	0,00115
18	0,09039	0,00013	0,11780	0,00048	0,00233	0,00069	0,00046	0,00129
1m**	0,01015	0,00014	0,03029	0,00043	0,00037	0,00002	0,00002	0,00456
2m**	0,01667	0,00020	0,03673	0,00054	0,00057	0,00008	0,00008	0,00183
3m**	0,02217	0,00009	0,04271	0,00031	0,00076	0,00010	0,00010	0,00272
4m**	0,03077	0,00005	0,04959	0,00018	0,00094	0,00013	0,00013	0,00176

\* eingesetzte Ausgangslösung

\*\* Mittelwert für die Kaskade



**Bild 3.5** Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit Q-Lösung

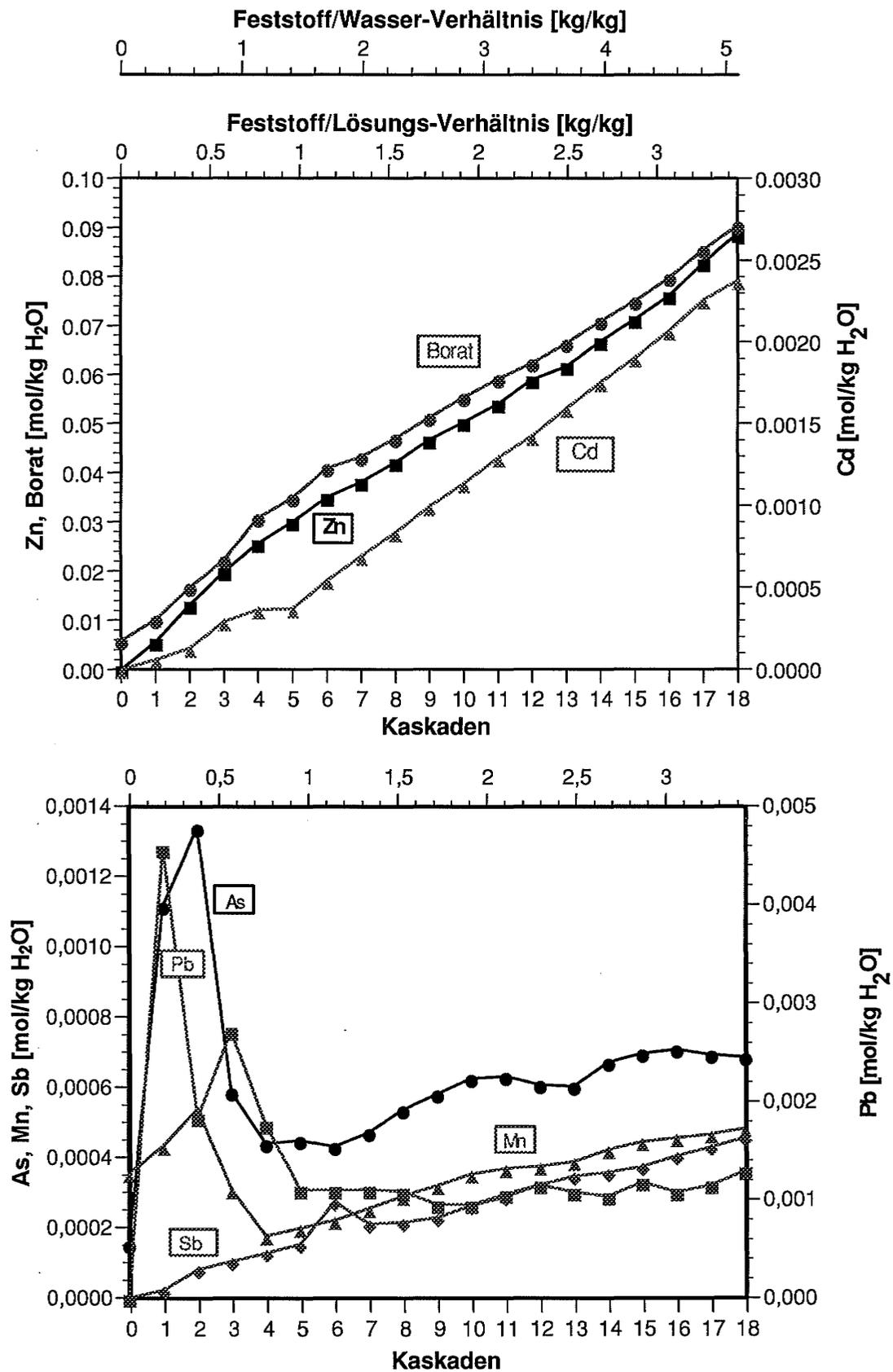
In Bild 3.6 sind die Entwicklungen für einige der gemessenen Spurenelementkonzentrationen dargestellt. Die Zn-, B-, Cd-, und Sb-Konzentrationen steigen in den Eluaten stetig und fast linear an. Gleiches gilt für die Li-, Rb- und Cu-Konzentrationen (Daten nicht dargestellt). Blei reichert sich in der Lösung während der ersten Kaskade stark an, fällt in der zweiten Kaskade wieder aus, reicherte sich in der dritten Kaskade erneut etwas an und fällt in der vierten Kaskade auf einen bis zum Ende des Versuchs nahezu konstanten Wert.

Auffällig ist das gegenläufige Verhalten von Blei und Sulfat während der ersten fünf Kaskaden. Das ist möglicherweise ein Hinweis, daß die Bleilöslichkeit von einer Sulfatphase gesteuert wird. Arsen zeigt während der ersten beiden Kaskaden ein Maximum, in den Kaskaden 4 bis 7 ein Minimum und danach langsam wieder ansteigende Werte. Blei liegt um den Faktor  $10^5$  und As um den Faktor  $10^4$  über den Maximalwerten der Trinkwasserverordnung.

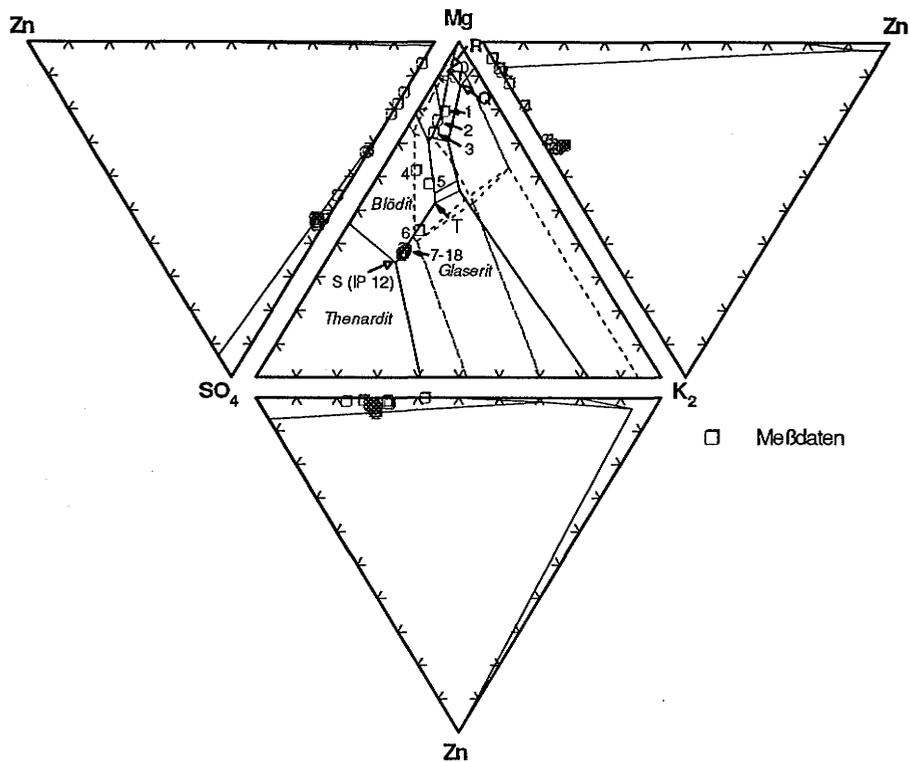
Mn zeigt bei insgesamt niedrigeren Werten einen ähnlichen Verlauf wie Arsen. Die Zirkonium- und Molybdän-Gehalte liegen relativ niedrig und zeigen keine signifikanten Schwankungen (Daten nicht dargestellt). Quecksilber, Chrom und Nickel konnten in den Eluaten nicht nachgewiesen werden. Auch Strontium, Yttrium und Seltene Erden treten nicht auf.

Aus den Versuchsergebnissen ist ein Ende der Lösungsentwicklung noch nicht abzusehen. Der schnelle und starke Anstieg der Zn-Konzentrationen läßt aber darauf schließen, daß dieses Metall die weitere Lösungsentwicklung in zunehmendem Maße beeinflussen wird. Es stellt sich die Frage wie weit die Lösungsentwicklung gekommen ist, wieso bei den Hauptelementen, jedoch nicht bei den Spurenelementen ein stationärer Zustand erreicht wurde und wohin die weitere Entwicklung bis zum Endgleichgewicht noch geht.

Hinweise auf die Entwicklung der Lösungen und die damit zusammenhängenden Mineralumsetzungen gibt die Darstellung der Versuchsergebnisse im Mg-SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>-Dreieck und der Vergleich der experimentell gefundenen Bodenkörper mit den Stabilitätsfeldern der Minerale durch die der Entwicklungspfad der Lösungen läuft.



**Bild 3.6** Entwicklung der Spurenelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit Q-Lösung



**Bild 3.7** Gemessene Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit Q-Lösung im aufgeklappten Tetraeder Zn-Mg-SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>

In Bild 3.7 wurde die vom hexären System der ozeanischen Salze her bekannte aufgeklappte Tetraederdarstellung mit Ca in der Spitze, in einer abgewandelten Form mit Zn verwendet. Da die Zn-Gehalte wesentlich höher sind als die Ca-Gehalte und zudem kontinuierlich ansteigen, war die Darstellung der Zn-Entwicklung von größerem Interesse. Aus dem mittleren Dreieck kann die Entwicklung der Eluate im quinären System (Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>) abgelesen werden. Aus den anderen drei Dreiecken ist die Entwicklung des Zn im Verhältnis zu Mg und SO<sub>4</sub>, zu SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub> sowie zu K<sub>2</sub> und Mg ersichtlich.

Die Darstellung der Eluate im mittleren Dreieck läßt folgende Entwicklung erkennen. Die Ausgangslösung liegt zwischen Q und R. Eluat 1 liegt an der Grenze zwischen dem Hexahydrit-, dem Epsomit- und dem Kainitfeld. Die Eluate 2 und 3 liegen im Epsomitfeld, an der Grenze zum Kainitfeld, Eluat 6 auf der Verbindungslinie S-T zwischen dem Blödit und dem Glaseritfeld. Alle andern Eluate nähern sich auf der Linie S-T zunehmend dem Punkt S. Die letzten Eluate liegen praktisch im Punkt S. Diese Lösungen müßten damit an Halit, Thenardit, Blödit und Glaserit gesättigt sein.

Da die Lösungen auch Ca enthalten, werden sie durch die äquivalente Zusammensetzung im hexären System am Punkt IP12 genauer beschrieben. Dieser Punkt ist zu-

sätzlich noch an Glauberit gesättigt. Diese theoretischen Zusammenhänge zwischen Lösungszusammensetzungen, Sättigungsverhältnissen und zu erwartenden neuen Bodenkörpern lassen sich durch eine mineralogische Untersuchung der tatsächlich gebildeten Bodenkörper überprüfen.

### Mineralogische Zusammensetzung der Bodenkörper

Die nach der Auslaugung zurückgebliebenen Bodenkörper jeder Kaskade wurden röntgenographisch untersucht. Nachgewiesen wurden die in Tabelle 3.5 aufgeführten Mineralphasen.

**Tabelle 3.5** Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den nach der Auslaugung mit Q-Lösung zurückgebliebenen Feststoffen

Kaskaden-Nr.	Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den Feststoffen
1	Halit, Hexahydrit
2	Halit, Hexahydrit
3	Halit, Hexahydrit
4	Halit, Hexahydrit
5	Halit, Blödit
6	Halit, Blödit
7	Halit, Blödit, Thenardit
8	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
9	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
10	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
11	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
12	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
13	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
14	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
15	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
16	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
17	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit
18	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit

## Interpretation der Versuchsergebnisse

Natriumsulfat ist die wichtigste Komponente des ausgelaugten Abfalls. Durch den schnellen und massiven Eintrag von Natriumsulfat in die Lösung wurden die Sättigungen sowohl von Halit als auch die mehrerer sulfathaltiger Minerale überschritten. Beträchtliche (röntgenographisch gut nachweisbare) Mengen von Halit wurden in allen Kaskaden ausgeschieden. Magnesium, das in hoher Konzentration in der Ausgangslösung vorlag, wurde zunächst als Hexahydrat, dann als Blödit ausgeschieden. Auch diese Phasen konnten eindeutig identifiziert werden. Der Nachweis von Glaserit ist röntgenographisch nicht ganz sicher, seine Existenz ist aber sehr wahrscheinlich.

Die Auflösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hört mit dem Erreichen der Thenarditsättigung nicht auf. Gestoppt oder gebremst sein dürfte nur die Auflösung der Thenardit-Tieftemperaturmodifikation V. Es ist anzunehmen, daß die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Hochtemperaturmodifikation III, die im Abfall ebenfalls röntgenographisch nachgewiesen wurde, weiter aufgelöst wird, da diese bei  $25^\circ\text{C}$  instabil sein dürfte. Der Einbau von Na und  $\text{SO}_4$  im Glauberit, der sich phasentheoretisch bilden müßte, kann nur durch weiteres Nachlösen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kompensiert werden. Ein Indiz dafür, daß diese Auflösung weitergeht, ist der weitere Anstieg der Neben- und Spurenelementgehalte auch nach Erreichen der Thenarditsättigung. Da das Auslaugverhalten dieser Elemente offensichtlich von der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Auflösung beeinflußt wird, die Anreicherung mit der Thenarditsättigung aber nicht aufhört, kann angenommen werden, daß diese Elemente an die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Hochtemperaturmodifikation gebunden sind und mit dieser weiter in Lösung gehen.

Nach dem Erreichen der Sättigung der natrium-, magnesium-, kalium- und calciumsulfathaltigen Phasen (Thenardit, Blödit, Glaserit und Glauberit) kam die Lösungsentwicklung am Punkt IP12 in Bezug auf die Hauptelemente praktisch zum Stehen. Bereits nach vier Kaskaden hatten sich stabile Konzentrationen für Na, K, Ca, Mg,  $\text{SO}_4$ , Cl, Pb und Mo eingestellt. Von den Schwermetallen hatten sich in den Eluaten nach 18 Kaskaden Zn (5000 mg/l), Pb (230 mg/l), Cd (249 mg/l), As (44 mg/l) am stärksten angereichert. Das Ende der Anreicherung dieser Elemente ist aus den Versuchsergebnissen nicht abzusehen.

Es kann somit festgestellt werden, daß der erste schnelle Teil der Auslaugreaktion experimentell zwar gut abgedeckt wurde, das thermodynamische Ende der Reaktion jedoch aus diesen Daten nicht abgeleitet werden kann. Die im Abschnitt „Chemische Zusammensetzung der Eluate“ gestellten Fragen sind somit nur zum Teil beantwortet. Klar ist wie weit die chemische Entwicklung der Lösungen gelangt ist und worauf diese Entwicklung zurückzuführen ist. Nicht klar ist, wie weit sie noch gehen kann und

wodurch das Ende der Reaktion bedingt wird. Gelangt die Reaktion mit dem Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichtes zu allen Komponenten zum Stillstand, oder wird sie durch hohen Wasserverbrauch schon vorher abgebrochen? Antworten auf diese Fragen können nicht aus der Fortsetzung des Versuches in weiteren Kaskaden erwartet werden. Bereits mit 18 Kaskaden wurden die Grenzen der technischen Durchführbarkeit erreicht. Möglicherweise kann aber die geochemische Modellierung diese Antworten bringen.

### 3.1.3 Ergebnisse der Auslaugung mit NaCl-Lösung

Um den Einfluß der Ausgangslösung auf die Zusammensetzung der zu erwartenden Endgleichgewichtslösung zu untersuchen, wurden analog zum Versuch mit Q-Lösung auch ein Versuch mit NaCl-Lösung in 15 Kaskaden durchgeführt. Die Versuchsdauer lag in der Regel bei zwei Tagen. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bereits nach einem Tag Auslaugung ein stationärer Zustand erreicht wurde. In Kaskade 1 und 2 wurde mit je vier Parallelansätzen, in Kaskade 3 und 4 noch mit zwei Parallelansätzen und danach nur noch mit je einem Ansatz gearbeitet. In diesem Versuch wurde das Verhältnis Abfallmasse zu Lösungsvolumen mit 0,56 konstant gehalten. Da während des Versuchs die Dichte der Lösungen von anfangs 1,2047 auf 1,2977 stark angestiegen war, veränderte sich das Verhältnis Abfallmasse zu Lösungsmasse. Es lag anfangs bei 0,47 und am Ende des Versuchs bei 0,43. Die Wasserverluste waren aus den gleichen Gründen ähnlich hoch wie im Versuch mit Q-Lösung.

Die Versuchsparameter und die Analysendaten für die Eluate sind in den Tabellen 3.6 und 3.7 zusammengestellt (letztere ist wieder zweigeteilt). Die Ergebnisse der Auslaugversuche mit NaCl-Lösung sind in den Bildern 3.8 bis 3.10 dargestellt. Einen Vergleich der Ergebnisse der Auslaugung des Abfalls mit Q- und NaCl-Lösung zeigt Tabelle 3.8.

Das Bild 3.8 zeigt die Lösungsentwicklung in den aufgeklappten Dreiecken des Zn-Mg-SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>-Dreiecks. Bereits nach der ersten Kaskade erreicht die Lösung das Thernardit-Feld. In den Kaskaden 2, 3 und 4 strebt sie Richtung K<sub>2</sub>-Ecke, um dann einen erneuten Knick in Richtung Mg-Ecke zu vollziehen. Auch die Lösungen diese Versuchs streben dem Punkt S (bzw. IP12) zu, haben diesen aber bis zum Ende des Versuchs in der 15. Kaskade noch nicht erreicht.

In den Bodenkörpern wurden röntgenographisch die Minerale Halit, Thenardit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Palmierit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ ) und Schönit (Pikromerit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) nachgewiesen.

**Tabelle 3.6** Experimentelle Parameter bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit calciumsulfatgesättigter NaCl-Lösung

Kaskade	Dauer der Kaskade [Tage]	Lösungsmasse [g]	Feststoffmasse [g]	Eluatmasse [g]	feuchter Bodenkörper [g]	Dichte des Eluats [g/cm <sup>3</sup> ]	Flüssigkeitsverlust [Gew.-%]
1-1	1,92	359,6	169,8	277,6	251,2	1,261	22,80
1-2	1,92	360,0	168,9	262,5	265,8	1,261	27,08
1-3	1,92	360,9	169,7	282,0	248,1	1,261	21,86
1-4	1,92	360,6	170,0	271,4	258,3	1,261	24,74
2-1	2,85	272,9	124,9	200,0	196,8	1,267	26,71
2-2	2,85	259,3	118,0	192,4	183,7	1,266	25,80
2-3	2,85	278,7	126,9	204,7	200,2	1,266	26,55
2-4	2,85	268,2	121,8	187,0	202,3	1,266	30,28
3-1	1,79	383,5	170,9	299,8	253,9	1,272	21,83
3-2	1,79	381,2	170,0	253,4	153,5	1,272	33,53
4-1	1,00	296,4	132,2	202,0	225,9	1,277	31,85
4-2	1,00	248,7	110,7	178,7	180,0	1,278	28,15
5	3,92	372,0	165,0	240,1	282,6	1,279	35,46
6	2,08	236,9	104,8	163,4	177,7	1,282	31,03
7	1,75	160,2	70,8	117,5	112,8	1,284	26,65
8	2,96	114,2	50,4	77,7	86,4	1,284	31,96
9	1,71	72,5	31,7	65,6	38,5	1,288	9,52
10	3,75	61,3	27,0	54,8	33,4	1,289	10,60
11	1,96	51,6	22,5	46,2	27,9	1,290	10,47
12	5,92	43,1	18,9	38,2	23,8	1,292	11,37
13	1,88	35,1	15,4	30,8	19,6	1,294	12,25
14	4,00	27,8	12,0	24,8	14,9	1,295	10,79
15	1,75	21,8	9,5	19,5	11,8	1,298	10,55

**Tabelle 3.7** Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit NaCl-Lösung, Teil I (alle Angaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

Kas- kade	Na	K	Ca	Mg	Cl	Sulfat	Zn	Cd
Aus*	5,228	0,235	0,098	0,274	6,271	0,012	0,00000	0,00001
1-1	6,298	0,459	0,002	0,306	5,696	0,883	0,01125	0,00033
1-2	6,324	0,437	0,002	0,304	5,649	0,868	0,01085	0,00034
1-3	6,339	0,443	0,002	0,296	5,665	0,846	0,01072	0,00034
1-4	6,374	0,439	0,002	0,298	5,709	0,847	0,01094	0,00032
2-1	6,134	0,645	0,002	0,319	5,673	0,908	0,02187	0,00074
2-2	6,121	0,670	0,002	0,326	5,704	0,954	0,02254	0,00072
2-3	6,202	0,641	0,002	0,324	5,662	0,900	0,02209	0,00073
2-4	5,962	0,626	0,002	0,309	5,537	0,896	0,02149	0,00072
3-1	5,917	0,836	0,002	0,335	5,600	0,953	0,03163	0,00112
3-2	5,860	0,836	0,002	0,331	5,604	0,963	0,03167	0,00112
4-1	5,802	1,034	0,002	0,366	5,653	1,071	0,04263	0,00153
4-2	5,884	1,025	0,002	0,364	5,661	1,047	0,04231	0,00152
5	5,698	1,042	0,001	0,371	5,593	1,044	0,05078	0,00207
6	5,944	1,020	0,001	0,407	5,599	1,104	0,06179	0,00232
7	5,944	1,089	0,001	0,437	5,678	1,173	0,07229	0,00277
8	5,690	1,005	0,001	0,440	5,556	1,132	0,07851	0,00311
9	5,566	1,063	0,001	0,470	5,530	1,186	0,08828	0,00350
10	5,732	1,003	0,001	0,484	5,549	1,172	0,09563	0,00395
11	5,577	1,060	0,001	0,518	5,509	1,205	0,10619	0,00433
12	5,504	1,003	0,001	0,532	5,581	1,206	0,11330	0,00482
13	5,613	1,057	0,001	0,559	5,533	1,266	0,12310	0,00517
14	5,628	1,032	0,001	0,583	5,584	1,283	0,13156	0,00567
15	5,257	1,035	0,001	0,582	5,406	1,246	0,13334	0,00589
1m**	6,334	0,445	0,002	0,301	5,680	0,861	0,01094	0,00033
2m**	6,104	0,646	0,002	0,319	5,644	0,914	0,02200	0,00073
3m**	5,888	0,836	0,002	0,333	5,602	0,958	0,03165	0,00112
4m**	5,843	1,030	0,002	0,365	5,657	1,059	0,04247	0,00152

\* eingesetzte Ausgangslösung

\*\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 3.7** Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung, Teil II (alle Angaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

Kas- kade	Borat	Fe	Li	Mn	Rb	As	Sb	Pb
Aus*	0,00069	0,00001	0,00037	0,00002	0,00009	0,00003	0,00001	0,00000
1-1	0,01057	0,00002	0,00434	0,00013	0,00034	0,00006	0,00002	0,00272
1-2	0,01053	0,00000	0,00438	0,00013	0,00034	0,00007	0,00002	0,00263
1-3	0,01035	0,00002	0,00433	0,00013	0,00033	0,00007	0,00002	0,00266
1-4	0,01085	0,00003	0,00434	0,00013	0,00034	0,00007	0,00002	0,00257
2-1	0,02229	0,00000	0,00846	0,00023	0,00058	0,00010	0,00004	0,00269
2-2	0,02140	0,00003	0,00841	0,00022	0,00058	0,00009	0,00004	0,00260
2-3	0,02019	0,00000	0,00841	0,00022	0,00058	0,00010	0,00005	0,00268
2-4	0,01953	0,00000	0,00821	0,00021	0,00056	0,00010	0,00005	0,00394
3-1	0,02965	0,00030	0,01235	0,00030	0,00082	0,00014	0,00006	0,00327
3-2	0,02970	0,00000	0,01230	0,00029	0,00082	0,00014	0,00006	0,00288
4-1	0,03742	0,00001	0,01639	0,00034	0,00106	0,00023	0,00008	0,00148
4-2	0,03792	0,00001	0,01626	0,00034	0,00106	0,00022	0,00008	0,00328
5	0,04621	0,00000	0,02021	0,00038	0,00126	0,00023	0,00010	0,00245
6	0,05646	0,00002	0,02384	0,00043	0,00146	0,00029	0,00012	0,00168
7	0,06319	0,00000	0,02847	0,00044	0,00168	0,00036	0,00013	0,00164
8	0,06991	0,00006	0,03183	0,00044	0,00183	0,00037	0,00015	0,00225
9	0,07716	0,00004	0,03549	0,00046	0,00201	0,00044	0,00016	0,00239
10	0,08840	0,00001	0,03972	0,00049	0,00220	0,00046	0,00018	0,00207
11	0,09804	0,00002	0,04324	0,00051	0,00239	0,00055	0,00018	0,00177
12	0,10222	0,00002	0,04791	0,00051	0,00258	0,00051	0,00020	0,00206
13	0,11112	0,00006	0,05102	0,00054	0,00275	0,00063	0,00021	0,00125
14	0,11665	0,00001	0,05428	0,00053	0,00292	0,00064	0,00022	0,00210
15	0,12382	0,00002	0,05707	0,00055	0,00302	0,00076	0,00023	0,00209
1m**	0,01058	0,00002	0,00435	0,00013	0,00034	0,00007	0,00002	0,00265
2m**	0,02085	0,00001	0,00837	0,00022	0,00057	0,00010	0,00004	0,00298
3m**	0,02967	0,00002	0,01233	0,00030	0,00082	0,00014	0,00006	0,00308
4m**	0,03767	0,00001	0,01633	0,00034	0,00106	0,00023	0,00008	0,00238

\* eingesetzte Ausgangslösung

\*\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 3.8** Vergleich des Auslaugverhaltens der Haupt- und Spurenelemente bei der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung und NaCl-Lösung (alle Zahlenangaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

Auslaugung mit Q-Lösung	Auslaugung mit NaCl-Lösung
<b>Na</b> niedriger Anfangswert (0,35), starker Anstieg bis zur 5. Kaskade (K) danach nahezu konstanter Wert (um 4,8)	<b>Na</b> Anfangswert bei 5,2, in der 1.K Anstieg auf 6,3 danach langsamer stetiger Abfall auf den Anfangswert. Entwicklung noch nicht abgeschlossen.
<b>K</b> relativ hoher Anfangswert 0,4), Anstieg, konstanter Wert ab 5. K (1,0).	<b>K</b> relativ niedriger Anfangswert (0,23), schneller steiler Anstieg, konstanter Wert ab 4. K (1,0).
<b>Ca</b> sehr niedriger Anfangswert (0,0008), anfängliche Schwankungen, ab der 5. K konstant (0,00056)	<b>Ca</b> sehr hoher Anfangswert (0,14), steiler Absturz in der 1.K (auf 0,002) dann langsames und kontinuierl. Absinken auf (0,0012) Entwicklung noch nicht abgeschlossen.
<b>Mg</b> hoher Anfangswert (4,2), nach 6. Kaskade konstanter Wert (1,1)	<b>Mg</b> niedriger Anfangswert (0,27), langsamer, stetiger Anstieg (auf 058). Entwicklung noch nicht abgeschlossen
<b>Zn</b> kein Zn in der Ausgangslösung, kontinuierlicher Anstieg bis 18. K (0,088), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.	<b>Zn</b> kein Zn in der Ausgangslösung, kontinuierlicher Anstieg bis 15. K (0,13), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.
<b>Cl</b> hoher Anfangswert (8,82), starker Abfall in den ersten beiden K., danach pendelt er sich auf konstantem Wert mit Erreichen d. 5. K. (5,5) ein.	<b>Cl</b> niedrigerer Anfangswert (6,27), deutliches Abfallen bereits in der ersten Kaskade, danach pendelt er sich auf diesem Niveau (5,5) ein.
<b>SO<sub>4</sub></b> relativ hoher Wert in der Ausgangslösung (0,78), starker Anstieg in den ersten beiden K. (1,323) deutlicher Abfall in K. 3 (0,941), erneuter Anstieg und Erreichen eines Plateaus mit K5 (1,3).	<b>SO<sub>4</sub></b> niedriger Wert in der Ausgangslösung (0,012), starker Anstieg in den ersten beiden K. (0,867).
<b>Cd</b> kein Cd in der Ausgangslösung, kontinuierlicher Anstieg bis 18. K (0,0024), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.	<b>Cd</b> kein Cd in der Ausgangslösung, kontinuierlicher Anstieg bis 15.K (0,0058), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.
<b>Pb</b> kein Pb in der Ausgangslösung, starker Anstieg in 1 K (0,00456), danach absinkende Gehalte und ab der 5. K konstante Gehalte ( 0,0011), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.	<b>Pb</b> kein Pb in der Ausgangslösung, starker Anstieg in der 1.K (0,0026) weiterer langsamer Anstieg bis zur 3. K (0,0031) danach Abfall und schwankende Werte (um 0,002), Entwicklung möglicherweise abgeschlossen.
<b>As</b> kein As in der Ausgangslösung, starker Anstieg während der ersten beiden K. (0,0013) starker Abfall bis zur 3.K. (0,0004) dann langsamer diskontinuierlicher Anstieg bis zur 18 K (0,000685), Entwicklung noch nicht abgeschlos.	<b>As</b> Niedriger Wert in der Ausgangslösung (0,00003) in der Ausgangslösung, kontinuierlicher Anstieg bis zur 15 K (0,000756), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.

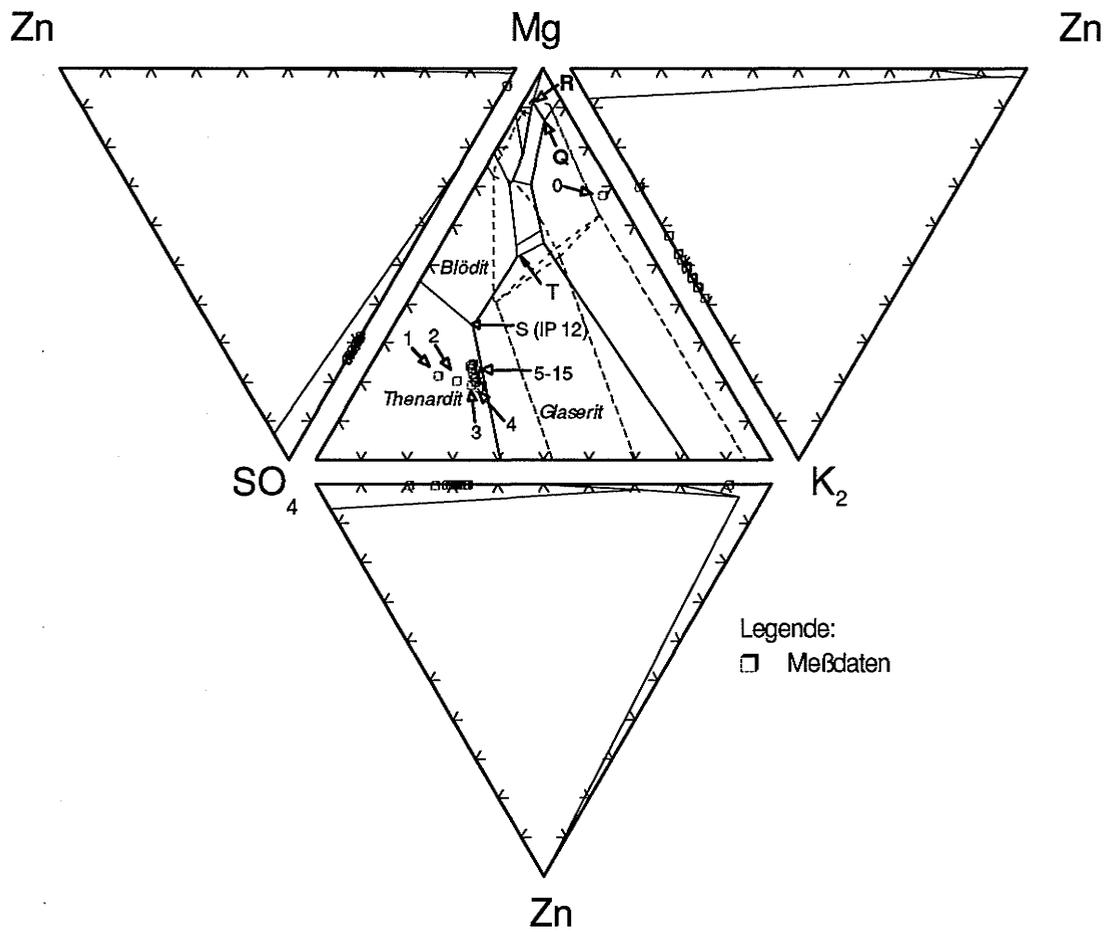
**Tabelle 3.8** Vergleich des Auslaugverhaltens der Haupt- und Spurenelemente bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung und NaCl-Lösung (Fortsetzung)

Auslaugung mit Q-Lösung	Auslaugung mit NaCl-Lösung
<b>Sb</b> kein Sb in der Ausgangslösung, langsamer kontinuierlicher Anstieg bis zur 18. K. (0,000457), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.	<b>Sb</b> kein Sb in der Ausgangslösung, langsamer kontinuierlicher Anstieg bis zur 15. K. (0,000227), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.
<b>Mn</b> rel. hoher Wert in der Ausgangslösung in Ausgangslösung (0,000355), Anstieg in den ersten beiden K. (0,000539), absinken in den nächsten beiden K. (0,000177) danach langsamer kontinuierlicher Anstieg bis 18. K. (0,000482), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.	<b>Mn</b> sehr niedriger Wert in der Ausgangslösung (0,00002) starker Anstieg bis zur 6. K. (0,000432) dann mit abgeflachter Steigung Anstieg bis zur 15. K. (0,000545), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.
<b>BO<sub>3</sub></b> relativ hoher Wert in der Ausgangslösung (0,0058), kontinuierlicher starker Anstieg bis zur 18. K. (0,0904), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.	<b>BO<sub>3</sub></b> niedriger Wert in der Ausgangslösung (0,00069), kontinuierlicher starker Anstieg bis zur 15. K. (0,1236), Entwicklung noch nicht abgeschlossen.

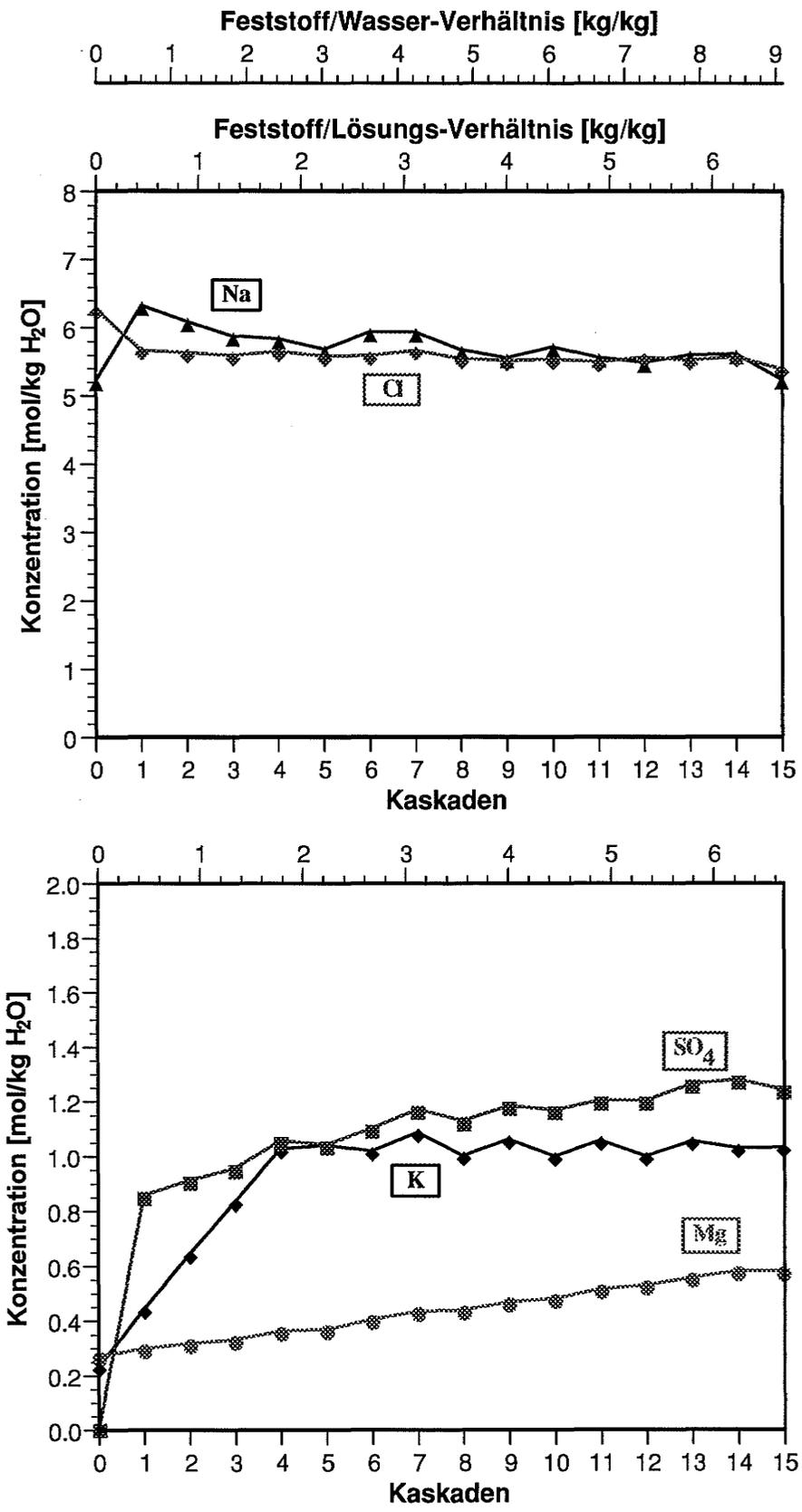
Die beobachtete Entwicklung in den Eluaten ist wie folgt zu erklären: Die Ausgangslösung war gemäß ihrer Entstehung an Halit, Anhydrit und Gips gesättigt. Mit der Zugabe des Abfalls IfT96 stiegen die Natrium- und Sulfat-Gehalte stark an. Dadurch fielen die Minerale Halit und Anhydrit aus. Dies bewirkte die Konzentrationsabnahmen von Chlorid und Calcium. Die schnelle Konzentrationszunahme von Kalium endete in der vierten Kaskade, wahrscheinlich mit dem Erreichen der Glaserit- oder Schönitsättigung. Röntgenographisch wurde Schönit nachgewiesen, während der Konzentrationsverlauf im Jänecke-Diagramm eher auf eine Glaseritbildung hindeuten.

Im weiteren Verlauf ändern sich die Konzentrationen der Hauptelemente nur noch wenig. Lediglich die Gehalte an Magnesium und Sulfat steigen weiter leicht an. Es ist zu vermuten, daß sie sich erst stabilisieren, wenn ein magnesiumhaltiges Mineral gesättigt wird. Nach Bild 3.8 ist zu vermuten, daß dieses Mineral Blödit sein wird, da sich die Lösung in Richtung des entsprechenden Stabilitätsfeldes entwickelt. Die Bleikonzentration wurde wahrscheinlich von Palmierit begrenzt, der in den Bodenkörpern nachweisbar war. Nach 15 Kaskaden haben sich relativ konstante Konzentrationen an Na, K, Ca, Cl und Pb eingestellt.

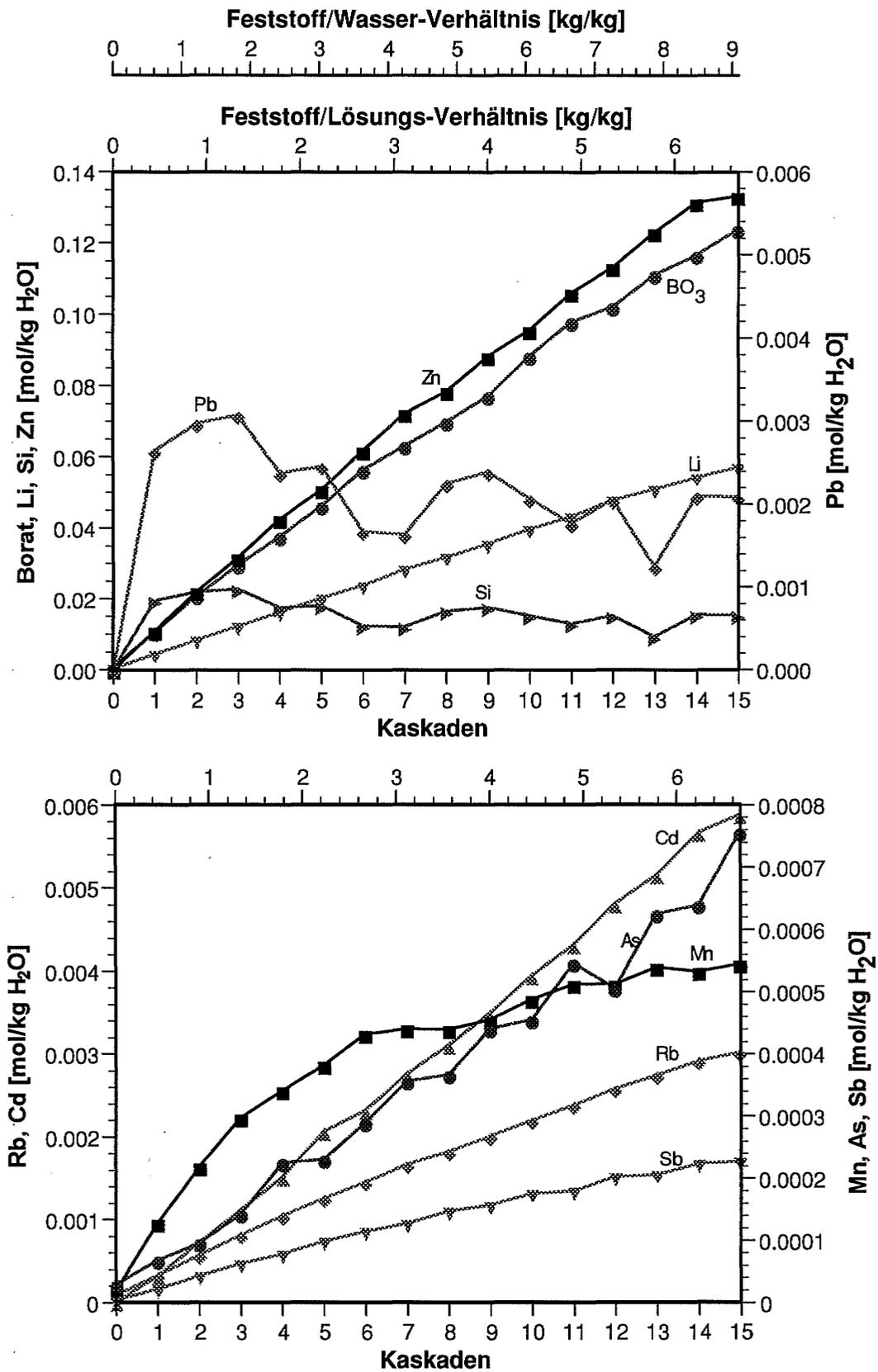
Die Sättigungsverhältnisse der Eluate werden im Kapitel 5.1.3 und 5.1.4 im Vergleich zu den Ergebnissen der geochemischen Modellierung (Bilder 5.2 bis 5.7 und 5.15 bis 5.21) dargestellt.



**Bild 3.8** Gemessene Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung im aufgeklappten Tetraeder Zn-Mg-SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>



**Bild 3.9** Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung in 15 Kaskaden



**Bild 3.10** Entwicklung der Spurenelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit NaCl-Lösung in 15 Kaskaden

## **3.2 Auslaugung des Abfalls IfT30**

### **3.2.1 Charakterisierung des Abfalls**

Der Abfall IfT30 ist ein Filtrerrückstand aus einer Müllverbrennungsanlage für Sonderabfälle. Gemäß Abfallgesetz (§2, Abs. 2) wurde er mit dem Abfallschlüssel 313 11 eingestuft und ist ebenfalls für die Ablagerung in einer Untertagedeponie vorgesehen.

Der Abfall besteht aus einem relativ einheitlichen, feinkörnigen, graubräunlichen Pulver mit einzelnen größeren Partikeln bis maximal 4 mm Größe. Größere Partikel sind unregelmäßig geformt.

### **Probenvorbereitung**

Zur Homogenisierung wurde der gesamte Abfall durch ein Sieb mit 2 mm Nennweite gesiebt. Die grobe Fraktion wurde mit dem Backenbrecher zu Körnern mit einem Durchmesser kleiner als 2 mm zerkleinert. Nach der Häufchenmethode wurde ein Viertel abgetrennt und von diesem Teil wiederum ein Viertel ausgesondert. Diese Teilmenge diente als Grundlage für alle weiteren Versuche.

### **Chemische Zusammensetzung**

Kleine Mengen des homogenisierten Abfalls wurden, ähnlich wie beim Abfall IfT96 (siehe Kapitel 3.1.1) mit verschiedenen Aufschlußmethoden in Lösung gebracht. Die Zusammensetzung des Abfalls ist in Tabelle 3.9 wiedergegeben. Aus den Ergebnissen der Parallelaufschlüsse wurde jeweils der Mittelwert gebildet. In die Tabelle wurde dann der jeweils höchste Analysenwert der verschiedenen Aufschlußmethoden übernommen. Insgesamt wurden durch die Analysen 87 % der Inhaltsstoffe erfaßt. Die übrigen sind möglicherweise auf oxidische Verbindungen zurückzuführen.

Die fünf am stärksten im Abfall vorkommenden Elemente sind in abnehmender Konzentration Zn, Cl, S, Na, und K. Unter der Voraussetzung, daß der Schwefel als Sulfat gebunden auftritt, machen Sie zusammen 77,4 Gew.-% der Gesamtabfallmasse aus. Zusätzlich enthält der Abfall relativ große Mengen Blei (2,37 Gew.-%) sowie einige andere Metalle (Cu, Al, Ti, Zr, Ca, Al, Mg) im Prozent- bzw. Zehntelprozentbereich.

**Tabelle 3.9** Zusammensetzung des Abfalles IFT 30

Element	Gehalt im Abfall [mg/kg]	Aufschlußmethode	Analytisches Verfahren
Ag	266	Königswasser	ICP-MS
Al	3348	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
As	61	Königswasser	ICP-MS
B BO <sub>3</sub> ber.	144 783	Königswasser	ICP-OES
Ba	30,7	Königswasser	ICP-MS
Bi	18	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Ca	5960	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Cd	196	Königswasser	ICP-MS
Ce	3,14	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Cl	135900	Wäßriger Auszug	Potentiometr. Titr.
Co	674	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Cr	334	Königswasser	ICP-OES
Cs	12,2	Königswasser	ICP-MS
Cu	13590	Königswasser	ICP-OES
Dy	2,63	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Er	2,82	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Eu	0,342	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Fe	7565	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Gd	1,23		
Hf	53,4	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS (Massen-Kal.)
Hg	--	Königswasser	ICP-MS
Ho	0,779	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
K	41775	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
La	1,56	Königswasser	ICP-MS
Li	63	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Lu	0,662	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Mg	4330	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Mn	253	Königswasser	ICP-OES
Mo	280	Königswasser	ICP-MS
Na	91750	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Nd	1,48	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Ni	450	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES

**Tabelle 3.9** Zusammensetzung des Abfalles IFT 30 (Fortsetzung)

Element	Gehalt im Abfall [mg/kg]	Aufschlußmethode	Analytisches Verfahren
P	2193	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
PO <sub>4</sub> ber.	6724		
Pb	23740	Königswasser	ICP-MS
Pr	0,456	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Rb	39,8	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
S	100808	Königswasser	ICP-OES
SO <sub>4</sub> ber.	301900		
Sb	136	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Si	7120	Soda-Borax	ICP-OES
SiO <sub>2</sub> ber.	15232		
Sm	0,581	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Sn	821	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Sr	139	Königswasser	ICP-MS
Tb	0,321	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Te	40,0	Königswasser	ICP-MS
Th	2,35	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Ti	5865	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Tl	0,574	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Tm	0,493	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
U	6,24	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
V	48	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
W	5,18	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS (Massen-Kal.)
Y	--	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Yb	4,03	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS
Zn	202600	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-OES
Zr	1690	Fluß-/Perchlorsäure	ICP-MS (Massen-Kal.)
H <sub>2</sub> O	1680	direkt	
Gesamt <sup>1</sup>	868375		

<sup>1</sup> P als PO<sub>4</sub>, S als SO<sub>4</sub>, B als BO<sub>3</sub>, Si als SiO<sub>2</sub>

## Mineralogische Untersuchung

Der Abfall wurde vor der röntgendiffraktometrischen Analyse in einer Kugelmühle aufgemahlen. Danach bestand der Abfall aus einem einheitlich weiß-gelblichen Gemenge mit einer Korngröße von bis zu 0,05 mm. Einige Plättchen wiesen einen Durchmesser um 0,1 mm auf und einige Körner einen Durchmesser bis 0,75 mm.

**Tabelle 3.10** Mineralogische Zusammensetzung des Abfalls IFT30

Mineral	höchst möglicher Gehalt [%]
Blödit ( $\text{Na}_{21}\text{Mg}(\text{SO}_4)_{10}\text{Cl}_3$ )	28
D'Ansit ( $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	5
Namuwite (Zn) ( $\text{Zn,Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	41
Namuwite (Cu)	3
Rest	23

Außerdem sind möglicherweise noch die Minerale Magnesiumsulfat-Hydrat ( $\alpha$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Leonit ( $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Kaliumzinkchlorid ( $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ) und Gunningite ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) in geringen Gehalten vorhanden. Allerdings sind die zugehörigen Peaks im Röntgendiffraktogramm sehr schwach oder von starken Peaks anderer Substanzen überlagert.

### 3.2.2 Ergebnisse der Auslaugung mit Q-Lösung

#### Versuchsdurchführung

Die Auslaugversuche wurden mit dem neu entwickelten Kaskadenauslaugverfahren durchgeführt. Die wichtigsten Versuchsparameter, wie Kaskadendauer, Masse der eingesetzten Lösung, des eingesetzten Abfalls, des erhaltenen Eluats, des erhaltenen feuchten Bodenkörpers, Dichte des Eluats und der Flüssigkeitsverlust für die einzelnen Kaskaden sind in Tabelle 3.11 zusammengestellt. In dieser Versuchsreihe wurde ein konstantes Verhältnis von Abfall zu Lösungsvolumen verwendet. Das Massenverhältnis von Abfall zu Lösung sinkt deshalb etwas über die Kaskaden von 0,156 auf 0,111.

**Tabelle 3.11** Experimentelle Parameter bei der Auslaugung des Abfalls IFT30 mit Q-Lösung

Kaskade	Dauer der Kaskade [Tage]	Lösungsmasse [g]	Feststoffmasse [g]	Eluatmasse [g]	feuchter Bodenkörper [g]	Dichte des Eluats [g/cm <sup>3</sup> ]	Flüssigkeitsverlust [Gew.-%]
1-1	9,04	410,00	64,00	380,32	93,68	1,3330	7,23
1-2	9,04	417,00	64,00	381,59	99,41	1,3326	8,49
2-1	3,99	376,00	56,00	310,00	122,00	1,3555	17,55
2-2	1,95	379,11	56,82	312,68	123,25	1,3555	17,52
3-1	1,94	310,00	46,00	249,54	106,46	1,3790	19,50
3-2	5,97	312,68	46,22	251,73	107,17	1,3789	19,49
4-1	1,97	249,54	36,16	212,98	72,72	1,4020	14,65
4-2	2,97	251,73	36,57	218,30	70,00	1,4009	13,28
5-1	2,93	212,98	30,34	184,13	59,19	1,4206	13,54
5-2	3,24	218,30	31,07	188,94	60,43	1,4197	13,44
6	1,72	369,42	51,96	335,31	86,07	1,4394	9,23
7	1,97	331,96	46,06	299,62	78,40	1,4603	9,74
8	3,14	296,18	40,49	267,94	68,73	1,4815	9,53
9	2,02	264,42	35,58	237,45	62,55	1,5035	10,20
10	4,80	233,95	31,07	212,62	52,40	1,5276	9,11
11	1,79	208,26	27,22	186,70	48,78	1,5511	10,35
12	1,96	182,30	23,40	161,20	44,50	1,5731	11,57
13	2,97	157,50	20,00	139,00	38,50	1,5944	11,74
14	1,99	135,20	16,80	120,30	31,70	1,6105	11,02
15	1,98	116,50	14,30	102,60	28,20	1,6246	11,93
16	3,01	98,60	12,20	86,40	24,40	1,6360	12,37
17	1,96	82,60	10,00	70,20	22,40	1,6509	15,01
18	4,99	66,20	8,00	55,60	18,60	1,6670	16,01
19	1,97	51,60	6,00	40,80	16,80	1,6799	20,93
20	1,99	36,30	4,20	25,60	14,90	1,6957	29,47
21	3,99	21,60	2,40	12,20	11,80	1,7159	43,51

Die optimale Versuchsdauer und das einzusetzende Verhältnis Abfallmasse/ Lösungsvolumen wurde in separaten Vorversuchen ermittelt. Da in diesen Versuchen keine hydratisierten Feststoffe ausfielen, lag der Flüssigkeitsverlust pro Kaskade bei etwa 10 % und stieg nur gegen Ende der Versuchsreihe auf hohe Werte an, als nur noch geringe Lösungsmengen vorhanden waren.

## Chemische Zusammensetzung der Eluate

Die Analysenergebnisse der Eluate sind in Tabelle 3.12 zusammengefaßt. Auf die Wiedergabe der Ergebnisse für die übrigen Kationen wurde wegen der geringen Mengen hier verzichtet (einige Daten sind in aber Bild 3.12 zu sehen).

Die Entwicklung der Haupt- und Nebenelemente ist in den Bildern 3.11 und 3.12 dargestellt. Die Konzentrationen an Zink, Kalium und Chlor nehmen über die Kaskaden praktisch linear zu. Bis zur Kaskade 13 steigt auch die Natriumkonzentration stetig an, scheint dann aber in einen Plateauwert überzugehen. Die Magnesiumgehalte sinken stark und gehen praktisch auf Null zurück. Das bedeutet, daß der gesamte Magnesiumgehalt der Q-Lösung durch die Umsetzung mit dem Abfall IfT30 ausgefällt wurde. Auch die Sulfatkonzentration sinkt ab der dritten Kaskade und erreicht ein relativ niedrigen Plateauwert. Die geringen Calciumkonzentrationen in der Ausgangslösung nehmen ebenfalls weiter ab (der Peak bei Kaskade 11 und 12 ist nicht auf einen Meßfehler zurückzuführen, sondern wahrscheinlich auf Probleme bei der Probenhandhabung, wie z.B. einer nicht vollständigen Abtrennung von ausgefallenen Ca-haltigen Mineralen).

Die Cadmiumkonzentrationen nehmen in der gleichen Weise wie die Zinkkonzentrationen zu, wenn auch die Gesamtgehalte sich um über drei Größenordnungen unterscheiden (vergleiche die linke und rechte y-Skala in Bild 3.12). Daraus wird gefolgert, daß beide Elemente in derselben Phase vorkommen, wobei das Cadmium eventuell als Begleitkation in der löslichen Zinkphase auftritt.

Andere Metallkationen treten nicht in nennenswerten Konzentrationen in Erscheinung. Mangan, das in der Ausgangslösung enthalten ist, wird langsam aus der Lösung entfernt. Die Eisenkonzentrationen sind sehr gering und schwanken stark, da sie in der Nähe der Nachweisgrenze des Meßverfahrens liegen. Die Lithiumkonzentrationen nehmen bis zur Kaskade 13 stetig zu, und danach wieder ab. Dieser Verlauf korreliert gut mit dem Anstieg und dem Erreichen des Plateauwertes beim Natrium. Die Bleikonzentration nimmt zunächst stark zu, um danach wieder abzufallen. Die Co- und Ni-Konzentrationen sind sehr niedrig, nehmen aber über die 21 Kaskade langsam zu. In den Eluaten lag der Gehalt an Vanadium, Titan, Chrom, Arsen, Quecksilber, Barium, Beryllium, Wismut und Silizium unter der jeweiligen Nachweisgrenze des Analyseverfahrens.

In diesem Kaskadenauslaugversuch liefen demnach Umlösereaktionen mit sehr großen Materialumsätzen ab, die zu einem fast vollständigen Austausch der Lösungs-

inhaltsstoffe geführt haben. Ein Ende der Entwicklung ist innerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches nicht festzustellen.

**Tabelle 3.12** Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IFT30 mit Q-Lösung, Teil I (alle Angaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

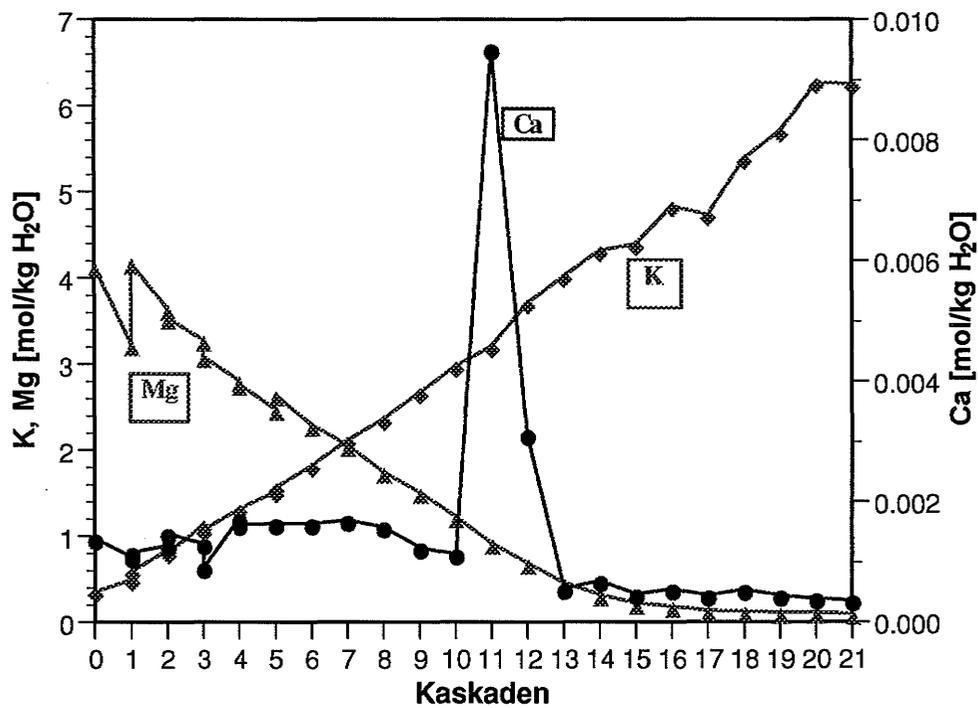
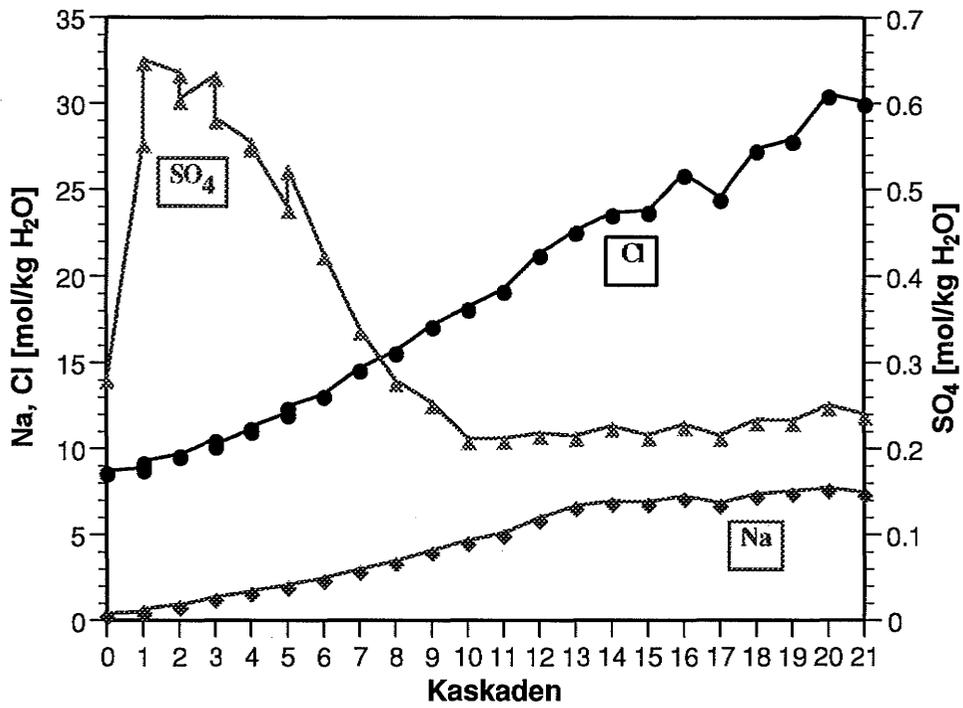
Kas- kade	Na	K	Ca	Mg	Cl	Sulfat	Zn	Cd
Aus*	0,403	0,359	0,001	4,133	8,699	0,283	0,00030	0,000
1-1	0,648	0,593	0,001	4,183	9,274	0,651	0,41929	0,000
1-2	0,517	0,499	0,001	3,231	8,875	0,555	0,29223	0,000
2-1	0,930	0,848	0,001	3,645	9,682	0,636	0,86715	0,000
3-1	1,366	1,138	0,001	3,285	10,564	0,632	1,37314	0,000
4-1	1,719	1,320	0,002	2,775	11,288	0,550	1,77967	0,000
5-1	2,039	1,521	0,002	2,486	12,094	0,479	2,12190	0,000
2-2	0,911	0,821	0,001	3,541	9,638	0,606	0,84039	0,000
3-2	1,339	1,074	0,001	3,089	10,257	0,582	1,33671	0,000
4-2	1,698	1,325	0,002	2,820	11,142	0,555	1,57446	0,000
5-2	2,108	1,576	0,002	2,644	12,479	0,524	2,20704	0,000
6	2,477	1,827	0,002	2,300	13,176	0,426	2,32845	0,000
7	2,997	2,123	0,002	2,064	14,691	0,339	3,11948	0,001
8	3,449	2,368	0,002	1,755	15,699	0,280	3,51267	0,001
9	4,108	2,674	0,001	1,516	17,205	0,254	4,03336	0,001
10	4,647	2,979	0,001	1,234	18,203	0,212	4,39611	0,001
11	5,096	3,214	0,010	0,924	19,262	0,213	4,75477	0,001
12	5,968	3,714	0,003	0,693	21,323	0,218	5,45753	0,001
13	6,694	4,028	0,001	0,462	22,641	0,215	5,96230	0,001
14	6,928	4,325	0,001	0,323	23,654	0,227	6,03066	0,002
15	6,911	4,393	0,000	0,223	23,794	0,216	6,03999	0,002
16	7,250	4,840	0,001	0,189	25,938	0,229	7,14218	0,002
17	6,833	4,737	0,000	0,135	24,559	0,215	5,96212	0,002
18	7,359	5,389	0,001	0,132	27,347	0,234	7,77193	0,002
19	7,525	5,705	0,000	0,113	27,902	0,233	7,49090	0,002
20	7,713	6,271	0,000	0,111	30,547	0,251	8,34539	0,002
21	7,447	6,255	0,000	0,101	30,085	0,240	8,34836	0,002

\* eingesetzte Ausgangslösung

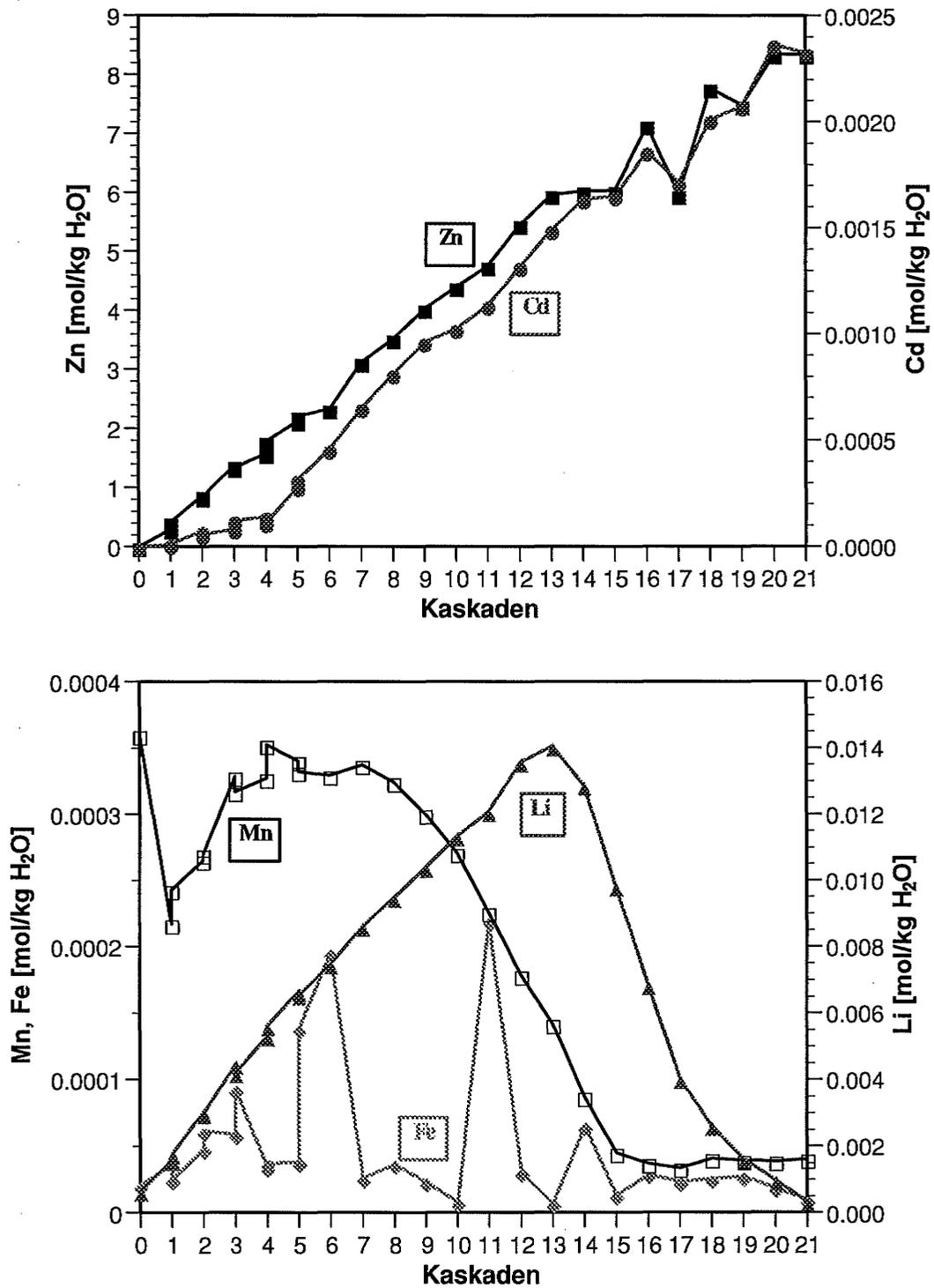
**Tabelle 3.12** Chemische Zusammensetzung der Eluate aus der Auslaugung des Abfalls IFT30 mit Q-Lösung, Teil II (alle Angaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

Kas- kade	Borat	Fe	Li	Mn	Rb	Co	Tl	Pb
Aus*	0.00616	0.00002	0.00065	0.00036	0.00027	0.00000	0.00000	0.00000
1-1	0.00739	0.00003	0.00179	0.00024	0.00040	0.00001	0.00004	0.00843
1-2	0.00701	0.00004	0.00159	0.00022	0.00040	0.00002	0.00004	0.00794
2-1	0.00864	0.00005	0.00304	0.00027	0.00054	0.00006	0.00002	0.01166
3-1	0.00838	0.00006	0.00299	0.00027	0.00055	0.00009	0.00002	0.01370
4-1	0.00849	0.00006	0.00447	0.00033	0.00069	0.00014	0.00001	0.01339
5-1	0.00844	0.00009	0.00421	0.00032	0.00069	0.00010	0.00001	0.01279
2-2	0.00851	0.00004	0.00563	0.00035	0.00081	0.00013	0.00001	0.01242
3-2	0.00910	0.00003	0.00533	0.00033	0.00082	0.00011	0.00002	0.01257
4-2	0.00975	0.00004	0.00668	0.00034	0.00092	0.00013	0.00002	0.01226
5-2	0.00982	0.00014	0.00656	0.00033	0.00096	0.00013	0.00002	0.01274
6	0.00893	0.00020	0.00750	0.00033	0.00107	0.00015	0.00003	0.01267
7	0.00911	0.00003	0.00863	0.00034	0.00126	0.00018	0.00004	0.01249
8	0.00902	0.00004	0.00949	0.00032	0.00138	0.00020	0.00005	0.01269
9	0.00917	0.00002	0.01042	0.00030	0.00149	0.00023	0.00010	0.01284
10	0.00943	0.00001	0.01137	0.00027	0.00159	0.00023	0.00012	0.00996
11	0.01009	0.00022	0.01209	0.00023	0.00181	0.00020	0.00015	0.00803
12	0.00949	0.00003	0.01360	0.00018	0.00205	0.00017	0.00019	0.00701
13	0.01026	0.00001	0.01407	0.00014	0.00222	0.00012	0.00024	0.00613
14	0.01075	0.00007	0.01289	0.00009	0.00240	0.00015	0.00028	0.00615
15	0.00976	0.00001	0.00984	0.00005	0.00246	0.00018	0.00032	0.00576
16	0.01041	0.00003	0.00679	0.00004	0.00273	0.00029	0.00038	0.00566
17	0.00938	0.00002	0.00402	0.00003	0.00261	0.00026	0.00040	0.00542
18	0.01842	0.00003	0.00262	0.00004	0.00302	0.00036	0.00048	0.00563
19	0.01689	0.00003	0.00163	0.00004	0.00319	0.00033	0.00052	0.00580
20	0.01650	0.00002	0.00090	0.00004	0.00325	0.00034	0.00056	0.00605
21	0.01700	0.00001	0.00033	0.00004	0.00348	0.00039	0.00064	0.00648

\* eingesetzte Ausgangslösung



**Bild 3.11** Entwicklung der Konzentrationen für die Elemente des hexären Systems der ozeanischen Salze in den Eluatn bei der Auslaugung des Abfalls IFT30 mit Q-Lösung in 21 Kaskaden



**Bild 3.12** Entwicklung der Neben- und Spurenelementkonzentrationen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung in 21 Kaskaden

## Mineralogische Zusammensetzung der Bodenkörper

Die nach der Auslaugung des Abfalls IfT30 zurückgebliebenen Bodenkörper jeder Kaskade wurden röntgenographisch untersucht. Nachgewiesen wurden die in Tabelle 3.13 aufgeführten Mineralphasen. Die Präparation der Proben war wegen der hohen Feuchtigkeitsgehalte der Proben äußerst schwierig. Mineralphasen, deren Identifizierung wegen der schwachen Röntgenreflexe (aufgrund geringer Gehalte) nicht eindeutig ist, sind in Klammern angegeben.

**Tabelle 3.13** Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den nach der Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung zurückgebliebenen Feststoffen

Kaskaden-Nr.	Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den Feststoffen
1	Halit, Blödit, Hexahydrit
2	Halit, Blödit, (Pentahydrit/Hexahydrit)
3	Halit, Blödit, (Pentahydrit/Hexahydrit)
4	Halit, Blödit, (Pentahydrit/Hexahydrit)
5	Halit, Blödit,
6	Halit, Blödit,
7	Halit, Blödit,
8	Halit, Blödit,
9	Halit, Blödit,
10	Halit, Blödit,
11	Halit, Blödit,
12	Halit, Blödit, (Pentahydrit/Hexahydrit), (Torreyite*)
13	Halit, Blödit, (Torreyite*)
14	Halit, Blödit,
15	Blödit, D'Ansit
16	Blödit, D'Ansit, (Pentahydrit/Hexahydrit)
17	Blödit, D'Ansit
18	Blödit, D'Ansit
19	Blödit, D'Ansit
20	Blödit, D'Ansit
21	Blödit, D'Ansit

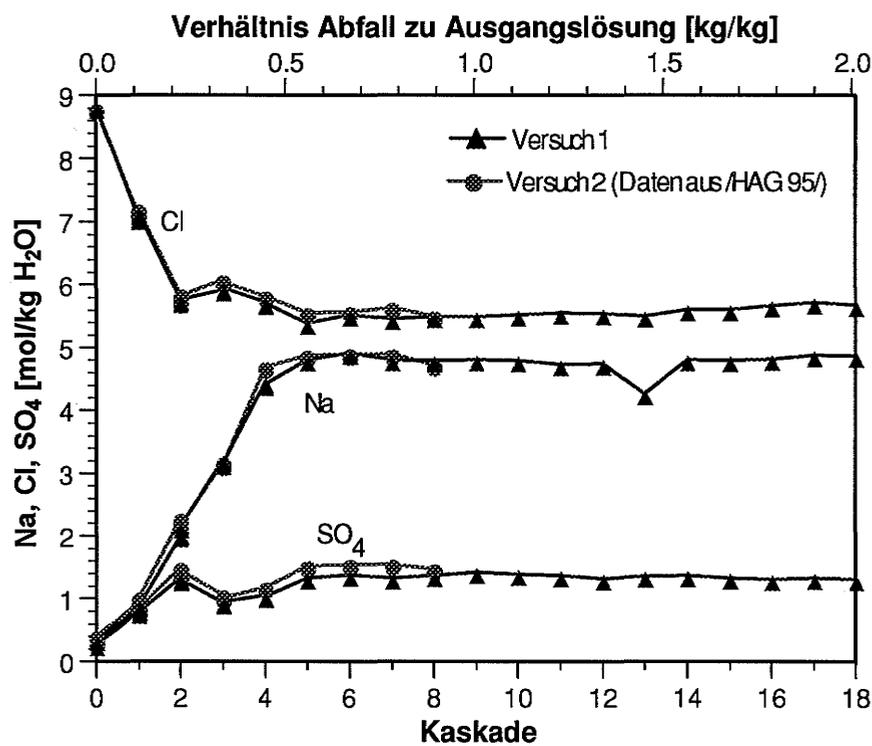
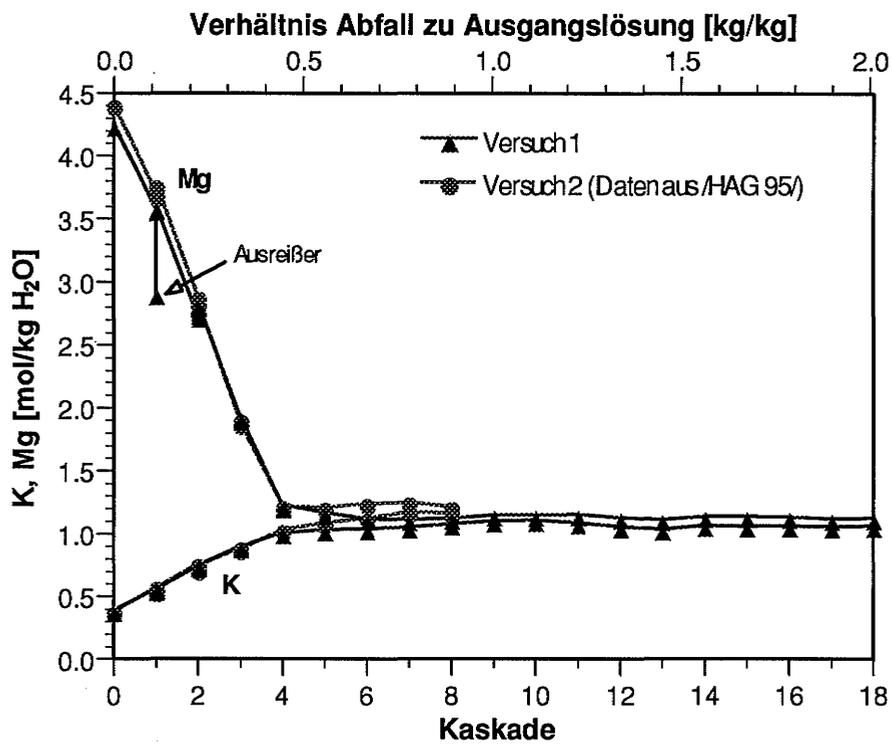
\*  $(\text{Mg}, \text{Mn})_5\text{Zn}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### 3.3 Wiederholbarkeit von Kaskadenauslaugversuchen

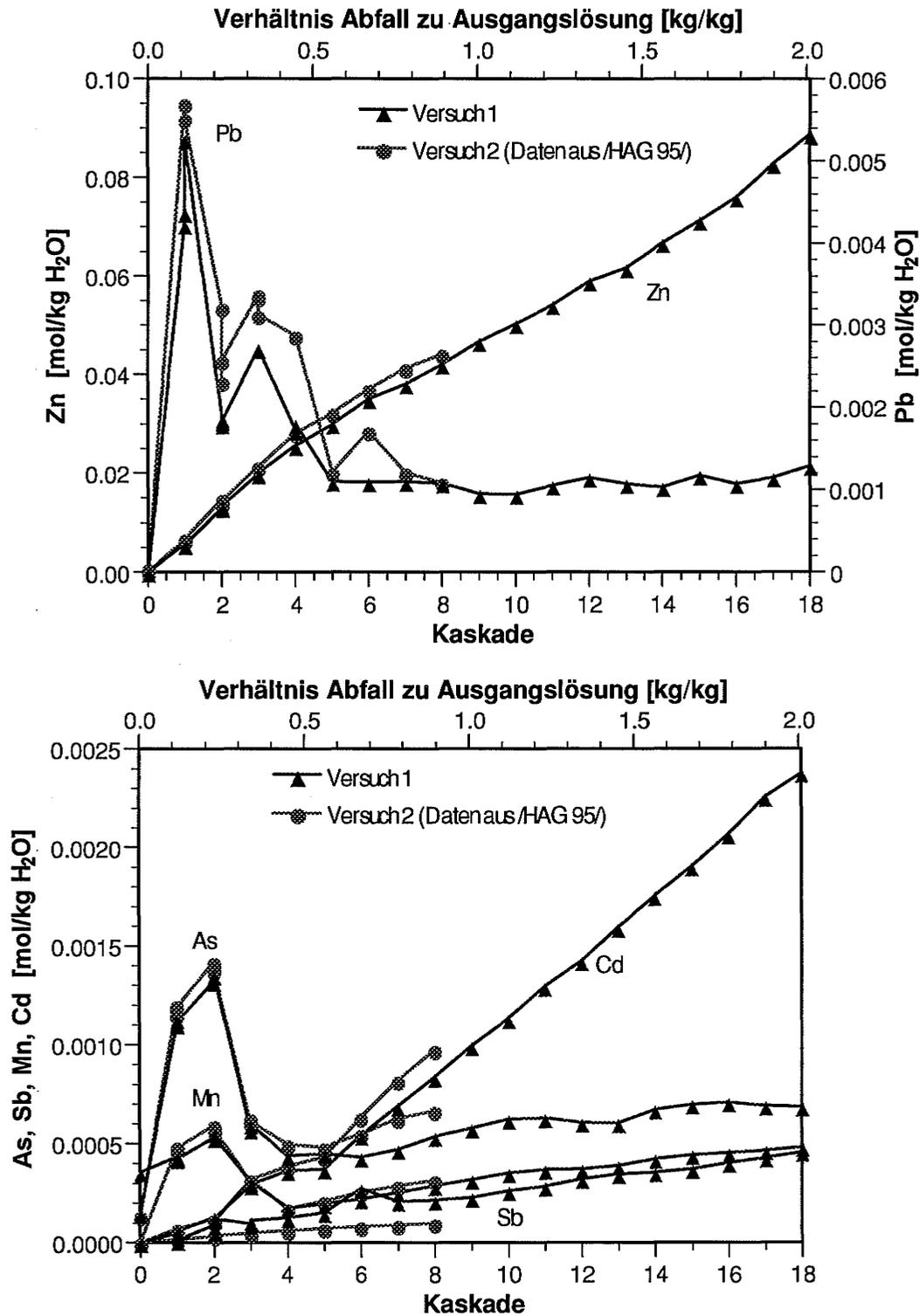
Ein wesentliches Ziel unserer Untersuchungen war die Entwicklung eines praxistauglichen Auslaugungsverfahrens für chemisch-toxische Abfallstoffe, das reproduzierbare und belastbare Daten für die Auslaugung von Schadstoffen durch Salzlösungen liefert. Dazu ist es notwendig, daß das Verfahren experimentell beherrscht und die möglichen Störfaktoren erkannt und elimiert werden. Um aussagekräftige Daten für eine Gefährdungsabschätzung bei einem möglichen Lösungszufluß zu einer Untertagedeponie und der nachfolgenden Auslaugung von Schadstoffen zu erhalten, muß aber auch gewährleistet sein, daß bei zwei unabhängigen Versuchsreihen identische Ergebnisse erzielt werden. Nur unter dieser Voraussetzung ist ein Einsatz des neuen Kaskadenauslaugungsverfahrens in verschiedenen Laboratorien denkbar.

Wie in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 beschrieben, wurden die Auslaugversuche mit dem Abfall IfT96 und Q-Lösung bzw. NaCl-Lösung jeweils mit vier Parallelansätzen begonnen, um trotz des großen Flüssigkeitsverlustes möglichst viele Kaskaden durchführen zu können. Die Streuungen innerhalb der Parallelansätze waren allgemein gering und lagen innerhalb der Standardabweichung der jeweiligen Bestimmungsmethode (siehe dazu die Analyseergebnisse in den Tabellen 3.4 und 3.7). Ausnahmen bildeten nur Eisen und Blei. Die Eisengehalte lagen jeweils an der Bestimmungsgrenze. Die Bleigehalten schwankten stark, wahrscheinlich infolge geringfügiger pH-Schwankungen, die teilweise zu weißen bleihaltigen Ausfällungen führten. Grundsätzlich kann aber festgehalten werden, daß das neue Auslaugverfahren experimentell beherrscht wird und reproduzierbare Ergebnisse liefert.

Um die Wiederholbarkeit des Verfahrens zu überprüfen, wurde der Auslaugversuch des Abfallstoffes IfT96 mit Q-Lösung bis einschließlich der 8. Kaskade komplett wiederholt. Die Bilder 3.13 bis 3.14 zeigen den Vergleich der Elementkonzentrationen aus beiden Versuchsreihen. In den Bildern sind sowohl die Ergebnisse der einzelnen Parallelansätze in einer Kaskade als auch die aus allen Kaskaden eingezeichnet. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Daten der beiden Versuchsreihen zu erkennen. Diese Bilder liefern damit den deutlichen Beweis, daß die neu entwickelte Kaskadenauslaugmethode reproduzierbare Ergebnisse liefert und praxistauglich ist.



**Bild 3.13** Vergleich von Ergebnissen zweier unabhängiger Versuche zur Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung mit der IfT-Kaskadenauslaugmethode



**Bild 3.14** Vergleich von Ergebnissen zweier unabhängiger Versuche zur Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung mit der IfT-Kaskadenauslaugmethode

### 3.4 Vergleich der Auslaugbarkeit von Schwermetallen durch unterschiedliche Ausgangslösungen

Der Vergleich der Entwicklungen der Lösungen aus den beiden Versuchsreihen der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q- bzw. NaCl-Lösung zeigt, daß die Lösungen am Ende, unabhängig von den eingesetzten Ausgangslösungen, ähnlichen Endzusammensetzungen zustreben. Während die Entwicklung der Hauptelemente in beiden Versuchen sich schnell einem stationären Zustand am Punkt S (bzw. IP12) nähert, ist die Auslaugung der Neben- und Spurenelemente noch lange nicht abgeschlossen. Aus Tabelle 3.14 wird deutlich, daß in der NaCl-Lösung bereits nach 15 Kaskaden in aller Regel weit höhere Konzentrationen an Schwermetallen, Neben- und Spurenelementen auftraten, als in der Q-Lösung nach 18 Kaskaden (nur Antimon bildet eine Ausnahme). Dieser erste Eindruck muß aber korrigiert werden. Vergleichbar sind nur die Ergebnisse, die bei einem gleichen Abfall-Lösungsverhältnis gewonnen wurden. Vergleicht man die Randbedingungen der Versuche stellt man fest, daß beim Versuch mit der Q-Lösung das Abfall/Lösungsverhältnis Verhältnis kleiner war. 18 Kaskaden im Q-Lösungsversuch entsprechen etwa 8 Kaskaden im NaCl-Lösungsversuch. Vergleicht man nun die Konzentrationen dieser Kaskaden aus beiden Versuchen, stellt man fest, daß die Konzentrationen der meisten Elemente nicht mehr so unterschiedlich sind (z.B. sehr ähnliche Gehalte für Zn, Cd, As, Mn,  $\text{BO}_3$ ). Lediglich die Bleikonzentration ist in der NaCl-Lösung zweimal höher als in der Q-Lösung. Die Konzentrationen von Arsen und Antimon sind dagegen in der NaCl-Lösung deutlich niedriger. Diese Ergebnisse gelten zunächst nur für den hier untersuchten Abfall IfT96.

**Tabelle 3.14** Vergleich der Konzentrationen von Neben- und Spurenelementen in Eluaten aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q- und NaCl-Lösung (alle Konzentrationsangaben in mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ )

Element	Versuch mit Q-Lösung	Versuch mit NaCl-Lösung	Versuch mit NaCl-Lösung
	18. Kaskade, Verhältnis Abfall/Lösung ca. 3,5	15. Kaskade, Verhältnis Abfall/Lösung ca. 6,6	8. Kaskade, Verhältnis Abfall/Lösung ca. 3,5
Zn	0,88	0,13	0,78
Cd	0,0024	0,0058	0,0031
Pb	0,0011	0,0021	0,0022
As	0,000685	0,000756	0,000367
Sb	0,000457	0,000227	0,000148
Mn	0,00048	0,00055	0,00044
$\text{BO}_3$	0,09	0,12	0,07

Auch andere Autoren haben Auslaugergebnisse von chemisch-toxischen Abfällen mit NaCl- und Q-Lösung veröffentlicht /BRA 91/. Daraus können in Abhängigkeit vom eingesetzten Abfall auch andere Verhaltensweisen der toxischen Inhaltsstoffe abgeleitet werden. Bei der Beurteilung der Ergebnisse von Auslaugversuchen sind jedoch immer, wie oben gezeigt, die verwendeten Abfall/Lösungs-Verhältnisse zu berücksichtigen. Häufig sind jedoch in der Literatur die experimentellen Parameter nicht ausreichend angegeben. Unkritische Vergleiche der Ergebnisse von Auslaugversuchen können deshalb leicht zu Fehlinterpretationen führen.

### 3.5 Gefährdungspotential der Eluate

Das Gefährdungspotential der Eluate, die sich in einer Untertagedeponie beim Kontakt von Salzlösungen mit dem eingelagerten Abfall einstellen, läßt sich anhand eines Vergleichs der Konzentrationen der toxischen Schwermetalle mit den Werten der Trinkwasserverordnung abschätzen. Tabelle 3.15 zeigt einen solchen Vergleich für die Eluate mit den Abfallstoffen IfT96 und IfT30.

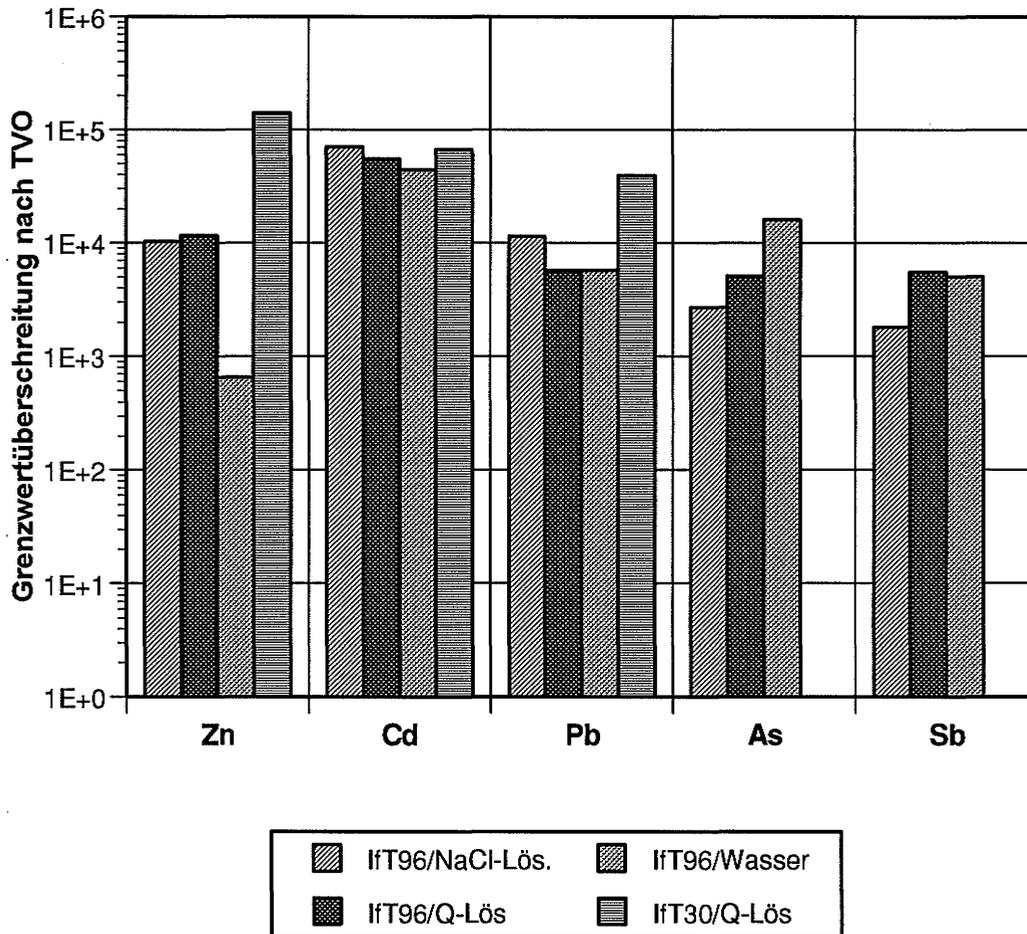
**Tabelle 3.15** Schwermetallkonzentrationen in den Eluaten aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit verschiedenen Ausgangslösungen und dem endlagerrelevanten Abfall/Lösungs-Verhältnis von 3,5 -Vergleich mit der Trinkwasserverordnung

	Zn [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Cd [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Pb [mol/kg H <sub>2</sub> O]	As [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Sb [mol/kg H <sub>2</sub> O]
Grenzwert TVO	$7,65 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$
Auslaugung von IfT96 mit NaCl-Lsg, Abfall/Lösungs-Verhältnis 3,5 (8. Kask.)	0,78	0,0031	0,0022	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$
Auslaugung von IfT96 mit Q-Lsg, Abfall/Lösungs-Verhältnis 3,5 (18. Kask.)	0,88	0,0024	0,0011	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$
Auslaugung mit destilliertem Wasser (DEV S4), Abfall/Lösungs-Verhältnis 1:10, extrapoliert auf 3,5:1 (Daten aus /HAG 95/)	0,05	0,0019	0,0011	0,00217	$4,02 \cdot 10^{-4}$
Auslaugung von IfT30 mit Q-Lsg, extrapoliert auf Abfall-Lösungs-Verhältnis 3,5 (25. Kaskade)	10,722	0,00293	0,00754	0	0

Auch hierbei ist darauf zu achten, daß die Werte bei gleichen Abfall/Lösungs-Verhältnis miteinander verglichen werden. Bei der Auslaugung von IfT30 mit Q-Lösung wurde nach 21 Kaskaden nur ein Abfall/ Lösungs-Verhältnis von 3,0 erreicht. Die Daten wurden deshalb auf ein Verhältnis von 3,5 extrapoliert (entspräche ca. 25 Kaskaden). Die Arsen- und Antimongehalte lagen in diesen Eluaten unterhalb der Nachweisgrenze des Verfahrens.

Um eine Abschätzung darüber zu bekommen, ob die Abfälle in einer Untertage- oder Übertagedeponie besser aufgehoben wären, wurden die Konzentrationen aus den Eluaten des Abfalls IfT96, die mit NaCl-und Q-Lösung gewonnen wurden, mit den Konzentrationen verglichen, die sich unter vergleichbaren Bedingungen in Süßwasser einstellen würden. Auslaugversuche mit Süßwasser wurden zwar nicht gemacht, aber Werte die aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit destilliertem Wasser nach DEV S4 gewonnen wurden, wurden auf das gleiche Abfall-Lösungsverhältnis extrapoliert. Dies ersetzt noch keinen entsprechenden Versuch mit Süßwasser. Die extrapolierten Werte mögen auch mit großen Fehlern behaftet sein. Es sind aber Größenordnungen und Trends zu erkennen.

Genauere Bewertungskriterien für die Beurteilung der potentiellen Gefahren, die von solchen schadstoffbelasteten Salzlösungen ausgehen, fehlen zur Zeit noch. Nimmt man aber die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung /AUR 91, ANO 90/ als Maßstab, so besteht ein hohes Gefährdungspotential durch die Freisetzung von Cadmium, Blei und Arsen. Die Grenzwerte werden in praktisch allen Fällen um drei bis fünf Größenordnungen überschritten. Dies ist graphisch in Bild 3.15 dargestellt. Bis auf Arsen und Antimon, die in destilliertem Wasser stärker oder genauso gut löslich sind, sind die Eluate mit Salzlösungen deutlich höher belastet. Die Salzlösungen, die nach einem Lösungszutritt zur UTD entstehen können, werden auf dem Weg in die Biosphäre stark verdünnt (nach Abschätzungen um ca. den Faktor 2000 - 10000 /MUE95/). Auch unter Berücksichtigung dieser Verdünnung liegen die Schadstoffkonzentrationen in den Lösungen meist noch um mehr als eine Größenordnung über den Grenzwerten der TVO.



**Bild 3.15** Überschreitung der Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung in den Eluaten der verschiedenen Auslaugungsversuchen bei einem Abfall/Lösungsverhältnis von circa 3,5:1

## **4 Grundlagen für die geochemische Modellierung**

### **4.1 Einleitung**

Seit mehr als zehn Jahren sind geochemische Computermodelle verfügbar, mit deren Hilfe Zustände und Prozesse in aquatischen Systemen auf Grundlage der Gleichgewichts-Thermodynamik modelliert und interpretiert werden können /DVWK 92/. Mit Hilfe dieser Programme können Fragestellungen, wie z.B. in welcher Form die Wasserinhaltsstoffe vorliegen, ob thermodynamisch eine Fällung oder Lösung bestimmter Minerale möglich ist, wie sich die Wasserzusammensetzung beim Kontakt mit einer Festphase verändert usw., beantwortet werden.

Vor einer unkritischen Übernahme der Ergebnisse und Aussagen von Modellrechnungen muß aber gewarnt werden. Geochemische Reaktionspfadberechnungen können lediglich ein Modell widerlegen oder als möglich bestätigen, das der Benutzer in der Fragestellung für das jeweilige Rechenprogramm festgelegt hat. Mit der Auswahl der programmeigenen thermodynamischen und kinetischen Modelle, durch die Wahl bestimmter modelleigener Kenngrößen und durch die Festlegung der Randbedingungen zwingt der Benutzer dem Rechenprogramm bereits seine eigenen Vorstellungen vom Ablauf der Reaktionen auf.

Deshalb sind die Ergebnisse geochemischer Modellrechnungen von komplizierten Vorgängen wie bei den Reaktionen zwischen chemisch-toxischen Abfallstoffen und Salzlösungen, grundsätzlich mit Vorbehalt zu betrachten. Es ist zu überprüfen, in wie weit die Modellierungsergebnisse plausibel und erklärbar sind. Dies geschieht am besten durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.

Eine geochemische Modellierung muß also zwei Bedingungen unbedingt erfüllen, die an sich selbstverständlich sind, aber nicht immer eingehalten werden. Zum einen muß das den Berechnungen zugrundeliegende thermodynamische Modell auch für das untersuchte System geeignet sein und zum anderen muß die verwendete Datenbasis korrekt und in sich konsistent sein.

## 4.2 Thermodynamische Grundlagen

### 4.2.1 Salzhaltige Lösungen

Die Eigenschaften von salzhaltigen, wässrigen Lösungen verändern sich u.a. mit der Temperatur und mit der Konzentration sowie der Art der gelösten Stoffe. Dabei ist ein „nicht-ideales“ Verhalten zu beobachten, d.h. bei konstanter Temperatur besteht kein linearer Zusammenhang zwischen den sich mit der Konzentration verändernden thermodynamischen Kenngrößen und der Konzentration eines Inhaltsstoffs. Um eine verlässliche geochemische Modellierung durchführen zu können, muß eine Möglichkeit bestehen, das Verhalten von wässrigen Salzlösungen auf der Basis von experimentell leicht zugänglichen Meßgrößen, wie z.B. den Konzentrationen der gelösten Stoffe und der Temperatur, berechnen zu können.

Eine wichtige thermodynamische Kenngröße ist die freie Enthalpie  $G$ , die folgendermaßen definiert ist:

$$G = H - T \cdot S \quad (1)$$

$H$  und  $S$  bezeichnen die Enthalpie bzw. die Entropie und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, daß die partielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Molzahl eines Stoffes  $i$  dem chemischen Potential dieses Stoffes entspricht:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i \quad (2)$$

Bei gelösten Spezies sind das chemische Potential, die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten über

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (3)$$

miteinander verknüpft, wobei  $\mu_i^\circ$  das chemische Potential im Lösungsstandardzustand angibt. In der Formel wird die Aktivität  $a$  des Stoffes  $i$  verwendet. Sie ist über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  mit dessen Konzentration  $m_i$  verknüpft:

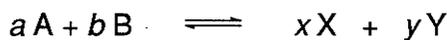
$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (4)$$

Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser  $a_w$  ist über die Gleichung

$$\ln a_w = \frac{\Phi M_w \sum_i m_i}{1000} \quad (5)$$

mit dem osmotischen Koeffizienten  $\Phi$  der Lösung verknüpft. Dabei bedeutet  $M_w$  das Molgewicht des Wassers und die Summation erfolgt über die Molarität  $m_i$  aller gelösten Teilchen.

Für eine chemische Reaktion



kann die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  aus der Summe der freien Enthalpien der Produkte minus der freien Enthalpien der Edukte berechnet werden, wobei die stöchiometrischen Faktoren zu berücksichtigen sind.

$$\Delta G_R = x \cdot G_X + y \cdot G_Y - a \cdot G_A - b \cdot G_B \quad (6)$$

Bei konstanter Temperatur ergibt sich aus Gleichung 1

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (7)$$

Setzt man jeweils Gleichung 3 für die einzelnen freien Enthalpien ein, erhält man nach einigen Umformungen

$$\Delta G_R = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (8)$$

Die freie Reaktionsenthalpie ist ein Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion. Im Gleichgewicht ist  $\Delta G_R = 0$ . Der Quotient der Aktivitäten muß in diesem Fall konstant bleiben, damit die Gleichgewichtsbedingung auch erfüllt bleibt. Dieser Aktivitätsquotient ist mit der nach dem Massenwirkungsgesetz definierten Gleichgewichtskonstante  $K$  identisch.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (9)$$

Über diese Gleichung werden die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion mit einer thermodynamischen Eigenschaft verknüpft und der Gleichgewichtszustand der Reak-

tionsteilnehmer quantitativ beschrieben, wenn  $\Delta G^\circ$  bekannt ist. Als Standardbedingungen für die Angabe der Standardbildungsenthalpie  $G^\circ$  einer Spezies gelten üblicherweise die Temperatur von 298,15 K und der Druck von 1 bar. Werte für die Standardbildungsenthalpien sind in großer Zahl tabellarisch zugänglich. Aus diesen Werten läßt sich über Gleichung 9 die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion errechnen, ohne Informationen über die Konzentrationen bzw. genauer die Aktivitäten an der Reaktion beteiligten Spezies im Gleichgewicht zu besitzen.

Handelt es sich bei der betrachteten Reaktion um die Auflösung eines Feststoffes, z.B. eines Salzminerals  $A_mB_n$  nach



entspricht die Gleichgewichtskonstante der Auflösungsreaktion dem Löslichkeitsprodukt  $K_{sp}$  des Feststoffes, da die Aktivität von Feststoffen definitionsgemäß gleich 1 ist.

$$K_{sp} = (a_A^m)_{GG} \cdot (a_B^n)_{GG} \quad (11)$$

Das tiefgestellte GG hinter den Klammern gibt an, daß es sich um Aktivitätswerte beim Gleichgewicht handelt. Eine beliebige Lösung ist an einem bestimmten Festkörper gesättigt, sobald das tatsächliche Produkt der Ionenaktivitäten in der Lösung dem Löslichkeitsprodukt entspricht. Ein Maß dafür ist der Sättigungsindex SI bzw. die Affinität A:

$$SI = \log \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{K_{sp}} \quad (12)$$

$$A = 2,303 \cdot RT \cdot SI \quad (13)$$

Beim Affinitätswert 0 ist die betrachtete Lösung an dem betreffenden Festkörper gesättigt, bei einem negativen Wert ist sie untersättigt und bei einem positiven Affinitätswert ist sie übersättigt.

Der Aktivitätskoeffizient stellt also einen Korrekturfaktor dar, um das nicht-ideale Verhalten zu beschreiben. Er besitzt keinen konstanten Wert, sondern hängt selbst von der Zusammensetzung der Lösung ab. Die genaue Kenntnis dieser Abhängigkeit ist eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung geochemischer Modellrechnungen. Da es nicht möglich ist, für die Fülle der bei realen Systemen möglichen Zusammen-

setzungen entsprechende Meßdaten parat zu haben, werden geochemische Modelle verwendet, um die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Stoffe sowie der Temperatur zu berechnen. Alle Modelle verwenden dabei empirische Parameter, weil eine vollständige Theorie von Elektrolytlösungen zur Zeit nicht existiert.

Der Aktivitätskoeffizient kann z.B. mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden, die Aussagen zur Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen gelösten Elektrolyte von der Ionenstärke  $I$  der Lösung, d.h. von der Gesamtheit aller gelösten Ionen, macht. Es zeigte sich aber, daß dieser Ansatz nur für stark verdünnte Salzlösungen ( $m < 0,01$  mol/kg H<sub>2</sub>O) anwendbar ist. Unter diesen Bedingungen geht der Ausdruck in das bekannte Debye-Hückelsche Grenzgesetz für verdünnte Lösungen über:

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_k T} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{8\pi \cdot 1000 N_A} \cdot \sqrt{I} \quad (14)$$

Der Versuch, den Anwendungsbereich durch Erweiterung der Gleichung und Einführung zusätzlicher Terme auf höhere Salzkonzentrationen auszuweiten, war nur begrenzt erfolgreich. Das grundsätzliche Problem dieser Vorgehensweise ist, daß die Abweichung vom idealen Verhalten nur von der Ionenstärke  $I$  abhängt, d.h. nur von der Ladung  $z$  und der Konzentration  $m$  aller in Lösung befindlichen Ionen  $i$ .

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i z_i^2 \quad (15)$$

Es besteht nach diesen Formeln also kein Unterschied zwischen einer 4-molaren HCl-Lösung und einer 4-molaren CsCl-Lösung, was aber den experimentellen Befunden widerspricht. Modellrechnungen, die auf der einfachen Debye-Hückel-Theorie basieren, können deshalb für unsere Fragestellung nicht verwendet werden.

Einen Ansatz zur Problemlösung bieten Ionenassoziationsmodelle, bei denen der Einfluß der Konzentration über die Existenz zusätzlicher Lösungsspezies erklärt wird. Für die verschiedenen möglichen Ionenassoziate müssen allerdings jeweils die Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden bzw. bekannt sein. Außerdem sind diese Modelle ebenfalls nur bis zu mittleren Ionenstärken einsetzbar.

In den letzten Jahren sind darüber hinaus Ionenwechselwirkungsmodelle entwickelt worden, die eine Berechnung des Aktivitätskoeffizienten eines gelösten Stoffes in

hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen erlauben. In diesen Ionenwechselwirkungsmodellen werden die Effekte der Ionenassoziation implizit mit Hilfe stöchiometrischer Aktivitätskoeffizienten auf der Basis einer Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie berechnet /PIT 79, LPG 94, POL 94/. Von diesen wird nachfolgend das Pitzer-Modell kurz erläutert, das auch für die Modellrechnungen im Rahmen des Vorhabens eingesetzt wurde.

#### 4.2.2 Das Pitzer-Modell

Die von Pitzer und seinen Mitarbeitern entwickelte Theorie der Ionenwechselwirkungen /PIT 73a, PIT 73b, PIT 74a, PIT 74b, PIT 75/ hat sich in den letzten Jahren als prinzipiell geeignet für die Modellierung von Lösungen mit hohem Salzgehalt erwiesen /HAR 80, HAR 84, SII 78, FIL 86/. Das Modell basiert auf der Annahme, daß neben den elektrostatischen Wechselwirkungen, die von der klassischen Elektrolyttheorie beschrieben werden, zusätzliche spezifische nicht-elektrostatische Wechselwirkungen zwischen allen gelösten Stoffen stattfinden. Diese werden über entsprechende empirische Wechselwirkungskoeffizienten berücksichtigt.

Die Abweichung vom idealen Verhalten kann formal durch Einführung der freien Excess-Enthalpie  $G^{ex}$  beschrieben werden. Diese repräsentiert die Differenz zwischen der tatsächlichen freien Enthalpie einer konzentrierten Lösung  $G^{real}$  und der freien Enthalpie einer idealen Lösung mit derselben Zusammensetzung.

$$G^{ex} = G^{real} - G^{id} \quad (16)$$

Die freie Excess-Enthalpie wird innerhalb der Pitzer-Theorie anhand einer Virialerweiterung der Zustandsgleichung in Form einer Potenzreihenentwicklung beschrieben<sup>1</sup>, bei der aber nach dem dritten Glied abgebrochen wird.

---

<sup>1</sup> Einen ähnlichen Ansatz findet man bei der Zustandsgleichung für Gase, bei der die Abweichung vom idealen Verhalten ebenfalls in einer Potenzreihe in Abhängigkeit vom Volumen bzw. Druck beschrieben wird:

$$PV = nRT \left[ 1 + B \left( \frac{n}{V} \right) + C \left( \frac{n}{V} \right)^2 + D \left( \frac{n}{V} \right)^3 + \dots \right]$$

oder

$$\frac{G^{\text{ex}}}{w_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (17)$$

Dabei bedeutet  $w_w$  die Anzahl der Kilogramm Wasser und  $m_i, m_j$  usw. sind die Molalitäten der gelösten Spezies. Der erste Summand auf der rechten Seite enthält das Debye-Hückel-Grenzgesetz in einer erweiterten Form und hängt nur von der Ionenstärke ab. Die Virialerweiterung ist zunächst ein rein formaler Ansatz, um die Nichtidealität solcher Lösung zu beschreiben, trägt aber physikalischen Randbedingungen Rechnung. So ergibt sich bei stark verdünnten Elektrolytlösungen das Debye-Hückel-Grenzgesetz. Bei höheren Ionen-Konzentrationen nimmt die Bedeutung des zweiten und dritten Summanden, die die spezifischen, nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei bzw. drei Ionen charakterisieren, zu. Wechselwirkungen zwischen vier oder mehr Spezies sind prinzipiell vorstellbar und könnten in die Gleichung aufgenommen werden. Im Normalfall werden sie aber nicht betrachtet.

Der Faktor  $\lambda_{ij}$  wird als binärer Wechselwirkungskoeffizient bzw. als zweiter Virialkoeffizient bezeichnet und berücksichtigt die kurzreichenden Wechselwirkungen zwischen den gelösten Spezies  $i$  und  $j$  in Gegenwart des Lösungsmittels. Bei Ionen ist der zweite Virialkoeffizient von der Ionenstärke abhängig. Der dritte Virialkoeffizient  $\mu_{ijk}$  charakterisiert die Wechselwirkung zwischen den drei Spezies  $i, j$  und  $k$ . Im Prinzip ist der dritte Virialkoeffizient ebenfalls von der Ionenstärke abhängig, aber es gibt mit einer Ausnahme keine experimentellen Hinweise auf eine entsprechende Abhängigkeit.

Die vollständigen Ausdrücke nach der Pitzer-Theorie für den osmotischen Koeffizienten  $\phi$  und den Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten für Kationen,  $\gamma_M$ , bzw. Anionen,  $\gamma_X$ , sind nachfolgend aufgeführt. Sie ergeben sich aus den entsprechenden Ableitungen der Gleichung nach  $n_w$  und  $m_i$ . Die Bedeutung der einzelnen Summanden, die die Gegenwart von einzelnen Salzen, Neutralteilchen und ihren Mischungen widerspiegeln, ist jeweils angegeben. Die Indizes  $c, a$  und  $n$  kennzeichnen allgemeine Kationen, Anionen und Neutralteilchen, während die Indizes  $M$  und  $X$  bestimmte Kationen und Anionen bezeichnen. Wenn zwei unterschiedliche Kationen bzw. Anionen gemeint sind, werden die Indizes  $c$  und  $c'$  bzw.  $a$  und  $a'$  verwendet.

$$P = \frac{nRT}{V} + B \left( \frac{n}{V} \right)^2 + C \left( \frac{n}{V} \right)^3 + D \left( \frac{n}{V} \right)^4 + \dots$$

Die Größen  $B$  und  $B'$  werden zweite Virialkoeffizienten genannt,  $C$  und  $C'$  dritte Virialkoeffizienten usw. Diese Koeffizienten hängen von der Temperatur ab und besitzen bei gegebener Temperatur charakteristische Werte für bestimmte Gase.

$$\begin{aligned}
(\phi - 1) = & \left( \frac{2}{\sum_i m_i} \right) \left[ \frac{-A^\phi \cdot I^{3/2}}{1 + 1,2\sqrt{I}} \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) & (i) \geq 1 \text{ Salz} \\
& + \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \left( \Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a} \right) & (ii) \geq 2 \text{ Kationen} \\
& + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \left( \Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \Psi_{aa'c} \right) & (iii) \geq 2 \text{ Anionen} \\
& + 1/2 \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \sum_n m_n^3 \mu_{nnn} & (iv) \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \\
& + \sum_n \sum_{n' \neq n} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + 3 \sum_n \sum_{n' \neq n} m_n^2 m_{n'} \mu_{nnn'} & (v) \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
& + 6 \sum_n \sum_{n' < n''} m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''} & (vi) \geq 3 \text{ Neutralteilchen} \\
& + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + 3 \sum_n \sum_c m_n^2 m_c \mu_{nnc} & (vii) \geq 1 \text{ Kation, } \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 3 \sum_n \sum_a m_n^2 m_a \mu_{nna} & (viii) \geq 1 \text{ Anion, } \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \xi_{nca} & (ix) \geq 1 \text{ An.}, \geq 1 \text{ Kat.}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_c \sum_{c' < c} m_n m_c m_{c'} \eta_{ncc'} & (x) \geq 2 \text{ Kationen}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_a \sum_{a' < a} m_n m_a m_{a'} \eta_{naa'} & (xi) \geq 2 \text{ Anionen}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \quad (18a) \\
& + 6 \sum_c \sum_n \sum_{n' < n} m_c m_n m_{n'} \mu_{cnn'} & (xii) \geq 1 \text{ Kationen}, \geq 2 \text{ Neutralt.} \\
& + 6 \sum_a \sum_n \sum_{n' < n} m_a m_n m_{n'} \mu_{cnn'} & (xiii) \geq 1 \text{ Anionen}, \geq 2 \text{ Neutralt.}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_M = & z_M^2 \cdot F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + |z_M| \cdot \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ac} & (i) \geq 1 \text{ Salz} \\
& + \sum_c m_c \left( 2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) & (ii) \geq 2 \text{ Kationen} \\
& + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} & (iii) \geq 2 \text{ Anionen} \\
& + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Mnn} & (iv) \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \quad (18b) \\
& + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Mnn'} & (v) \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
& + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \xi_{Mna} & (vi) \geq 1 \text{ Anion}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \eta_{Mnc} & (vii) \geq 2 \text{ Kat.}, \geq 1 \text{ Neutralt.}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_X &= z_X^2 \cdot F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + |z_X| \cdot \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ac} \quad (\text{i}) \geq 1 \text{ Salz} \\
&+ \sum_a m_a \left( 2\Phi_{\chi_a} + \sum_c m_c \Psi_{c\chi_a} \right) \quad (\text{ii}) \geq 2 \text{ Anionen} \\
&+ \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Psi_{cc'M} \quad (\text{iii}) \geq 2 \text{ Kationen} \\
&+ 2 \sum_n m_n \lambda_{\chi_n} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{\chi_{nn}} \quad (\text{iv}) \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \quad (18c) \\
&+ 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{\chi_{nn'}} \quad (\text{v}) \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
&+ 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \xi_{ncX} \quad (\text{vi}) \geq 1 \text{ Kat.}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
&+ 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \eta_{\chi_{na}} \quad (\text{vii}) \geq 2 \text{ An.}, \geq 1 \text{ Neutralt.}
\end{aligned}$$

Die Funktion F in den Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten beinhaltet den Debye-Hückel-Term sowie in weiteren Termen die Ableitungen des 2. Virialkoeffizienten nach der Ionenstärke

$$\begin{aligned}
F &= -A^\phi \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} \right) + \frac{2}{b} \cdot \ln(1+b\sqrt{I}) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\
&+ \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Phi_{aa'} \quad (19)
\end{aligned}$$

Die zweiten Virialkoeffizienten  $B^\phi$ , B und B' hängen von der Ionenstärke ab:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} \cdot e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \quad (20a)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \cdot g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (20b)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} \cdot \frac{g'(\alpha_1 \sqrt{I})}{I} + \beta_{MX}^{(2)} \cdot \frac{g'(\alpha_2 \sqrt{I})}{I} \quad (20c)$$

Die Funktionen g(x) und g'(x) sind dabei wie folgt definiert:

$$g(x) = \frac{2(1 - (1+x) \cdot e^{-x})}{x^2} \quad (21a)$$

$$g'(x) = \frac{-2 \left( 1 - \left( 1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \cdot e^{-x} \right)}{x^2} \quad (21b)$$

Beim dritten Virialkoeffizienten  $C_{MX}^\phi$  wird davon ausgegangen, daß dieser nicht von der Ionenstärke  $I$  abhängt.

$$C_{MX} = \left( \frac{C_{MX}^\phi}{2} \right) \cdot \sqrt{z_M z_X} \quad (22)$$

$\Phi$  und  $\Psi$  sind die 2. und 3. Virialkoeffizienten, die die bei gemischten Elektrolyten auftretenden Wechselwirkungen gleichgeladener Spezies beschreiben. Sie hängen nicht von der Ionenstärke ab. Bei unsymmetrischen Mischungen müssen zusätzlich elektrostatische Terme höherer Ordnung,  ${}^E\Theta_{ij}(I)$  und  ${}^E\Theta'_{ij}(I)$ , berücksichtigt werden, die nur von der Ionenstärke abhängen und keine Parametrisierung erfordern.

$$\Phi_{ij}^\phi = \Theta_{ij} + {}^E\Theta_{ij}(I) + I \cdot {}^E\Theta'_{ij}(I) \quad (23a)$$

$$\Phi_{ij} = \Theta_{ij} + {}^E\Theta_{ij}(I) \quad (23b)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\Theta'_{ij}(I) \quad (23c)$$

Die Beschreibung der spezifischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies in der Lösung erfolgt also über die binären und ternären Pitzerkoeffizienten ( $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$ ,  $C_{MX}^\phi$ ,  $\theta_{MM}$ ,  $\Psi_{MMX}$  und  $\Psi_{MXX}$ ). Diese werden durch Anpassung an thermodynamische Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung ermittelt, bei denen die Ionenaktivität oder die Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Konzentration (in mol/kg H<sub>2</sub>O) der gelösten Salze untersucht wird. Als die wichtigsten thermodynamischen Eingangsdaten sind isopiestic Messungen, Aktivitätsbestimmungen über elektrochemische Zellspannungen, Dampfdruckerniedrigungen und Löslichkeitsbestimmungen zu nennen.

Die Pitzer-Theorie besitzt einige Vorteile für die Modellierung konzentrierter Salzlösungen:

- Die Pitzer-Theorie kommt mit einer relativ geringen Zahl von Parametern aus, da beim Übergang zu Lösungen komplexer Zusammensetzung keine neuen Wechselwirkungsparameter auftreten
- Die benötigten Pitzerkoeffizienten werden aus thermodynamischen Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt. Entsprechende Meßdaten von wässrigen Lösungen, die maximal drei bis vier Ionen enthalten, liegen zumindest für die Temperatur 25 °C im allgemeinen vor.

- Die Beiträge verschiedener Lösungsbestandteile zu den zu berechnenden thermodynamischen Eigenschaften setzten sich additiv aus Termen zusammen, bei denen die jeweilige Ionenkonzentration multiplikativ eingeht. Das bedeutet, daß Lösungsbestandteile, die in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen, keinen großen Beitrag liefern und deshalb in erster Näherung vernachlässigt werden können, außer man möchte die Entwicklung speziell dieses Ions in der Lösung modellieren. Dieser Punkt ist gerade für die Modellierung der Eluate aus den Auslaugversuchen von großer Bedeutung, die eine Vielzahl von Inhaltsstoffen besitzen.

Die praktische Vorgehensweise bei der Bestimmung von Pitzer-Koeffizienten wird im nächsten Abschnitt erläutert. Weitere wichtige Parameter für die geochemische Modellierung sind die Zusammensetzung des Abfalls, die Auslaugraten und die Zusammensetzung der Ausgangslösung. Diese Größen werden in der Eingabedatei definiert.

#### 4.2.3 Ermittlung von Pitzer-Koeffizienten

In unseren Untersuchungen studieren wir das Auslaugverhalten von chemisch-toxischen Abfallstoffen mit Salzlösungen, die sich beim Kontakt von Wässern mit Steinsalzformationen einstellen. Dabei interessieren wir uns besonders für die Anreicherung in den Salzlösungen von Schwer- und Übergangsmetallen wie Zn, Cd, Pb, As usw., die aufgrund ihrer Menge im Abfall, ihrer Auslaugfähigkeit sowie ihrer Toxizität von Bedeutung sind. Um eine Modellierung der ablaufenden Reaktionen zu ermöglichen, müssen die erforderlichen thermodynamischen Daten vorliegen. Zum einen handelt es sich um die Löslichkeitsprodukte von möglichen Bodenkörpern mit den genannten Metallen sowie um die Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung dieser Metallkationen mit den Ionen des hexären Systems der ozeanischen Salze, d.h. die Datenbasis für das hexäre System der ozeanischen Salze ist um weitere Ionen, hauptsächlich Kationen, zu erweitern. Diese Daten wurden im Projekt durch eine Literaturlauswertung bereitgestellt und entsprechend ausgewertet.

Ein großer Vorteil der Pitzer-Theorie ist, daß die benötigten Koeffizienten aus den thermodynamischen Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt werden. Die binären Pitzerkoeffizienten für ein Salzpaar MA ( $\beta_{MA}^{(0)}$ ,  $\beta_{MA}^{(1)}$ ,  $\beta_{MA}^{(2)}$  und  $C_{MA}^{\phi}$ ) sind Wechselwirkungsparameter, die in reinen Elektrolytlösungen ermittelt werden. Dabei erstrecken sich die Meßdaten häufig von sehr verdünnten bis zu konzentrierten Lösungen. Die ternären Pitzerkoeffizienten, die die Wechselwirkung zwischen zwei Kationen bzw. zwei Anionen ( $\theta_{MM}$ ,  $\theta_{AA}$ ) sowie die Wechselwirkungen

bei Ionentriplets, d.h., zwischen zwei Kationen und einem Anion bzw. zwischen einem Kation und zwei Anionen ( $\psi_{MMA}$ ,  $\psi_{MAA}$ ) beschreiben, ermittelt man normalerweise aus den thermodynamischen Daten von Lösungen mit zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion aufweisen (z.B. Lösungen mit  $ZnCl_2$  und  $NaCl$ ).

In Systemen solch einfacher Zusammensetzung vereinfachen sich die allgemeinen Gleichungen 18a - 18c erheblich, da ein Großteil der Summanden wegfällt. So berechnet sich beispielsweise der osmotische Koeffizient einer reinen  $ZnSO_4$ -Lösung nur aus dem Term (i) in Gleichung 18a. Darin sind nur die binären Pitzerkoeffizienten  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$  und  $C^\phi$  jeweils einmal enthalten. Sollen diese nun aus Meßdaten ermittelt werden, wird die Gleichung in eine einfache lineare Gleichung umgeformt, in der die gesuchten Pitzerkoeffizienten jeweils einmal mit einem Vorfaktor auftreten.

$$A = B \cdot \beta_{Zn,SO_4}^{(0)} + C \cdot \beta_{Zn,SO_4}^{(1)} + D \cdot \beta_{Zn,SO_4}^{(2)} + E \cdot C_{Zn,SO_4}^\phi \quad (24)$$

Der Term  $A$  und die Vorfaktoren  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  sind jeweils für eine gegebene Lösungszusammensetzung berechenbar. Der Term  $A$  enthält neben dem Meßwert den Debye-Hückel-Term aus den Pitzer-Gleichungen. Die unbekannt Pitzerkoeffizienten werden durch Kurvenanpassung nach der Methode der multiplen Regression berechnet. Dazu müssen nur in ausreichender Zahl Meßwerte der thermodynamischen Größe in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung vorhanden sein.

Aus den Meßwerten ergeben sich  $N$  Gleichungen des Typs 24. Für jede Lösungszusammensetzung lassen sich die Faktoren  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  berechnen. Gesucht werden nun die Koeffizienten, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei den  $N$  Gleichungen die beste Anpassung an die Meßwerte, d.h. an  $A$  liefern. Es müssen mindestens so viele Gleichungen wie zu bestimmende Unbekannte existieren.

Der Fehler  $E$  für die Anpassung wird durch die Addition der Quadrate der Abweichungen an jedem Punkt zwischen dem Funktionswert und dem „gemessenen“ Wert, tatsächlich  $A$ , berechnet. Im vorliegenden Fall ist der Gesamtfehler

$$E = \sum_{i=1}^N (B_i x_1 + C_i x_2 + D_i x_3 + E_i x_4 - A_i)^2 \quad (25)$$

Die Unbekannten  $x$  sind die zu ermittelnden Pitzerkoeffizienten. Dazu werden die Ableitungen der Fehlersumme nach den Koeffizienten, d.h.  $dE/dx_1$ ,  $dE/dx_2$  usw. gebildet und gleich Null gesetzt.

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{dx_1} = & 2 \cdot (B_1x_1 + C_1x_2 + D_1x_3 + E_1x_4 - A_1) \cdot B_1 \\
& + 2 \cdot (B_2x_1 + C_2x_2 + D_2x_3 + E_2x_4 - A_2) \cdot B_2 \\
& + \dots \\
& 2 \cdot (B_nx_1 + C_nx_2 + D_nx_3 + E_nx_4 - A_n) \cdot B_n
\end{aligned} \tag{26}$$

Entsprechend wird nach den anderen drei Koeffizienten abgeleitet. Man erhält dadurch vier Bestimmungsgleichungen der Art

$$\begin{aligned}
x_1(B_1B_1 + B_2B_2 + \dots + B_nB_n) + x_2(C_1B_1 + C_2B_2 + \dots + C_nB_n) + x_3(D_1B_1 + D_2B_2 + \dots + D_nB_n) \\
+ x_4(E_1B_1 + E_2B_2 + \dots + E_nB_n) = Y_1B_1 + Y_2B_2 + \dots + Y_nB_n
\end{aligned} \tag{27}$$

die erfüllt sein müssen. Diese vier Gleichungen enthalten die vier unbekanntenen Pitzerkoeffizienten. Durch Vektorendarstellung werden die vier Gleichungen wesentlich übersichtlicher. Dazu definiert man die Vektoren

$$\begin{aligned}
\mathbf{B} &= (B_1, B_2, \dots, B_n) \\
\mathbf{C} &= (C_1, C_2, \dots, C_n) \\
\mathbf{D} &= (D_1, D_2, \dots, D_n) \\
\mathbf{E} &= (E_1, E_2, \dots, E_n) \\
\mathbf{A} &= (A_1, A_2, \dots, A_n)
\end{aligned} \tag{28}$$

Das Skalarprodukt zweier Vektoren  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  ist wie folgt definiert:

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{C} = B_1C_1 + B_2C_2 + \dots + B_nC_n \tag{29}$$

Man erhält für die vier Gleichungen des Typs 27 in Matrixschreibweise die Gleichung

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{C} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{D} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Y} \cdot \mathbf{B} \\ \mathbf{Y} \cdot \mathbf{C} \\ \mathbf{Y} \cdot \mathbf{D} \\ \mathbf{Y} \cdot \mathbf{E} \end{pmatrix} \tag{30}$$

Durch Invertieren der Matrize und anschließender Multiplikation der invertierten Matrize mit dem Vektor auf der rechten Seite ergeben sich die gesuchten Koeffizienten.

Diese Vorgehensweise ist grundsätzlich auf alle Meßdaten anwendbar, bei denen die gesuchten Koeffizienten linear in die Bestimmungsgleichungen eingehen. Es müssen lediglich die jeweils gültigen Gleichungen der Pitzer-Theorie für die thermodynamischen Meßwerte eingesetzt werden. Sollen beispielsweise ternäre Pitzerkoeffizienten anhand von Löslichkeitsdaten ermittelt werden, verwendet man die Gleichung für die Löslichkeitsprodukte der Bodenkörper, die in einem System von zwei Salzen mit gemeinsamen Kation bzw. Anion bei einer bestimmten Lösungszusammensetzung mit der Lösung im Gleichgewicht stehen. Die gesuchten Koeffizienten  $\theta$  und  $\psi$  treten mehrfach in den Pitzer-Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen und für die Wasseraktivität auf. Letztere ist aber nur zu berücksichtigen, falls es sich beim Bodenkörper um ein hydratisiertes Mineral handelt. Die Pitzerformeln werden in Gleichung 11 eingesetzt und die Ausdrücke so umgeformt, daß die Faktoren vor den verschiedenen gesuchten Pitzerkoeffizienten jeweils zu einem Faktor zusammengefaßt werden. Man erhält dadurch eine lineare Gleichung wie 24, die mit der oben beschriebenen Vorgehensweise gelöst wird. Voraussetzung ist, daß die  $\ln K$ -Werte der verschiedenen Bodenkörper bekannt sind.

Um sicherzustellen, daß die Datenbasis in sich konsistent bleibt, müssen bei der Berechnung von neuen Wechselwirkungskoeffizienten immer die bereits bekannten Koeffizienten des hexären Systems der ozeanischen Salze vorgegeben werden. Diese können nicht mehr angepaßt werden, selbst wenn dies im Einzelfall vielleicht zu einem geringeren Gesamtfehler bei einem betrachteten Teilsystem führt. Beim Hinzufügen eines neuen Ions (z.B.  $Zn^{2+}$ ) zur Datenbasis müssen nach Möglichkeit thermodynamische Daten (osmotische Koeffizienten, Löslichkeitsdaten) für alle möglichen ternären und quaternären Teilsysteme vorliegen. Es ist jeweils zu prüfen, ob mit den ermittelten Wechselwirkungskoeffizienten die bekannten Teilsysteme auch korrekt beschrieben werden.

#### **4.2.4 Benutztes Rechenprogramm und thermodynamische Datenbasis**

Für die geochemischen Modellrechnungen wurde von uns das Rechenprogramm-paket EQ3/6 eingesetzt, da es im Gegensatz zu einigen anderen geochemischen Rechenprogrammen auch eine Bilanzierung des im System vorhandenen Wasser durchführt (WOL 83, WOL 92a, WOL 92b). Für eine belastbare Modellierung der von uns untersuchten Systeme ist dies unabdingbare Voraussetzung, weil viele Salzminerale des hexären Systems der ozeanischen Salze Kristallwasser enthalten. Erreicht ein solches Mineral die Sättigung in der Lösung, wird der Lösung durch den beim Ausfallen entstehenden Bodenkörper Wasser entzogen, was die Konzentrationen der

übrigen Lösungsbestandteile, die in mol/kg H<sub>2</sub>O Lösung angegeben werden, erhöht. Das Programm EQ3/6 erlaubt außerdem, die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten auf der Basis des Pitzermodells durchzuführen.

Notwendige Voraussetzung für die geochemischen Modellierungen ist die Existenz einer für die Problemstellung geeigneten und in sich konsistenten Datenbasis, mit der es möglich ist, bei einem Sechs-Komponentensystem auch die verschiedenen Teilsysteme aus drei und vier Komponenten mit denselben Pitzerkoeffizienten vollständig und richtig zu berechnen. Als Ausgangsbasis für die Untersuchung der komplexen Wechselwirkungen zwischen Abfällen, Salzlösungen und Salzgesteinen bietet sich die auf dem von Pitzer und seinen Mitarbeitern entwickelten Ionenwechselwirkungsmodell beruhende thermodynamische Datenbasis von Harvie, Møller und Weare /HAR 84/ an, die nach eigenen Untersuchungen das hexäre System der ozeanischen Salze bei 25 °C am besten und am vollständigsten beschreibt. Diese Datenbasis wird nachfolgend abkürzt als HMW-Datenbasis bezeichnet. Da sie jedoch keine Schwermetallspezies enthält, muß sie um die interessierenden Ionen und deren Minerale erweitert werden.

Die Arbeiten zur Erweiterung der HMW-Datenbasis konzentrierten sich im Rahmen dieses Projektes auf die Elemente Zn und Cd, weil diese in vielen Abfällen in hohen Konzentrationen auftreten /BRA 91/ und zu extrem hohen Anreicherungen in den Salzlösungen führen können /MER 84, UBA 94/.

#### **4.3 Erweiterung der Datenbasis für die Modellierung**

##### **4.3.1 Binäre Zn-haltige Systeme**

Binäre Pitzerkoeffizienten für eine Vielzahl von einfachen Salzsystemen wurden bereits von Pitzer und seinen Mitarbeitern veröffentlicht. Dabei wurde aber nicht immer der gesamte Konzentrationsbereich abgedeckt, so daß eine Überprüfung bzw. Neubestimmung der Pitzerkoeffizienten für die Ionenkombinationen Zn<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Zn<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> sinnvoll erschien.

##### **Systeme mit Sulfat**

Die Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von Zn<sup>2+</sup> mit SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und der lnK-Wert für ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O wurden aus tabulierten Meßdaten /ROB 70/ für den osmotischen

Koeffizienten und den gemischten Aktivitätskoeffizienten von  $\text{ZnSO}_4$ -Lösungen sowie für die Sättigungslöslichkeit neu ermittelt. Dabei ergaben sich folgende Werte, die den von Pitzer angegebenen Werten /PIT 75/ ähnlich sind.

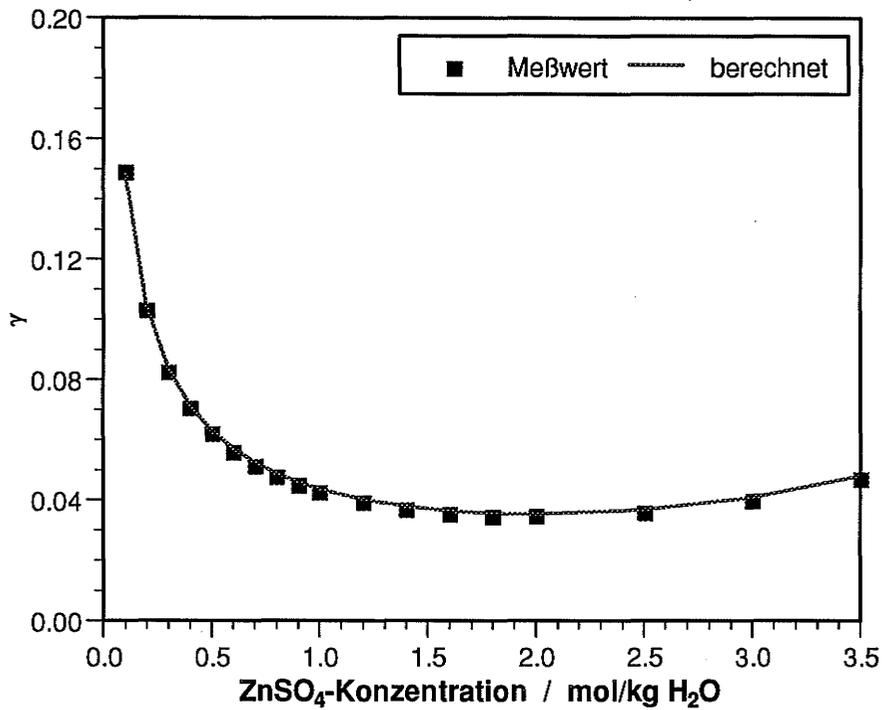
**Tabelle 4.1** Vergleich der neu ermittelten binären Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  mit den von Pitzer angegebenen Werten

System	binäre Pitzerkoeffizienten	neu ermittelte Werte	alte Pitzer-Werte
$\text{Zn}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	$\beta^{(0)}$	0,1849	0,1949
	$\beta^{(1)}$	2,9614	2,8830
	$\beta^{(2)}$	-55,8433	-32,8100
	$C^\phi$	0,03240	0,0290
	$\alpha_1$	1,4*	1,4
	$\alpha_2$	12,0*	12,0

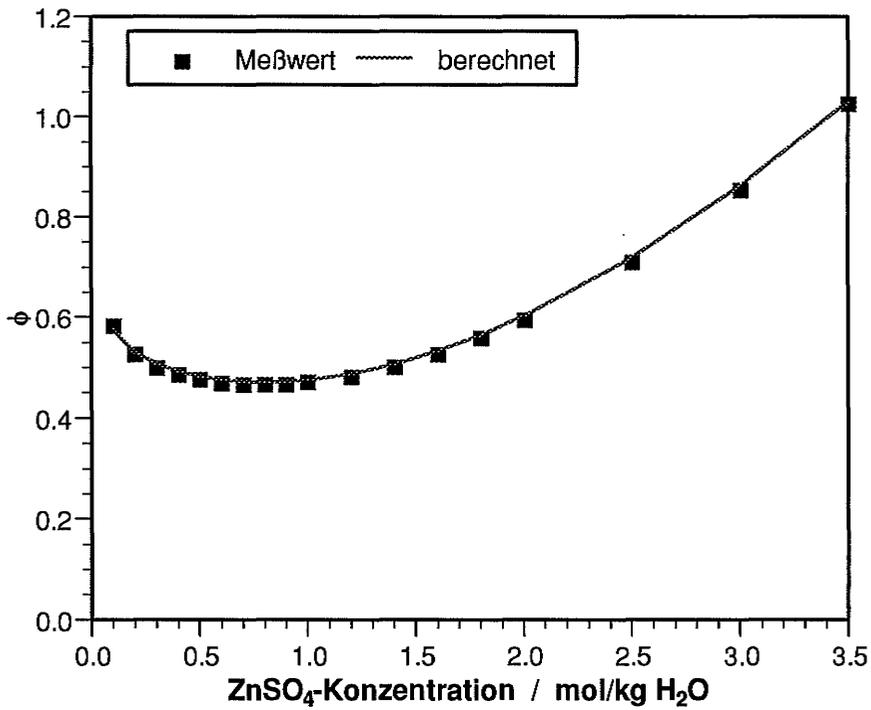
\* Wert vorgegeben, Parameter wurde nicht angepaßt

Die Bilder 4.1 und 4.2 zeigen die Literaturdaten für den Aktivitätskoeffizienten und den osmotischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der  $\text{ZnSO}_4$ -Konzentration im Vergleich zu den theoretischen Kurven, die mit den aus der mathematischen Anpassung der Meßwerte nach Kap. 4.2.3 bestimmten Pitzerkoeffizienten berechnet wurden. Aufschlußreich ist auch Bild 4.3, in dem die Abweichungen an jedem Meßdatenpunkt gegenüber dem berechneten Wert dargestellt sind. In diesen Bildern ist zu erkennen, daß die Anpassung an die tabulierten Werte sehr gut ist. Lediglich bei sehr kleinen Konzentrationen unter 0,1 M sind größere Abweichungen erkennbar. Die mittlere Abweichung von den Meßwerten beträgt 0,0004 und 0,0038 für den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  bzw. den osmotischen Koeffizienten  $\phi$ . Vergleichbares gilt auch für die Werte, die mit den "alten" Pitzerkoeffizienten berechnet wurden. Die Neuermittlung der Pitzerkoeffizienten brachte in diesem System keine nennenswerte Verbesserung.

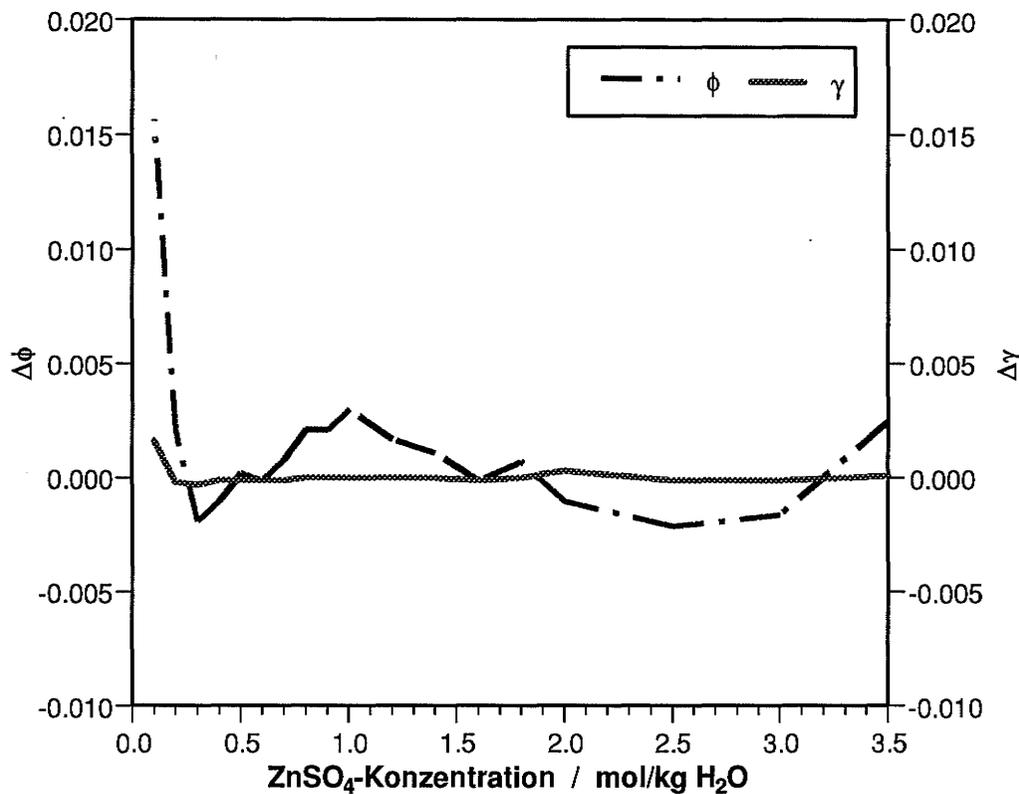
Die Sättigungskonzentration von  $\text{ZnSO}_4$  in wässriger Lösung bei 25 °C beträgt 3,58 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  (verschiedene Autoren geben leicht unterschiedliche Werte an). Mit diesem Wert kann auf der Basis der neu bestimmten Pitzerkoeffizienten der  $\ln K$ -Wert für  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zu -4,421 berechnet werden. Es muß aber hier betont werden, daß es sich im streng thermodynamischen Sinne nicht um den "wahren"  $\ln K$ -Wert handelt, da er nur unter den obengenannten Randbedingungen gilt. Wäre bei der Berechnung der Pitzerkoeffizienten eine andere Wichtung der Meßdaten vorgenommen worden, hätten sich trotz einer möglicherweise ähnlich guten Anpassung andere Koeffizienten ergeben, die anschließend auch zu einem anderen  $\ln K$ -Wert geführt hätten.



**Bild 4.1** Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Zinksulfatlösungen



**Bild 4.2** Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den osmotischen Koeffizienten von Zinksulfatlösungen



**Bild 4.3** Abweichung zwischen Meßdaten und berechneten Werten für den Aktivitätskoeffizienten ( $\Delta\gamma$ ) und den osmotischen Koeffizienten ( $\Delta\phi$ ) in Zinksulfatlösungen

Trotzdem wurde diese Vorgehensweise gewählt, da die thermochemische Ableitung des "wahren"  $\ln K$ -Wertes zu größeren Fehlern in der Modellierung des Sättigungsverhaltens geführt hätte. Die freie Standardbildungsenthalpie für das Zinkion in wässriger Lösung ist  $\Delta_f G^\circ = -147,277$ . Auf der Basis dieses Wertes errechnet sich mit den freien Standardbildungsenthalpien für die übrigen beteiligten Spezies für  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  eine Bildungskonstante von  $\ln K = -4.559$ . Benutzt man nun die ermittelten Pitzerkoeffizienten, so ergäbe sich eine Sättigungskonzentration von 3,391 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ , ein Wert, der erheblich von den Meßdaten abweicht. Mit der von uns gewählten Vorgehensweise wurde sichergestellt, daß die Mineralsättigung in den untersuchten Systemen einigermaßen korrekt wiedergegeben wird, während es bei untersättigten Systemen zu Abweichungen kommen kann.

Zinksulfat bildet eine Reihe von weiteren, hydratisierten Mineralen, die ebenfalls bereits in die Datenbasis aufgenommen wurden, obwohl sie nicht alle bei 25 °C stabil sind und z.T. nur wenige Meßdaten vorliegen:  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Gunningit),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Ermittlung der  $\ln K$ -Werte für diese Minerale wurde wie folgt vorgegangen. Aus dem berechneten  $\ln K$ -Wert für  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und den freien Standardbildungsenthal-

pien für die übrigen am Aufbau des Minerals beteiligten Spezies, die in der Datenbasis dokumentiert sind, wurde die freie Standardbildungsenthalpie für das Zinkion in wässriger Lösung,  $Zn^{2+}(aq)$ , zu  $\Delta_f G^\ominus = -147,618$  KJ/mol bestimmt. Mit den tabulierten freien Standardbildungsenthalpien für die übrigen hydratisierten Minerale /BAR 89/ wurden dann die  $\ln K$ -Werte in Tabelle 4.2 berechnet.

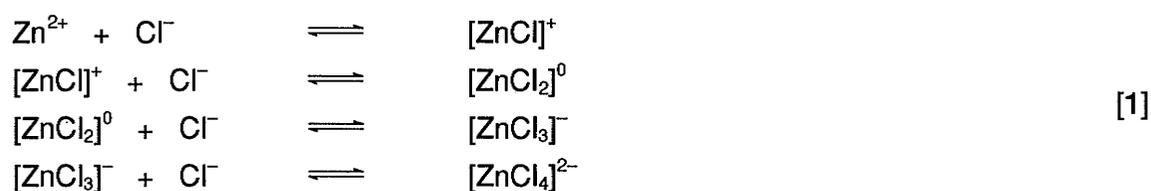
**Tabelle 4.2**  $\ln K$ -Werte für Zinksulfatminerale.

Mineral	Trivialname	$\Delta_f G^\ominus$ [kJ/mol]	$\ln K$ -Wert
ZnSO <sub>4</sub>		-871,448	8,3217
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Gunningit	-1131,059	-0,7257
ZnSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		-1370,028	-1,4464
ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Bianchit	-2323,514	-3,3647
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Goslarit	-2563,315	-4,4210

Diese Vorgehensweise kann zu einem relativ großen Fehler führen, da bereits kleine Unterschiede im verwendeten  $\ln K$ -Wert für Goslarit erhebliche Unterschiede bei der freien Bildungsenthalpie für  $Zn^{2+}(aq)$  ergeben und damit zwangsläufig auch in den daraus abgeleiteten  $\ln K$ -Werten der hydratisierten Minerale. Trotzdem stellt die Methode eine Möglichkeit dar, auch bei Fehlen von Löslichkeitsdaten die entsprechenden Bildungskonstanten zu bestimmen.

### Systeme mit Chlorid

Zinkchlorid zeichnet sich durch eine enorm hohe Löslichkeit (ca. 30 mol/kg H<sub>2</sub>O, entsprechend 80%) aus. Außerdem tritt beim Zink ausgeprägte Komplexbildung nach Reaktionsschema [1] auf. In hochkonzentrierten Lösungen liegt deshalb das Zink zum großen Teil gebunden in negativ geladenen Zinkchlorokomplexen vor.



Die hohe Löslichkeit und die ausgeprägte Komplexbildung führen zu erheblichen Problemen bei der Berechnung der binären Pitzerkoeffizienten für das System Zn-Cl-H<sub>2</sub>O, für die die Daten von Rard und Miller /RAR 89/ sowie die tabulierten Werte von

Goldberg /GOL 81/ verwendet wurden. Die Anpassung erfolgte dabei über den gesamten durch Meßdaten belegten Konzentrationsbereich bis 23 mol/kg H<sub>2</sub>O. Mit dem einfachen Pitzermodell führt bei chloridischen Systemen die Anpassung an die Meßdaten über den gesamten Konzentrationsbereich zu erheblichen Abweichungen. Aus diesem Grunde wurde von Pitzer und Mayorga /PIT 73b/ in ihrer Originalarbeit auch nur eine Anpassung im Konzentrationsbereich bis 1,2 M ZnCl<sub>2</sub> vorgenommen, in einer späteren Arbeit bis 1,5 M /PIT 91/. Die Verwendung dieser Pitzer-Koeffizienten für Konzentrationen außerhalb dieses Bereiches führt zu thermodynamisch unsinnigen Werten wie negativen Aktivitätskoeffizienten ab ca. 1,5 mol/kg H<sub>2</sub>O. Wegen der wesentlich höheren Chloridgehalte und Ionenstärken in den Eluaten der Auslaugversuche erfolgte die Datenanpassung an die Pitzergleichungen für die Wechselwirkung von 2:2 Elektrolyten, die mehr anpassbare Parameter enthalten und damit mehr Freiheitsgrade besitzen. Außerdem wurde versucht, durch Variation des Wertes für  $\alpha_2$ , eine bessere Anpassung auch bei höheren Konzentrationen zu erzielen. Eine entsprechende Vorgehensweise wurde in einigen Fällen, z.B. beim CoCl<sub>2</sub>, erfolgreich angewendet /FIL 83/. Die auf diese Weise ermittelten Pitzerkoeffizienten sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt und den alten Pitzerkoeffizienten gegenübergestellt.

**Tabelle 4.3** Vergleich der neu ermittelten binären Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von Zn<sup>2+</sup> und Cl<sup>-</sup> mit den von Pitzer angegebenen Werten

System	binäre Pitzerkoeffizienten	neu ermittelte Werte	alte Pitzer-Werte*
Zn <sup>2+</sup> - Cl <sup>-</sup> - H <sub>2</sub> O	$\beta^{(0)}$	0,14366	0,1949
	$\beta^{(1)}$	2,96848	2,8830
	$\beta^{(2)}$	-0,27380	0
	$C^\phi$	-0,00253	0,0290
	$\alpha_1$	2,0	2,0
	$\alpha_2$	0,6	ohne Bedeutung

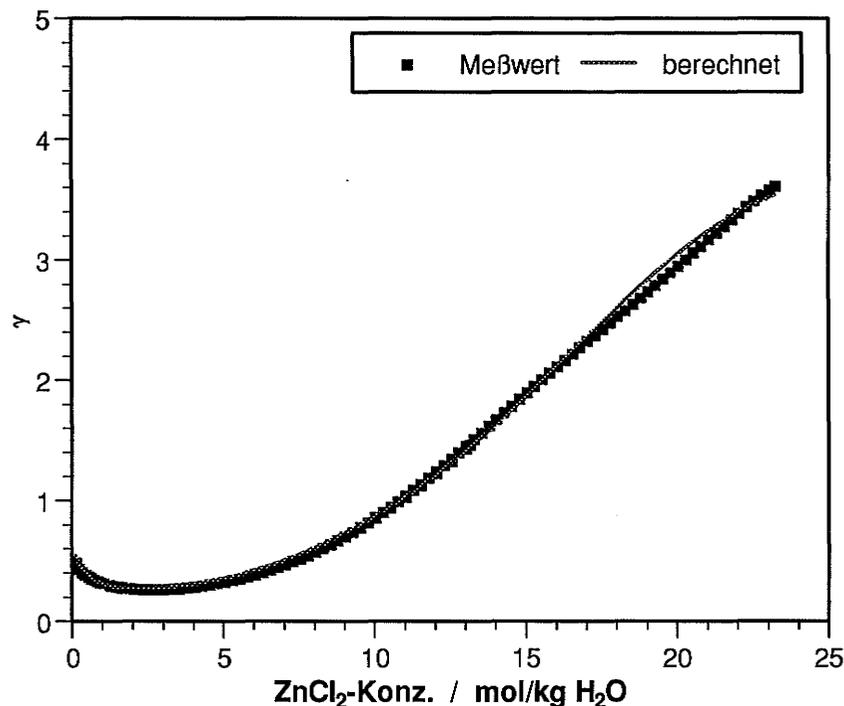
\* /PIT 73b/

Die Bilder 4.4 und 4.5 zeigen im Vergleich die Literaturdaten und berechneten Daten für den Aktivitätskoeffizienten bzw. den osmotischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der ZnCl<sub>2</sub>-Konzentration. Die Anpassung scheint auf den ersten Blick ganz passabel zu sein, allerdings treten periodischen Schwankungen um die Meßwerte auf, die in Bild 4.6, in der die Abweichungen an jedem Meßdatenpunkt dargestellt sind, deutlich zu erkennen sind. Die Abweichungen sind im ZnCl<sub>2</sub>-System um ungefähr den Faktor

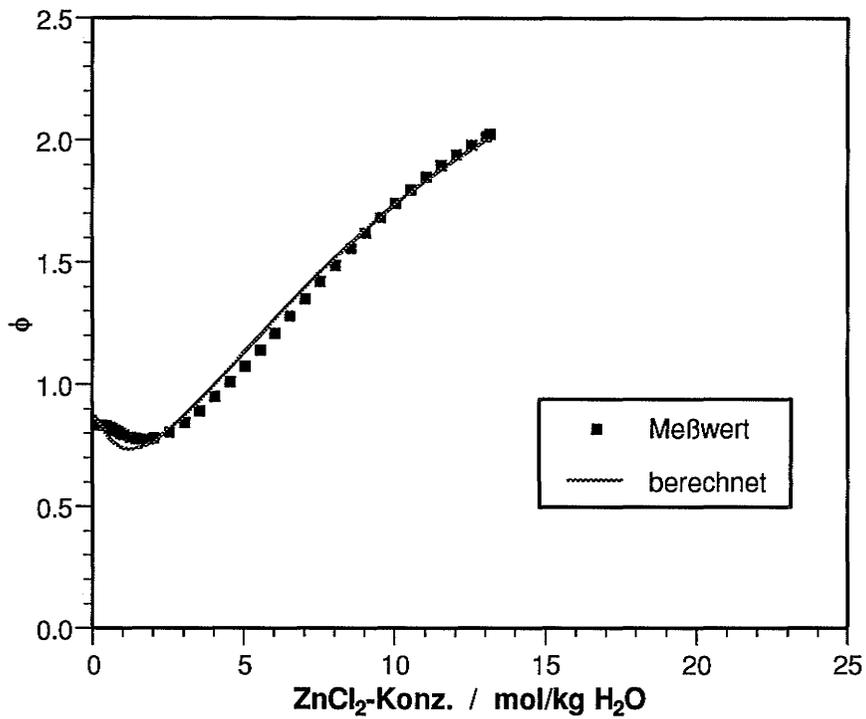
10 größer als beim  $\text{ZnSO}_4$ -System (vergleiche die y-Skalen in den Bildern 4.3 und 4.6) und werden mit zunehmender Konzentration größer.

Daraus folgt eindeutig, daß die Beschreibung des  $\text{ZnCl}_2$ -Systems mit dem einfachen Pitzermodell und einem Satz an Pitzerkoeffizienten für den gesamten Konzentrationsbereich schon bei niedrigen Konzentrationen mit einem relativ großen Fehler behaftet ist und für hohe  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentrationen im Grunde ungeeignet ist. Die Abweichungen werden bei Konzentrationen über ca. 10 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  sehr groß. Die Meßdaten decken nur den Bereich bis 23 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  ab, während die Sättigungskonzentration von  $\text{ZnCl}_2$  ca. 30 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt. Wie stark die Abweichungen nahe der Sättigungskonzentration sind, ist nicht abzuschätzen.

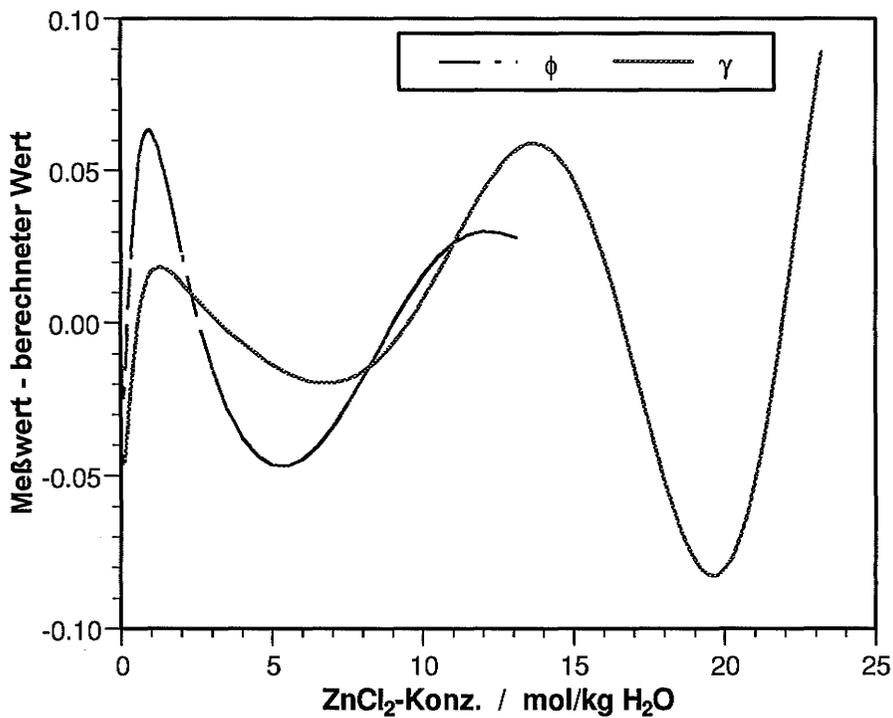
Durch Erweiterung der Pitzergleichungen und Hinzufügen zusätzlicher Wechselwirkungsparameter kann eine sehr gute Anpassung an die thermodynamischen Daten bis zu hohen Konzentrationen erzielt werden [ANS 91]. Da die erweiterten Pitzergleichungen aber nicht im verwendeten geochemischen Rechenprogramm EQ3/6 implementiert sind, kann dieser Ansatz zur Zeit nicht verfolgt werden.



**Bild 4.4** Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Zinkchloridlösungen



**Bild 4.5** Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Zinkchloridlösungen



**Bild 4.6** Abweichung zwischen Meßdaten und berechneten Werten für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten ( $\Delta\gamma$ ) und den osmotischen Koeffizienten ( $\Delta\phi$ ) in Zinkchloridlösungen

Eine andere Möglichkeit besteht in der Berücksichtigung der in den Lösung auftretenden Komplexionen als eigenständige Spezies in der Datenbasis. Dies würde die Beschreibung der einfachen Systeme sicherlich erheblich verbessern. Für die Modellierung der Salzlösungen wären aber eine Vielzahl von zusätzlichen Parametern notwendig, da bei diesem Ansatz die Pitzerkoeffizienten für die verschiedenen Chlorokomplexe, für die Wechselwirkungen der Komplexe untereinander und für ihre Wechselwirkungen mit den Ionen des hexären Systems zu bestimmen wären. Dazu müßten neben den Meßdaten zum osmotischen Koeffizienten oder dem gemischten Aktivitätskoeffizienten zusätzliche Meßdaten vorliegen, aus denen sich die Konzentrationen der verschiedenen Komplexionen bei den jeweils eingesetzten  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentrationen direkt ermitteln lassen. In Frage kommen vor allem spektroskopische Methoden. Entsprechende Versuche sind bereits in der Literatur für das System  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  /HAU 89/ sowie  $\text{Pb-Cl-H}_2\text{O}$  /MIL 84/ beschrieben worden.

Die Sättigungskonzentration von  $\text{ZnCl}_2$  in wässriger Lösung bei 25 °C beträgt 30,53 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  (u.a. /SHE 69/). Die stabile Mineralphase bei 25 °C ist  $\text{ZnCl}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  /BOU 77a/. Mit der Sättigungskonzentration errechnet sich auf der Basis der neu bestimmten Pitzerkoeffizienten der  $\ln K$ -Wert für  $\text{ZnCl}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  zu 10,6. Dieser Wert ist sicherlich mit einem sehr großen Fehler behaftet, da sich aus der Abhängigkeit für den Aktivitätskoeffizienten von der Zinkchloridkonzentration (Bild 4.6) nicht ablesen läßt, wie groß die Abweichung vom tatsächlichen Wert bei der Sättigungskonzentration ist. Ein Vergleich mit einer aus thermochemischen Daten berechneten Bildungskonstanten ist nicht möglich, da uns kein Wert für die freie Bildungsenthalpie von  $\text{ZnCl}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  bekannt ist.

#### 4.3.2 Binäre Cd-haltige Systeme

Die binären Pitzerkoeffizienten wurden auf der Basis der in dem Standardwerk von Robinson & Stokes /ROB 70/ veröffentlichten Tabellenwerte für die Aktivitätskoeffizienten und die osmotischen Koeffizienten in den entsprechenden Elektrolytlösungen bestimmt. Die neu ermittelten Werte sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Auch beim  $\text{CdCl}_2$ -System war es wie beim  $\text{ZnCl}_2$ -System notwendig, den Pitzerkoeffizienten  $\beta^{(2)}$  mit dem Exponentialfaktor  $\alpha_2$  zu berücksichtigen, um eine bessere Anpassung an die Meßdaten zu erhalten.

**Tabelle 4.4** Vergleich der neu ermittelten binären Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von  $\text{Cd}^{2+}$  mit  $\text{Cl}^-$  sowie  $\text{SO}_4^{2-}$  mit bisherigen Werten

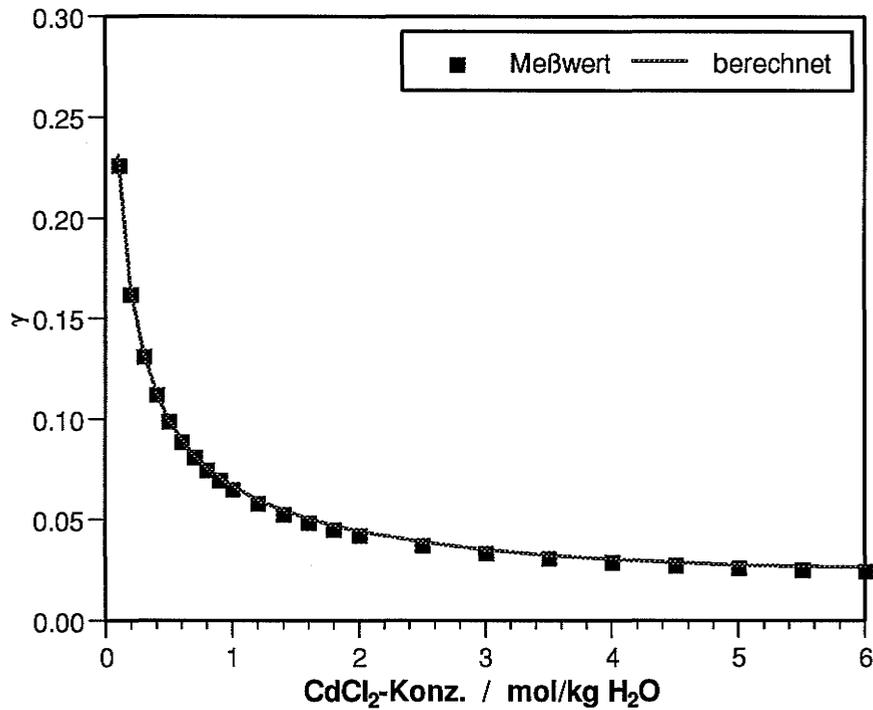
System	binäre Pitzerkoeffizienten	neu ermittelte Werte	alte Werte*
$\text{Cd}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$	$\beta^{(0)}$	-0,0286	0,01624
	$\beta^{(1)}$	-1,6459	0,43945
	$\beta^{(2)}$	-56,5506	0
	$C^\phi$	0,0045	0,00109
	$\alpha_1$	2,0	2,0
	$\alpha_2$	12,0	ohne Bedeutung
$\text{Cd}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	$\beta^{(0)}$	0,2080	0,2053
	$\beta^{(1)}$	2,5813	2,617
	$\beta^{(2)}$	-44,5015	-48,07
	$C^\phi$	0,0106	0,0114
	$\alpha_1$	1,4	1,4
	$\alpha_2$	12,0	12,0

\* System  $\text{Cd}^{2+}-\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  /KIM 88/ und System  $\text{Cd}^{2+}-\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  /PIT 74b/

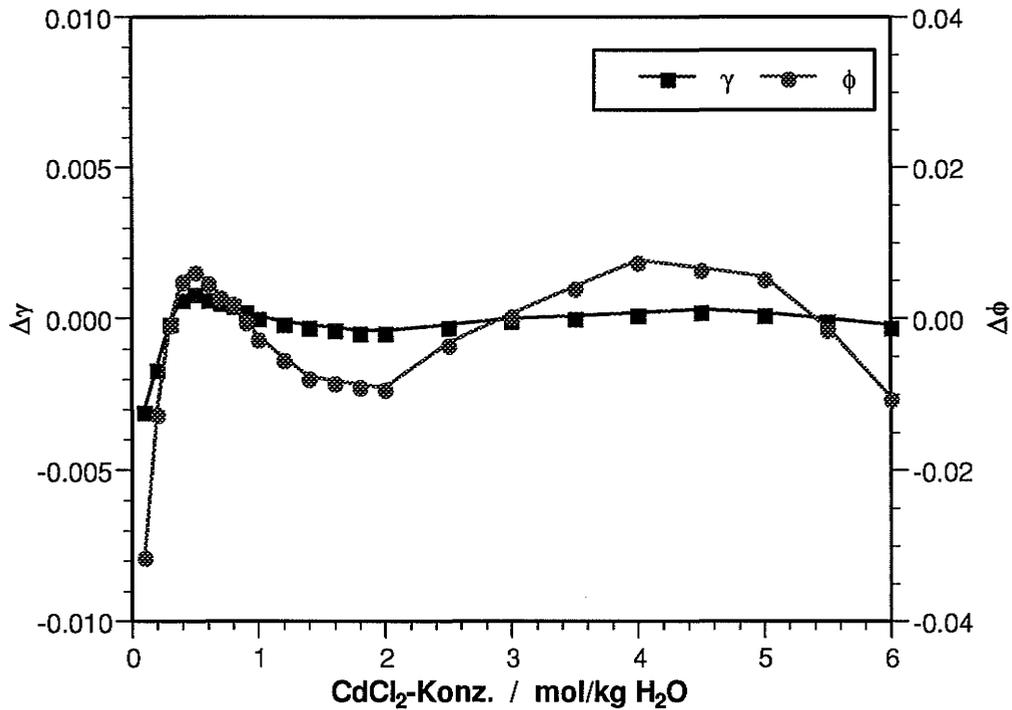
Auch beim  $\text{CdCl}_2$  besteht wie beim  $\text{ZnCl}_2$  eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Chlorokomplexen, was auch aus der Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration abgelesen werden kann. Trotzdem war die Anpassung an die Meßdaten in diesem System wesentlich besser (Bild 4.7), wahrscheinlich weil die Löslichkeit von  $\text{CdCl}_2$  mit 6,566 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  /BAS 39/ erheblich geringer ist. Die Abweichungen zwischen Daten und berechneten Werten für den Aktivitätskoeffizienten bzw. den osmotischen Koeffizienten von Cadmiumchloridlösungen, die in Bild 4.8 dargestellt sind, zeigen die gute Anpassung in diesem System.

Der stabile Bodenkörper in gesättigten Lösungen bei 25 °C ist  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Mit der Sättigungslöslichkeit und den Pitzerkoeffizienten in Tabelle 4.4 errechnet sich die Bildungskonstante zu  $\ln K = -4,355$ . Ein Wert für die freie Standardbildungsenthalpie dieses Minerals war uns nicht zugänglich.

Beim  $\text{CdSO}_4$ -System wurde eine exzellente Anpassung an die Meßdaten erreicht, so daß auf eine Darstellung hier verzichtet wurde. Die Standardabweichung zwischen Daten und berechneten Werten lag im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 3,5 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  bei 0,0002 (für  $\gamma$ ) bzw. bei 0,0023 (für  $\phi$ ). Aus der Sättigungskonzentration von 3,762 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  errechnet sich mit den Pitzerkoeffizienten der Wert für die Bildungskonstante des stabilen Bodenkörpers  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  zu  $\ln K = -4,245$ .



**Bild 4.7** Meßdaten und mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechnete Werte für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten von Cadmiumchloridlösungen



**Bild 4.8** Abweichung zwischen Meßdaten und berechneten Werten für den gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten ( $\Delta\gamma$ ) und den osmotischen Koeffizienten ( $\Delta\phi$ ) in Cadmiumchloridlösungen

### 4.3.3 Ternäre Zn-haltige Systeme

Neben den binären Pitzerkoeffizienten sind auch die ternären Koeffizienten, die die Wechselwirkungen zwischen zwei Kationen bzw. zwei Anionen ( $\theta_{MM}$ ,  $\theta_{AA}$ ) sowie bei Ionentriplets, d.h. zwischen zwei Kationen und einem Anion bzw. zwischen einem Kation und zwei Anionen ( $\psi_{MMA}$ ,  $\psi_{MAA}$ ), beschreiben, für alle denkbaren Kombinationen mit den Ionen des hexären Systems zu ermitteln. Dazu wurden in einer Literaturstudie geeignete Meßdaten von Lösungssystemen bei 25 °C gesucht und ausgewertet, die jeweils drei bzw. vier Ionen enthalten. Die ternären Pitzerkoeffizienten ermittelt man normalerweise aus den thermodynamischen Daten von Lösungen mit zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion aufweisen (z.B. Lösungen mit  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{NaCl}$ ). Weil Triplettwechselwirkungen mit der Konzentration eine zunehmende Rolle spielen, werden diese Pitzerkoeffizienten am besten aus Löslichkeitskurven berechnet bzw. die Qualität der ermittelten Koeffizienten durch Vergleich mit solchen Daten überprüft. Falls mehrere Lösungssysteme einen ternären Pitzerkoeffizienten gemeinsam haben (wie z.B. die Systeme  $\text{Na-Zn-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  sowie  $\text{Na-Zn-Cl-H}_2\text{O}$  den Parameter  $\theta_{\text{Na,Zn}}$ ), werden im Normalfall alle ternären Parameter dieser Systeme auch gemeinsam bestimmt. Gelegentlich hat es sich aufgrund des vorhandenen Datenmaterials aber als sinnvoll erwiesen, einen ternären Pitzerkoeffizienten nur in einem System anzupassen und diesen Wert bei der Bestimmung der übrigen ternären Koeffizienten vorzugeben.

Nachfolgend ist als Beispiel die Ermittlung der Wechselwirkungsparameter  $\theta_{\text{Na,Zn}}$  und  $\psi_{\text{Na,Zn,SO}_4}$  aus Löslichkeitsdaten im System  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C etwas ausführlicher dargestellt. Die experimentellen Löslichkeitsdaten stammen aus /CAV 28/ und /FIL 85/. Filippov und seine Mitarbeiter führten auch genaue Messungen des osmotischen Koeffizienten der Mischungen durch, so daß ein relativ großer Datensatz zur Anpassung bereitstand (48 Meßwerte). In dem System treten drei Mineralphasen auf:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Die Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von  $\text{Na}^+$  mit  $\text{SO}_4^{2-}$  und der  $\ln K$ -Wert für  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  stammen aus der HMW-Datenbasis. Außerdem wurden die neu ermittelten Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von  $\text{Zn}^{2+}$  mit  $\text{SO}_4^{2-}$  und der  $\ln K$ -Wert für  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  verwendet (siehe Kap. 4.3.1).

Mit den Meßdaten für den osmotischen Koeffizienten der Lösungen sowie den Löslichkeitsdaten für die Konzentrationsbereiche, in denen jeweils die reinen Salze  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  auftreten, wurden die gesuchten Pitzerkoeffizienten zu  $\theta_{\text{Na,Zn}} = 0,09950$  und  $\psi_{\text{Na,Zn,SO}_4} = -0,03888$  bestimmt. Mit diesen Parametern wird das Löslichkeitsdiagramm über den gesamten Kurvenverlauf sehr gut nachgebildet (Daten nicht dargestellt). Im Bereich des Doppelsalzes  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ist kein weiterer

Knickpunkt in der berechneten Kurve zu erkennen, was als zusätzlicher Beleg zu deuten ist, daß keine weitere Mineralphase in dem System auftritt. Für das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  errechnet sich innerhalb einer gewissen Schwankungsbreite ein konstanter  $\ln K$ -Wert von -7,611.

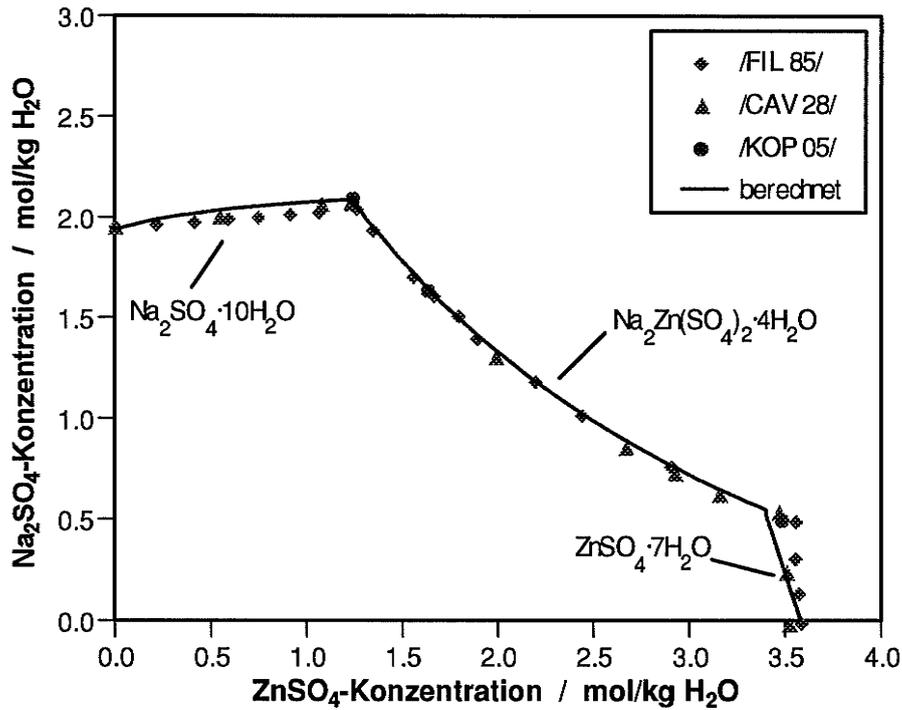
Im chloridischen System  $\text{Na-Zn-Cl-H}_2\text{O}$  treten bei 25 °C drei Mineralphasen als Bodenkörper auf:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  /SHE 69/. Neben den Löslichkeitsdaten wurden bei der Berechnung der Pitzerkoeffizienten Dampfdruckdaten /STO 48/ herangezogen. Damit ergaben sich  $\theta_{\text{Na,Zn}} = -0,30817$  und  $\psi_{\text{Na,Zn,Cl}} = -0,01049$ , d.h. der Koeffizient  $\theta_{\text{Na,Zn}}$  weist bei der Anpassung im chloridischen System ein entgegengesetztes Vorzeichen zur Anpassung im sulfatischen System auf. Mit diesen Pitzerkoeffizienten läßt sich aber nur der  $\text{NaCl}$ -Ast im Löslichkeitsdiagramm gut nachvollziehen.

Eine gleichzeitige, ungewichtete Berücksichtigung der Meßwerte für das sulfatische und das chloridische System ergab Pitzerkoeffizienten, die keine sinnvolle Anpassung an die Meßdaten ermöglichten. Durch eine geeignete Wichtung, die die gute Qualität der Meßdaten im sulfatischen System berücksichtigt, wurden die Pitzerkoeffizienten  $\theta_{\text{Na,Zn}} = -0,1000$  sowie  $\psi_{\text{Na,Zn,SO}_4} = -0,00450$  und  $\psi_{\text{Na,Zn,Cl}} = -0,0250$  ermittelt. Die berechneten Löslichkeitskurven, die sich mit diesen Werten ergeben, sind in den Bildern 4.9 und 4.10 dargestellt und mit den Meßdaten verglichen.

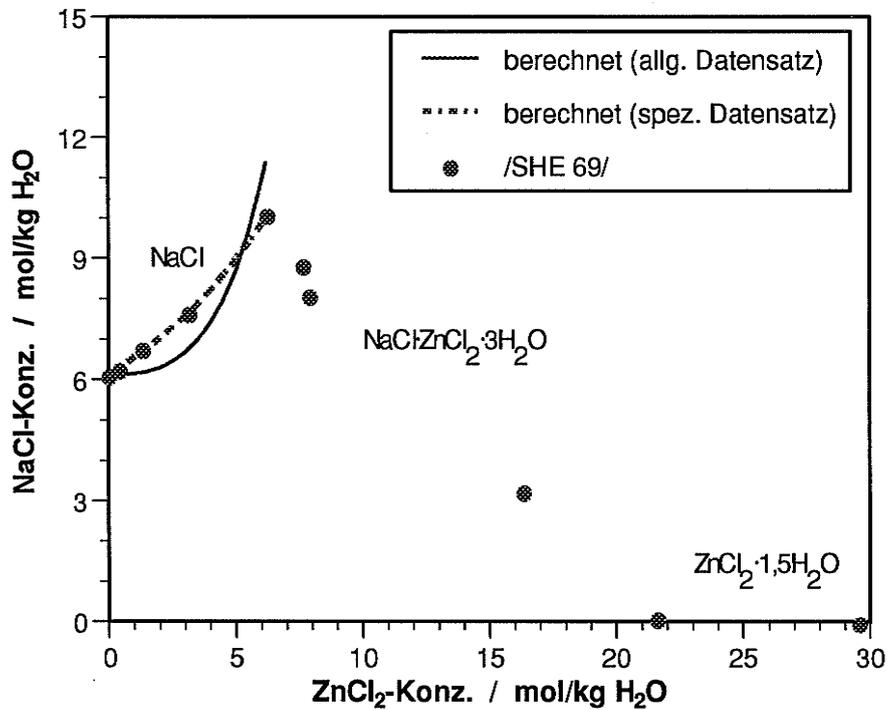
Während die Anpassung im Sulfatsystem über den gesamten Bereich noch gut ist, ergeben sich im chloridischen System relativ starke Abweichungen. Zu berücksichtigen ist, daß in diesen Systemen die  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen wegen der hohen Löslichkeit des  $\text{NaCl}$  selbst bei den kleinsten  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentrationen ( $< 5 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ ) schon zwischen 6 und 16 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  liegen. In diesem Bereich tritt aber in chloridischen Systemen bereits verstärkt die Bildung von Zinkchlorokomplexen auf.

In Bild 4.10 ist zusätzlich die Löslichkeitskurve abgebildet, die sich aus dem speziellen, im chloridischen System angepaßten Parametersatz ergibt. Mit diesem Koeffizientensatz ist eine sinnvolle Berechnung des Löslichkeitssystem bis zu einer  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentration von ca. 6 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  möglich.

Beim Übergang zu quaternären Systemen können zusätzliche Mineralphasen auftreten. Das quaternäre System  $\text{Na-Zn-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  wurde von verschiedenen Autoren, /BOU 77b/ bei 27 °C und /SHE 70/, untersucht. Andere Bodenkörper als in den begrenzenden ternären Teilsystemen wurden nicht beobachtet.



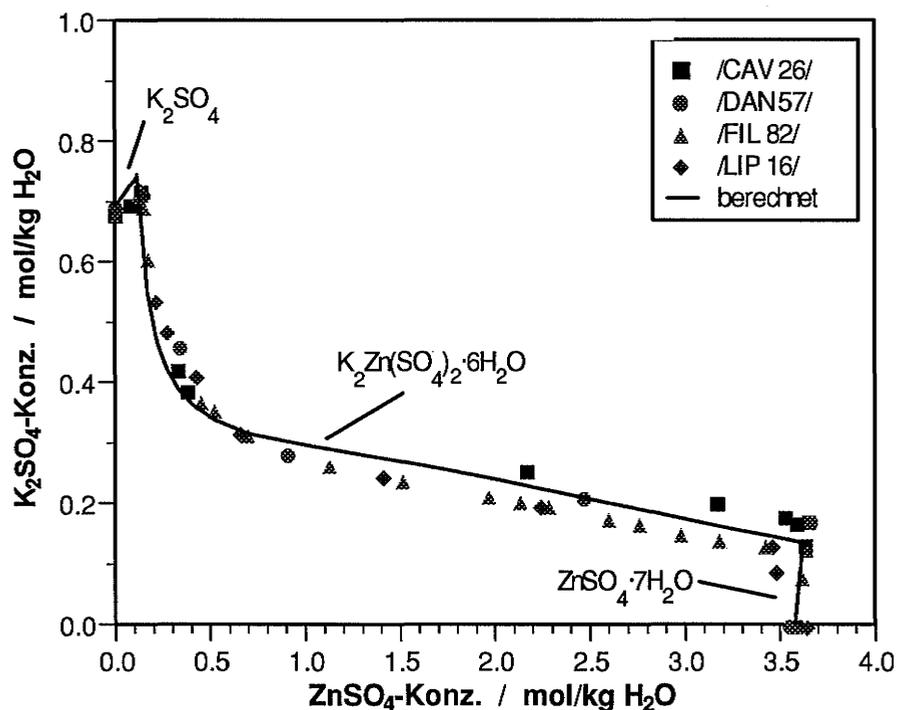
**Bild 4.9** Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Zn-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



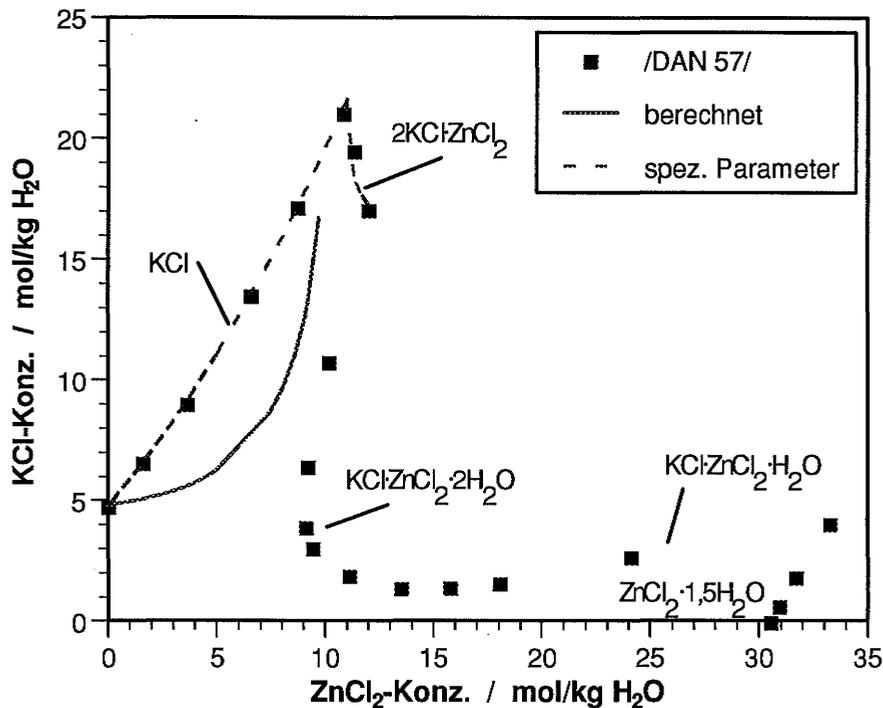
**Bild 4.10** Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Zn-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten

Auch für das System K-Zn-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C lagen neben verschiedenen Löslichkeitswerten /LIP 16/, /CAV 26/, /DAN 57/, /FIL 82/ umfangreiche Meßdaten zu osmotischen Koeffizienten von Lösungen vor /FIL 82/. Ähnlich wie beim System Na-Zn-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O konnten mit diesen Meßwerten Pitzerkoeffizienten berechnet werden, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßdaten ergaben ( $\theta_{K,Zn} = 0,02608$  sowie  $\psi_{K,Zn,SO_4} = -0,04740$ , Anpassung nicht gezeigt). Neben den beiden begrenzenden Mineralphasen Arcanit und Goslarit (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) tritt in diesem System mit K<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O noch ein Doppelsalz auf. D'Ans und Kaufmann /DAN 57/ untersuchten das reziproke Salzsystem K-Zn-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. In diesem quaternären System traten neben den in den ternären Systemen bereits beobachteten Mineralphasen ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O und das Salz K<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O auf.

Die gleichzeitige Berücksichtigung der Meßwerte für das sulfatische und das chloridische System ergab auch in diesem Fall Pitzerkoeffizienten, die keine sinnvolle Anpassung an die Meßdaten ermöglichten. Durch die Wichtung der Meßdaten wurden die Pitzerkoeffizienten  $\theta_{K,Zn} = -0,2000$  und  $\psi_{K,Zn,SO_4} = 0,0100$  und  $\psi_{K,Zn,Cl} = -0,0025$  ermittelt. Die berechneten Löslichkeitsdiagramme und die zugehörigen Meßdaten sind in den Bildern 4.11 und 4.12 zu sehen.



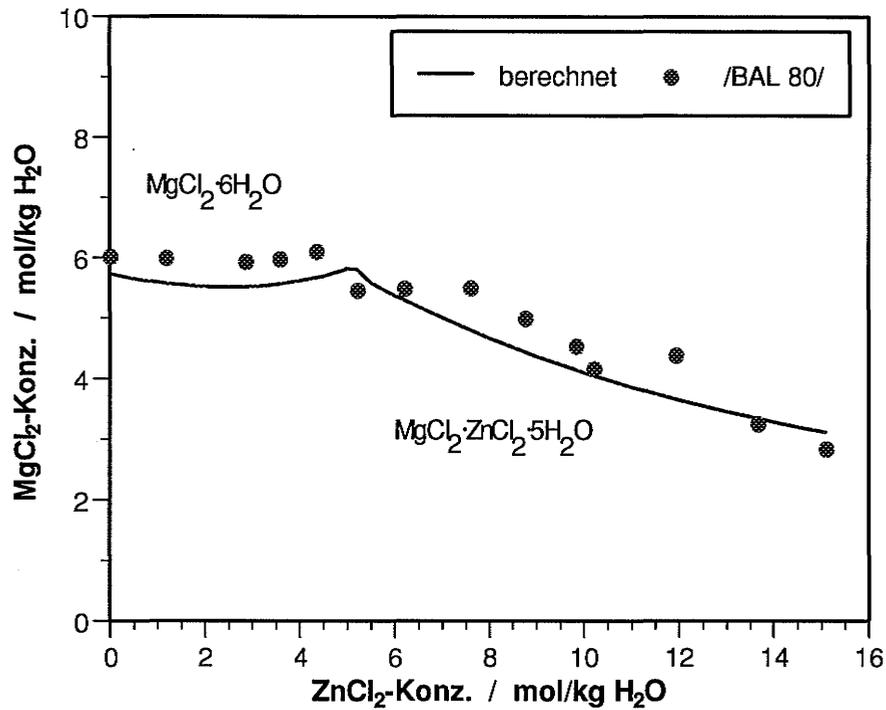
**Bild 4.11** Löslichkeitsdiagramm für das System K-Zn-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



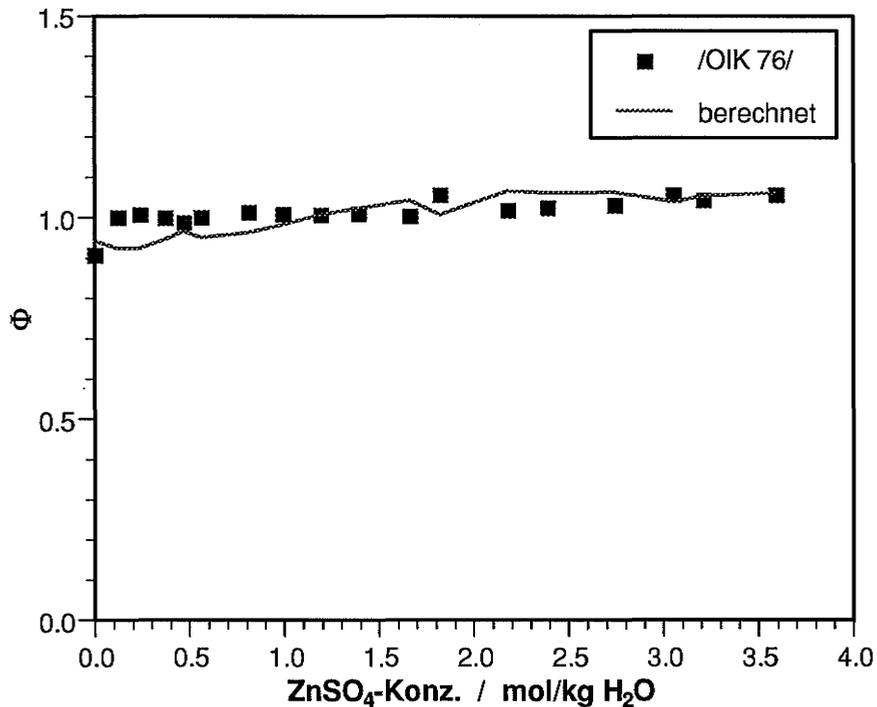
**Bild 4.12** Löslichkeitsdiagramm für das System K-Zn-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten

Das Auftreten unterschiedlicher Vorzeichen für  $\theta_{\text{Na,Zn}}$  und  $\theta_{\text{K,Zn}}$  bei den Anpassungen in chloridischen bzw. sulfatischen Systemen wird darauf zurückgeführt, daß die Bildung der Zinkchlorokomplexe in den chloridischen Systemen nicht berücksichtigt wird. Die Wechselwirkungen zwischen dem Alkalikation einerseits und dem Zinkion sowie den verschiedenen Zinkchloroionen andererseits werden mathematisch durch die Art der Datenanpassung in den beiden ternären Pitzerkoeffizienten  $\theta$  und  $\psi$  zusammengefaßt. Im sulfatischen System werden dagegen Zinkionen wesentlich schwächer durch Anionen komplexiert, so daß der Koeffizient  $\theta$  hauptsächlich die Wechselwirkung zwischen dem Kation und dem "nackten" Zinkion beschreibt. Um die Wechselwirkung mit den Ionen des hexären Systems der ozeanischen Salze möglichst korrekt zu beschreiben, sollten die Chlorokomplexe explizit als eigenständige Lösungsbestandteile berücksichtigt werden (siehe Kap. 4.3.1). Da dies zur Zeit noch nicht möglich ist, mußten Mittelwerte gefunden werden, bei denen die Abweichungen von den experimentellen Daten noch vertretbar sind.

Das System Mg-Zn-Cl-H<sub>2</sub>O ist bislang nur wenig untersucht worden. Es tritt ein Doppelsalz (MgZnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) auf. Aus den Löslichkeitsdaten /BAL 80/ wurden die neuen Pitzerkoeffizienten bestimmt, mit denen die Löslichkeitskurve bis zu relativ hohen Zinkkonzentrationen gut nachmodelliert (Bild 4.13) werden kann.



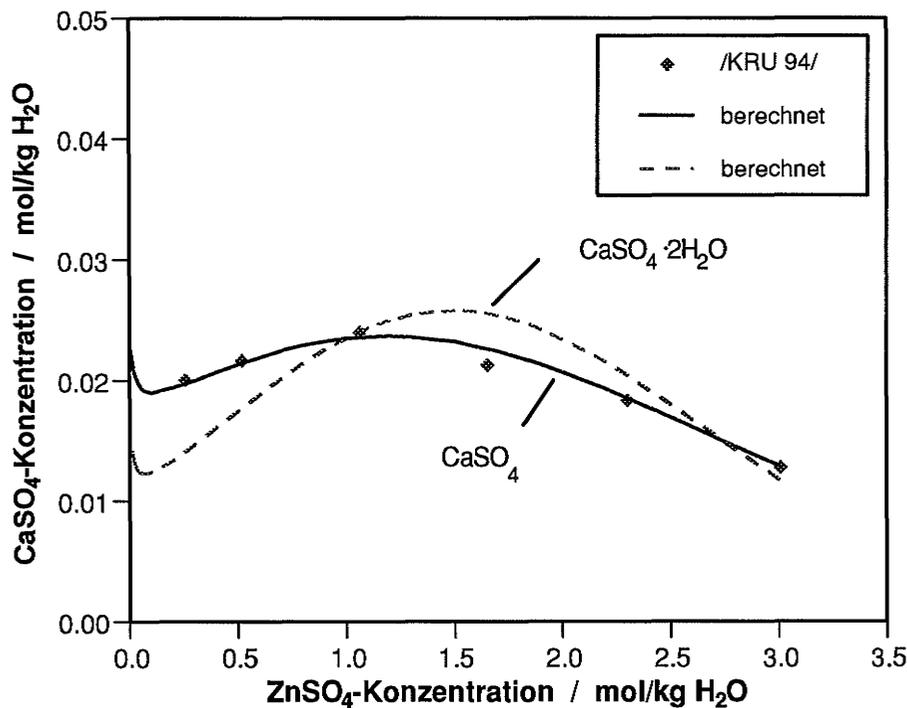
**Bild 4.13** Löslichkeitsdiagramm für das System Mg-Zn-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



**Bild 4.14** Osmotische Koeffizienten von Lösungen bei 25 °C, die an MgSO<sub>4</sub> und ZnSO<sub>4</sub> gesättigt sind, in Abhängigkeit von der ZnSO<sub>4</sub>-Konzentration. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten

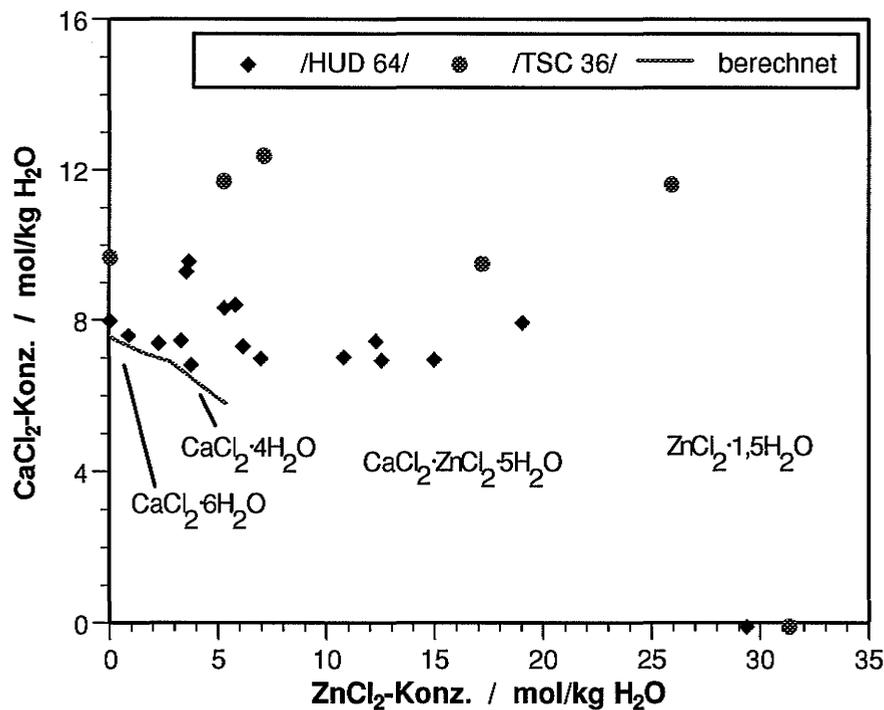
Im System Mg-Zn-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O tritt über den gesamten Bereich eine feste Lösung mit den beiden Endgliedern Epsomit (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) und Goslarit (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) auf, die sich praktisch ideal verhält /SHE 67/, /BAL 73/, /OIK 76/. Der ternäre Pitzerkoeffizient  $\Psi_{Mg,Zn,SO_4} = 0,2250$  wurde aus den osmotischen Koeffizienten von Lösungen /OIK 76/, die sowohl an MgSO<sub>4</sub> als auch an ZnSO<sub>4</sub> gesättigt waren, berechnet, wobei der im Chloridsystem bestimmte Koeffizient  $\theta_{Mg,Zn} = -0,6500$  vorgegeben wurde. Zwischen berechneten und experimentellen Werten zeigte sich eine noch zufriedenstellende Übereinstimmung (Bild 4.14).

Löslichkeitsdaten liegen für das System Zn-Ca-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O für 20 °C und 30 °C vor /KRU 94/. Die Autoren gaben an, daß Gips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) in diesem System als Bodenkörper auftritt, wobei allerdings die Löslichkeiten die in dem ähnlichen System Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei weitem übersteigen. Die Sättigungskonzentrationen wurden nur in mol/l und ohne die Dichte der Lösungen aufgeführt. Zur Berechnung der Pitzerkoeffizienten wurden die Löslichkeiten bei 25 °C interpoliert und die Dichte der Lösungen aus einer empirischen Formel /SCH 93/ abgeschätzt, wobei der CaSO<sub>4</sub>-Anteil wegen seiner geringen Menge vernachlässigt wurde. Ermittelt man unter der Annahme der Gipsbildung die Pitzerkoeffizienten, lassen sich die veröffentlichten Löslichkeitswerte nicht erhalten (Bild 4.15). Eine gute Übereinstimmung erhält man dagegen unter der Annahme, daß Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) als Bodenkörper auftritt.



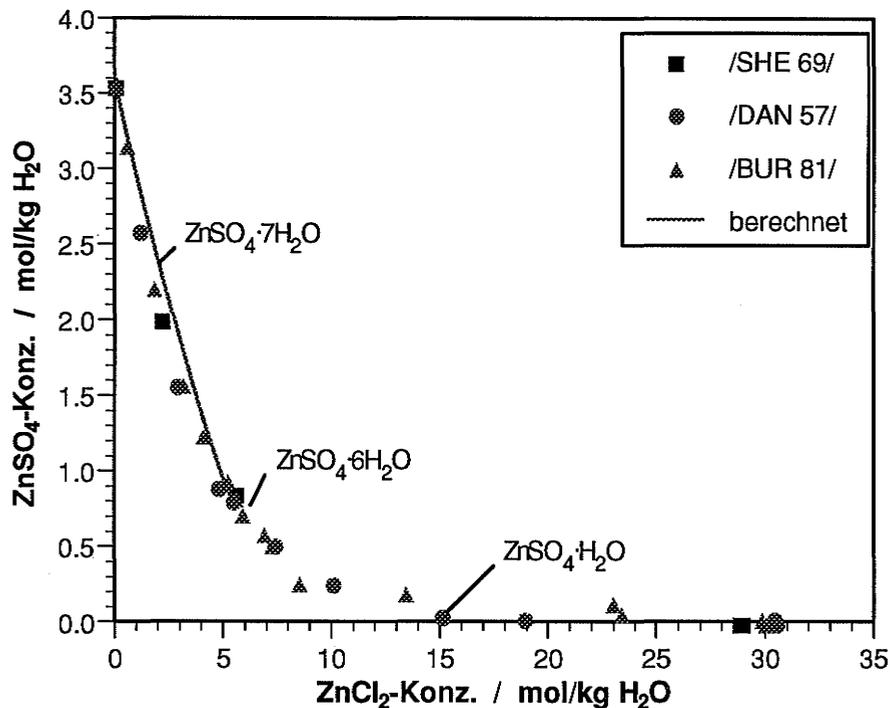
**Bild 4.15** Löslichkeitsdiagramm für das System Ca-Zn-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten

Für das System Zn-Ca-Cl-H<sub>2</sub>O liegen nur wenige Löslichkeitsdaten für 25 °C vor, /HUD 64/ und /TSC 36/, die sich stark voneinander unterscheiden. In einer komplizierten Folge von Stabilitätsfeldern treten die Mineralphasen CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, CaZnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und ZnCl<sub>2</sub>·1,5H<sub>2</sub>O in diesem System auf. Die Pitzerkoeffizienten wurden aus Löslichkeitsangaben /HUD 64/ ermittelt, wobei der Wert  $\theta_{\text{Ca,Zn}} = -0.06620$  aus dem Sulfatsystem zugrundegelegt wurde. Die berechnete Löslichkeitskurve deckt nur einen kleinen Teil des Gesamtsystems ab, beschreibt aber noch befriedigend die Löslichkeit des dort auftretenden Salzes CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.



**Bild 4.16** Löslichkeitsdiagramm für das System Ca-Zn-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten

Die Löslichkeit von ZnCl<sub>2</sub> in ZnSO<sub>4</sub>-Lösungen bei 25 °C wurde von verschiedenen Autoren, /DAN 57/, /SHE 69/, BUR 81/, untersucht. Es treten die Mineralphasen ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O und ZnCl<sub>2</sub>·1,5H<sub>2</sub>O auf, wobei sich die Angaben von /SHE 69/ von denen der anderen Autoren unterscheiden. Da der Pitzerkoeffizient  $\theta_{\text{Cl,SO}_4}$  bereits in der HMW-Datenbank enthalten ist, wurde durch Anpassung an die Löslichkeitsdaten nur  $\psi_{\text{Zn,Cl,SO}_4} = 0.0160$  berechnet. Das Phasengleichgewicht wird bis zu einer ZnCl<sub>2</sub>-Konzentration von 5 mol/kg H<sub>2</sub>O gut beschrieben (Bild 4.17).

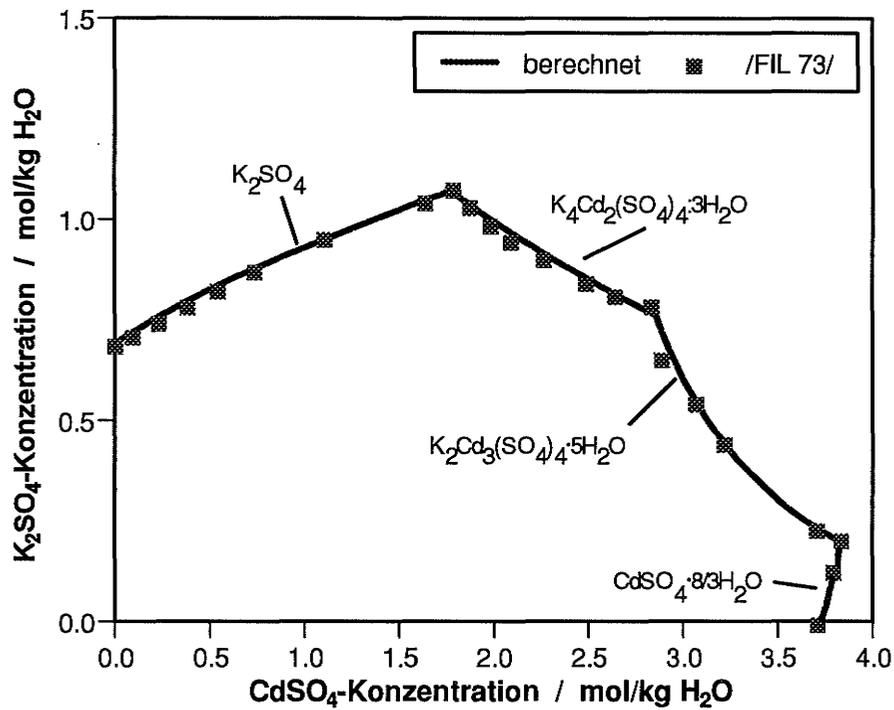


**Bild 4.17** Löslichkeitsdiagramm für das System Zn-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten

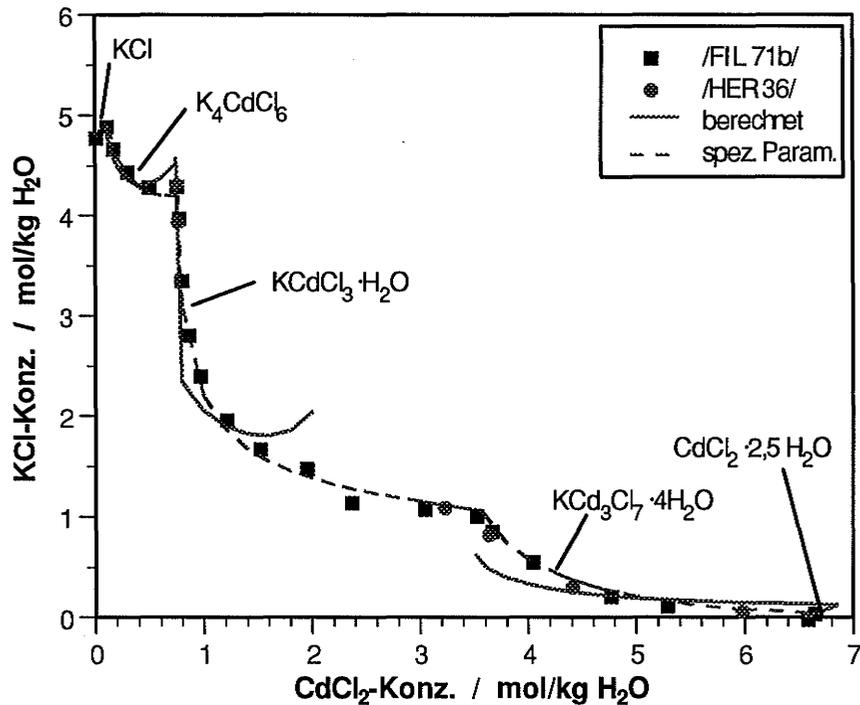
#### 4.3.4 Ternäre Cd-haltige Systeme

Die Neigung zur Bildung von Chlorokomplexen ist beim Cadmium aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zum Zink ebenfalls vorhanden, allerdings ist die Sättigungskonzentration von CdCl<sub>2</sub> wesentlich geringer, so daß die Anpassung an die Meßdaten im allgemeinen besser als in den vergleichbaren Zinksystemen ist. Trotzdem wurde bei der Berechnung der ternären Pitzerkoeffizienten für die Cadmiumsysteme beobachtet, daß der Wert für  $\theta_{\text{Kation,Cd}}$  im sulfatischen System meist ein entgegengesetztes Vorzeichen als im chloridischen System besitzt, so daß auch in diesen Fällen durch geeignete Wichtung der Meßwerte der Parametersatz gefunden werden mußte, der die beste Anpassung an die Systeme liefert.

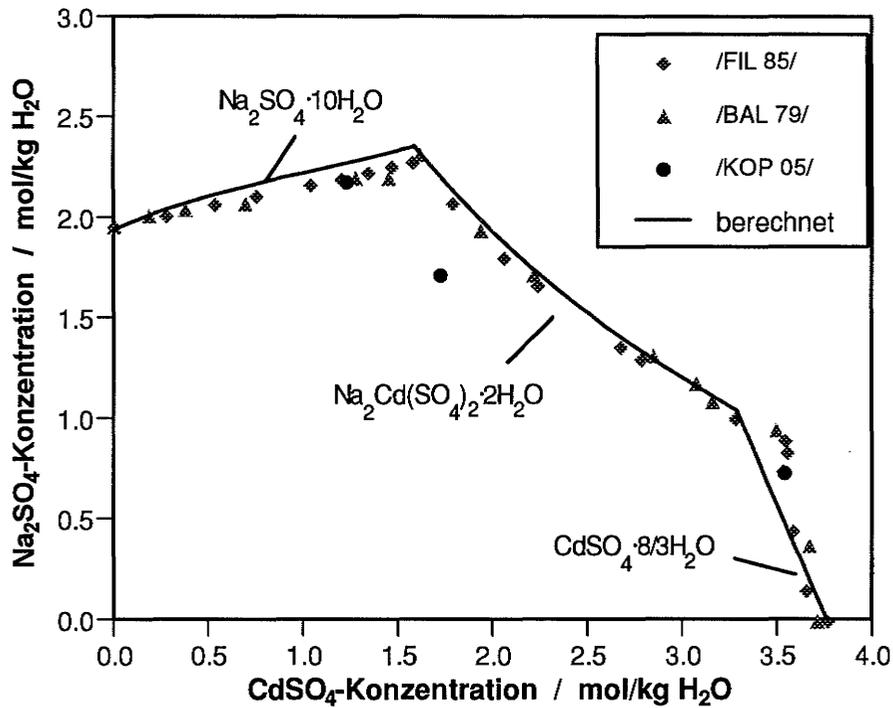
In den Bildern 4.18 bis 4.24 sind die experimentellen und die mit den neu ermittelten Pitzerkoeffizienten berechneten Löslichkeitsdiagramme bei 25 °C für die verschiedenen ternären Systeme mit Cadmium dargestellt. Im allgemeinen ist eine befriedigende Anpassung an die experimentellen Werte zu erkennen. Die Pitzerkoeffizienten und Löslichkeitskonstanten für die Mineralphasen sind in den Tabellen 4.5 bis 4.7 in Kap. 4.3.5 zusammengefaßt.



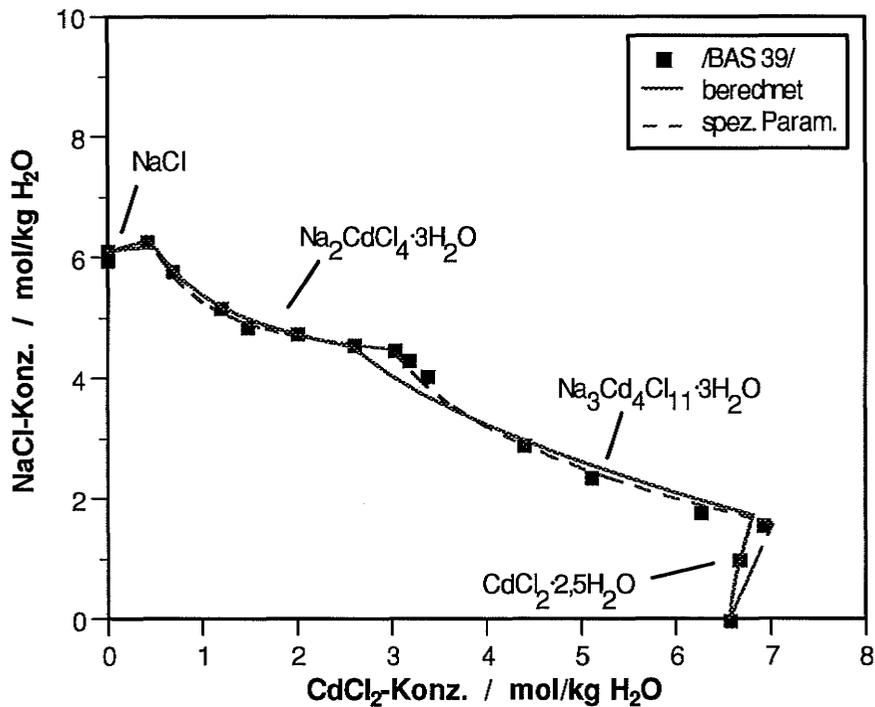
**Bild 4.18** Löslichkeitsdiagramm für das System K-Cd-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



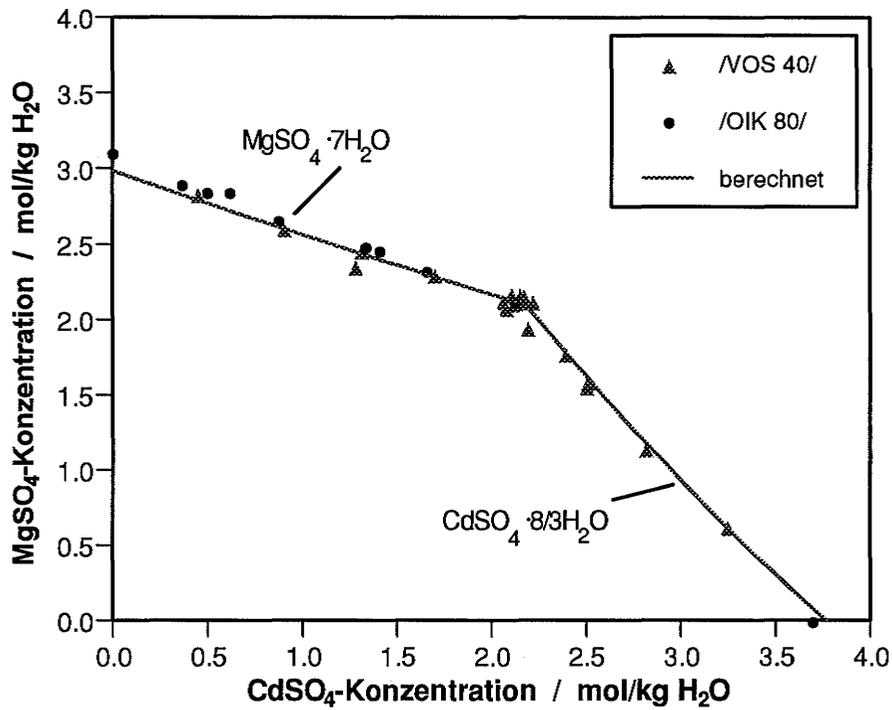
**Bild 4.19** Löslichkeitsdiagramm für das System K-Cd-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



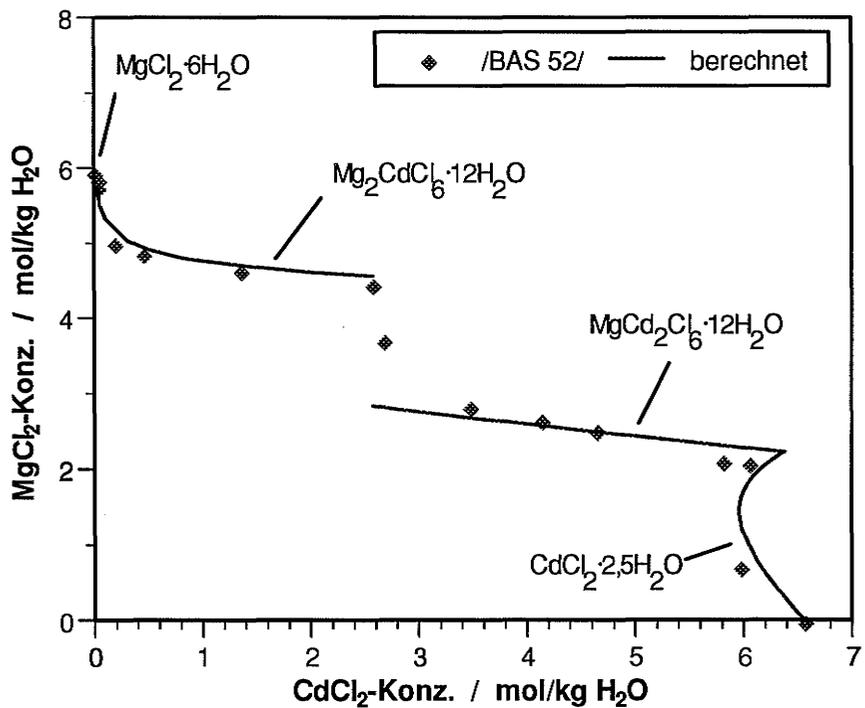
**Bild 4.20** Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Cd-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



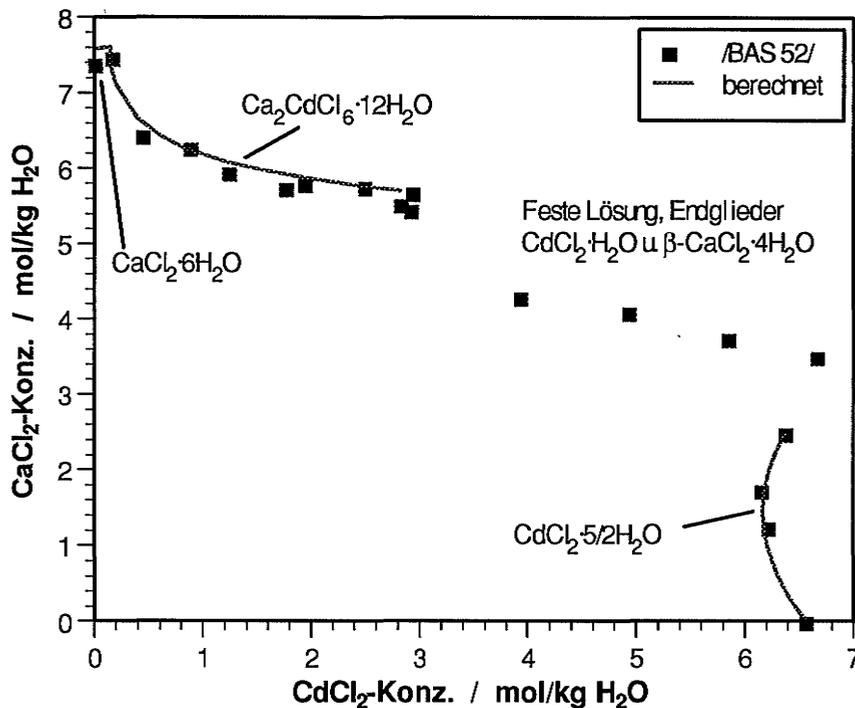
**Bild 4.21** Löslichkeitsdiagramm für das System Na-Cd-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



**Bild 4.22** Löslichkeitsdiagramm für das System Mg-Cd-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



**Bild 4.23** Löslichkeitsdiagramm für das System Mg-Cd-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten



**Bild 4.24** Löslichkeitsdiagramm für das System Ca-Cd-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten

Bei einigen chloridischen Systemen sind gestrichelt die Löslichkeitskurven eingezeichnet, die sich mit dem speziell im dem System angepassten Parametersatz ergeben. Anders als bei den Zinksystemen können mit diesen Pitzerkoeffizienten die Lösungssysteme vollständig nachmodelliert werden. Für das ternäre System K-Cd-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O lagen zusätzlich zu den Löslichkeitsdaten umfangreiche Meßwerte zu osmotischen Koeffizienten der Lösungen vor /FIL 71a/.

Für das System Ca-Cd-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C konnten keine experimentellen Daten in der Literatur gefunden werden. Der entsprechende ternäre Pitzerkoeffizient wurde deshalb auf Null gesetzt. Ebenso fehlen experimentelle Daten für das System Cd-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C.

Die ternären Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung zwischen Zn und Cd sowie die zugehörige Tripletwechselwirkungen ( $\theta_{\text{Zn,Cd}}$ ,  $\psi_{\text{Zn,Cd,Cl}}$  und  $\psi_{\text{Zn,Cd,SO}_4}$ ) wurden für die Modellierung der Auslaugversuche ebenfalls auf Null gesetzt, da die Zn- und Cd-Konzentrationen in den Eluaten im Vergleich zu den übrigen Lösungsbestandteilen gering waren. Für das System Zn-Cd-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C sind Löslichkeitsdaten /BAL 72/ veröffentlicht, die sich mit  $\theta_{\text{Zn,Cd}} = 0,33009$  und  $\psi_{\text{Zn,Cd,SO}_4} = -0,08816$  gut nachmodellieren lassen (ohne Bild).

### 4.3.5 Zusammenfassung

In den Tabellen 4.5 und 4.6 sind die neu bestimmten und in die EQ3/6-Datenbasis eingefügten Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von Zn- und Cd-Ionen mit den Ionen des hexären Systems der ozeanischen Salze aufgelistet.

**Tabelle 4.5** Neu bestimmte binäre Pitzerkoeffizienten für Zink- und Cadmiumionen

	$\beta_{MA}^{(0)}$	$\beta_{MA}^{(1)}$	$\beta_{MA}^{(2)}$	$C_{MA}^0$	
Zn-Cl-H <sub>2</sub> O	0,14366	2,96848	-0,27380	-0,00253	$\alpha_1 = 2,0$ $\alpha_2 = 0,6$
Zn-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	0,18490	2,96140	-55,48330	0,03240	$\alpha_1 = 1,4$ $\alpha_2 = 12,0$
Cd-Cl-H <sub>2</sub> O	-0,02860	-1,64590	-56,55060	0,00450	$\alpha_1 = 2,0$ $\alpha_2 = 12,0$
Cd-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	0,20800	2,58130	-44,50150	0,03350	$\alpha_1 = 1,4$ $\alpha_2 = 12,0$

**Tabelle 4.6** Neu bestimmte ternäre Pitzerkoeffizienten für Zink- und Cadmiumionen

Ion N	$\theta_{Zn,N}$	$\psi_{Zn,NA}$	$\theta_{Cd,N}$	$\psi_{Cd,NA}$
K <sup>+</sup>	$\theta_{Zn,K} = -0,20000$	$\psi_{Zn,K,Cl} = -0,00250$ $\psi_{Zn,K,SO_4} = 0,01000$	$\theta_{Cd,K} = -0,07554$	$\psi_{Cd,K,Cl} = -0,04435$ $\psi_{Cd,K,SO_4} = -0,02732$
Na <sup>+</sup>	$\theta_{Zn,Na} = -0,10000$	$\psi_{Zn,Na,Cl} = -0,02500$ $\psi_{Zn,Na,SO_4} = -0,00450$	$\theta_{Cd,Na} = -0,10000$	$\psi_{Cd,Na,Cl} = -0,01050$ $\psi_{Cd,Na,SO_4} = 0,00340$
Mg <sup>2+</sup>	$\theta_{Zn,Mg} = -0,65000$	$\psi_{Zn,Mg,Cl} = -0,00020$ $\psi_{Zn,Mg,SO_4} = 0,22500$	$\theta_{Cd,Mg} = -0,17189$	$\psi_{Cd,Mg,Cl} = -0,04400$ $\psi_{Cd,Mg,SO_4} = 0,05570$
Ca <sup>2+</sup>	$\theta_{Zn,Ca} = -0,06620$	$\psi_{Zn,Ca,Cl} = -0,04700$ $\psi_{Zn,Ca,SO_4} = 0,07400$	$\theta_{Cd,Ca} = -0,52001$	$\psi_{Cd,Ca,Cl} = -0,00590$ $\psi_{Cd,Ca,SO_4} = 0,0^*$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		$\psi_{Zn,Cl,SO_4} = 0,02450$		$\psi_{Cd,Cl,SO_4} = 0,0^*$

\* Parameter auf Null gesetzt

Wie auch in den Bildern 4.9 bis 4.24 zu sehen ist, treten in vielen dieser Systeme Doppelsalze auf, deren Löslichkeitskonstanten (log K-Werte) ebenfalls in die Datenbasis des geochemischen Rechenprogramms EQ3/6 eingetragen werden müssen. Sie wurden mit Hilfe der neu ermittelten Pitzerkoeffizienten aus den Löslichkeitsdaten berechnet. Die neu aufgenommenen log K-Werte für die verschiedenen Zn- und Cd-haltigen Minerale sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Diese log K-Werte sind aber keine

absoluten Löslichkeitskonstanten im streng thermodynamischen Sinne, sondern gelten nur in Verbindung mit den in den Tabellen 4.5 und 4.6 aufgeführten Pitzerkoeffizienten. Bei Verwendung eines anderen Satzes von Pitzerkoeffizienten ergeben sich zwangsläufig etwas andere log *K*-Werte.

**Tabelle 4.7** Löslichkeitskonstanten für Zn- und Cd-haltige Minerale

Mineral	log <i>K</i>	verwendete Literaturdaten
ZnCl <sub>2</sub> ·3/2H <sub>2</sub> O	4,6	/DAN 57/
ZnSO <sub>4</sub>	3,614	über Standardbildungsenthalpien ber.
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (Gunningit)	-0,315	über Standardbildungsenthalpien ber.
ZnSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-0,628	über Standardbildungsenthalpien ber.
ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-1,461	über Standardbildungsenthalpien ber.
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (Goslarit)	-1,920	/KOP 05/, /CAV 26/, /DAN 57/, /FIL 85/
CdCl <sub>2</sub> ·5/2H <sub>2</sub> O	-1,891	/BAS 39/, /BAS 52/, /FIL 71b/
CdSO <sub>4</sub> ·8/3H <sub>2</sub> O	-1,844	/VOS 40/, /FIL 73/, /FIL 85/
Na <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2,1	/SHE 69/
Na <sub>2</sub> CdCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-0,456	/BAS 39/
Na <sub>3</sub> Cd <sub>4</sub> Cl <sub>11</sub> ·14H <sub>2</sub> O	-7,5	/BAS 39/
Na <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-3,301	/KOP 05/, /CAV 28/, /FIL 85/
Na <sub>2</sub> Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-3,031	/KOP 05/, /BAL 79/, /FIL 85/
K <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub>	1,4	//DAN 57/
KZnCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,1	/DAN 57/
K <sub>4</sub> CdCl <sub>6</sub>	-1,04	/HER 36/, /FIL 71b/
KCd <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-8,40	/HER 36/, /FIL 71b/
KCdCl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	-3,1	/HER 36/, /FIL 71b/
K <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-5,82	/CAV 26/, /DAN 57/
K <sub>2</sub> Cd <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	-8,894	/FIL 73/
K <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-8,888	/FIL 73/
Ca <sub>2</sub> CdCl <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O	5,125	/BAS 52/
MgZnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	8,729	/BAL 80/
Mg <sub>2</sub> CdCl <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O	6,449	/BAS 52/
MgCd <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-1,737	/BAS 52/

Insgesamt ist die Parameteranpassung für sulfatische Systeme bei Zink und Cadmium im allgemeinen sehr gut. Bei den chloridischen Systemen ist die Situation, wie beschrieben, etwas komplizierter. Mit dem einfachen Pitzermodell führt bei chloridischen Systemen die Anpassung an die Meßdaten über den gesamten Konzentrationsbereich zu zum Teil recht erheblichen Abweichungen, so daß die meisten  $\log K$ -Werte für chloridische Zinkminerale eine große Fehlerbreite aufweisen können. Diese Werte sind deshalb auch nur auf eine Stelle nach dem Komma angegeben. Hier könnte eine Berücksichtigung der Komplexbildung durch Aufnahme der Chlorokomplexspezies in die Datenbasis und die Bestimmung der zugehörigen Pitzerkoeffizienten in der Zukunft wahrscheinlich weiterhelfen.

Trotz dieser Einschränkungen läßt sich feststellen, daß es mit dieser erweiterten HMW-Datenbasis zum erstenmal möglich ist, die Vorgänge in Cd- und Zn-haltigen salinaren Lösungen thermodynamisch zu modellieren.

## **5 Geochemische Modellierung der Auslaugversuche**

### **5.1 Auslaugung von IfT96**

#### **5.1.1 Sättigungsverhältnisse in den Eluaten**

Zunächst wurden mit dem Programm EQ3 aus den Analysenergebnissen die Sättigungsverhältnisse für die Eluate in den verschiedenen Kaskaden berechnet. Die dafür eingesetzte, um Zn und Cd erweiterte HMW-Datenbasis erlaubt die Berechnung der Ionenaktivitäten der Elemente Na, K, Ca, Mg, Zn, Cd, Cl und S in hochsalinaren Lösungen. Des Weiteren können die Affinitäten aller aus der Kombination dieser Elemente resultierenden Minerale berechnet werden. Solche Rechnungen geben demnach Auskunft, welche Minerale gesättigt sind und deshalb als Bodenkörper auftreten sollten.

#### **Auslaugung mit Q-Lösung**

Auf den nächsten Seiten sind die Ergebnisse dieser Berechnungen wiedergegeben. In Tabelle 5.1 sind die Minerale, die zum hexären System der ozeanischen Salze gehören, zusammengestellt. Aufgenommen wurden die 24 wichtigsten Minerale, deren Affinität mit einer Ausnahme in mindestens einer Kaskade größer als -3 kcal war. Wegen der Fülle der Daten ist die Tabelle in mehrere Teile aufgeteilt. In den Tabellen 5.2 und 5.3 sind die Ergebnisse für Zn- und Cd-haltige Minerale zusammengestellt. Hier wurden sämtliche Minerale aufgenommen, deren Affinität in mindestens einer Kaskade größer als -6 kcal bzw. als -9 kcal war.

Die eingesetzte  $MgCl_2$ -reiche Ausgangslösung ist an Halit, Carnallit, Sylvin und Kainit gesättigt. Da es sich hierbei um eine natürliche Lösung aus dem Schacht Beienrode handelt, enthält sie entsprechend ihrer Entstehung auch geringe Ca-Gehalte und ist damit eine hexäre Lösung. Entsprechend ist sie auch an Polyhalit gesättigt. Im  $Mg-SO_4-K_2$ -Dreieck liegt sie zwischen den Punkten Q und R. Die eingesetzte  $MgCl_2$ -reiche Ausgangslösung wird vereinfachend als Q-Lösung bezeichnet. Mit Affinitätswerten von -0,644 und -0,500 liegen auch die Magnesiumsulfathydrate Kieserit und Hexahydrat in der Ausgangslösung nahe an der Sättigung.

**Tabelle 5.1** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung

Kas- kade	Anhydrit	Antarcticit	Glaserit	Arcant	Bischofit	Blödit	Brucit	Carnallit
Aus*	0,011	-6,523	-4,609	-2,943	-1,432	-2,261	-2,553	-0,251
1-1	-0,257	-7,507	-2,435	-1,916	-2,348	-0,824	-3,581	-1,288
1-2	-0,192	-7,443	-2,371	-1,910	-2,311	-0,699	-3,536	-1,232
1-3	-0,752	-8,162	-2,486	-1,872	-3,224	-1,448	-4,554	-2,468
1-4	-0,253	-7,504	-2,412	-1,930	-2,312	-0,720	-3,538	-1,246
2-1	-0,452	-8,276	-1,059	-1,333	-3,361	-0,012	-4,579	-2,483
2-2	-0,433	-8,255	-1,011	-1,316	-3,316	0,056	-4,530	-2,414
2-3	-0,323	-8,115	-1,001	-1,338	-3,214	0,174	-4,430	-2,277
2-4	-0,296	-8,066	-1,017	-1,352	-3,147	0,204	-4,362	-2,191
3-1	-0,185	-7,893	-0,811	-1,258	-3,692	-0,158	-5,060	-2,742
3-2	-0,021	-7,745	-0,809	-1,252	-3,711	-0,168	-5,074	-2,772
4-1	-0,284	-8,228	-0,322	-1,039	-4,309	-0,149	-5,695	-3,419
4-2	-0,278	-8,202	-0,350	-1,052	-4,283	-0,163	-5,674	-3,388
5	-0,514	-8,640	-0,062	-0,925	-4,439	0,080	-5,764	-3,582
6	-0,610	-8,777	-0,009	-0,899	-4,514	0,084	-5,831	-3,670
7	-0,575	-8,726	-0,029	-0,896	-4,532	0,010	-5,860	-3,687
8	-0,634	-8,811	0,029	-0,858	-4,551	0,022	-5,870	-3,702
9	-0,644	-8,841	0,092	-0,825	-4,531	0,079	-5,840	-3,669
10	-0,542	-8,713	0,080	-0,831	-4,497	0,073	-5,818	-3,619
11	-0,690	-8,859	0,024	-0,858	-4,515	0,034	-5,839	-3,658
12	-0,698	-8,848	-0,047	-0,901	-4,518	0,003	-5,854	-3,676
13	-0,818	-9,082	-0,140	-0,895	-4,825	-0,294	-6,125	-4,111
14	-0,593	-8,764	-0,001	-0,882	-4,507	0,061	-5,836	-3,659
15	-0,619	-8,770	-0,029	-0,897	-4,487	0,046	-5,825	-3,634
16	-0,670	-8,805	-0,038	-0,905	-4,463	0,052	-5,810	-3,601
17	-0,403	-8,557	-0,027	-0,904	-4,484	0,071	-5,827	-3,631
18	-0,622	-8,763	-0,039	-0,910	-4,464	0,067	-5,814	-3,605
1m**	-0,368	-7,644	-2,427	-1,907	-2,539	-0,925	-3,804	-1,547
2m**	-0,375	-8,177	-1,022	-1,335	-3,259	0,106	-4,476	-2,341
3m**	-0,097	-7,813	-0,810	-1,255	-3,702	-0,163	-5,067	-2,757
4m**	-0,281	-8,215	-0,336	-1,046	-4,296	-0,156	-5,684	-3,403

\* Ausgangslösung

\*\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 5.1** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung (Fortsetzung)

Kas- kade	Epsomit	Glaubert	Gips	Halit	Hexa- hydrit	Kainit	Kiesert	Leonit
Aus*	-0,560	-2,280	-0,464	-0,196	-0,510	-0,309	-0,643	-1,907
1-1	-0,113	-1,281	-0,546	-0,198	-0,155	-0,353	-0,749	-0,709
1-2	-0,115	-1,106	-0,493	-0,127	-0,151	-0,312	-0,717	-0,687
1-3	-0,258	-2,011	-0,878	-0,640	-0,381	-1,127	-1,385	-1,054
1-4	-0,112	-1,190	-0,553	-0,140	-0,149	-0,325	-0,719	-0,707
2-1	-0,119	-0,472	-0,617	-0,169	-0,222	-0,788	-1,126	-0,317
2-2	-0,110	-0,409	-0,609	-0,131	-0,209	-0,736	-1,089	-0,278
2-3	-0,109	-0,212	-0,519	-0,043	-0,198	-0,660	-1,027	-0,268
2-4	-0,101	-0,178	-0,502	-0,012	-0,185	-0,611	-0,988	-0,258
3-1	-0,513	0,066	-0,336	0,002	-0,625	-1,140	-1,567	-0,660
3-2	-0,501	0,214	-0,167	-0,021	-0,615	-1,148	-1,567	-0,648
4-1	-0,772	0,286	-0,400	-0,009	-0,901	-1,529	-1,930	-0,752
4-2	-0,772	0,277	-0,395	-0,004	-0,900	-1,520	-1,925	-0,762
5	-0,723	0,236	-0,630	-0,009	-0,851	-1,511	-1,878	-0,587
6	-0,743	0,170	-0,722	-0,020	-0,873	-1,552	-1,910	-0,588
7	-0,756	0,153	-0,681	-0,047	-0,889	-1,576	-1,940	-0,606
8	-0,746	0,097	-0,740	-0,060	-0,880	-1,564	-1,934	-0,560
9	-0,723	0,113	-0,754	-0,050	-0,854	-1,518	-1,897	-0,497
10	-0,726	0,208	-0,656	-0,035	-0,856	-1,500	-1,890	-0,501
11	-0,727	0,031	-0,798	-0,057	-0,860	-1,532	-1,907	-0,537
12	-0,743	0,010	-0,804	-0,057	-0,877	-1,566	-1,928	-0,599
13	-0,763	-0,313	-0,875	-0,290	-0,921	-1,813	-2,097	-0,687
14	-0,728	0,151	-0,704	-0,042	-0,859	-1,536	-1,899	-0,558
15	-0,732	0,112	-0,732	-0,036	-0,863	-1,532	-1,900	-0,575
16	-0,737	0,066	-0,786	-0,020	-0,866	-1,521	-1,894	-0,582
17	-0,739	0,354	-0,819	-0,020	-0,867	-1,532	-1,895	-0,583
18	-0,738	0,127	-0,740	-0,014	-0,866	-1,521	-1,890	-0,586
1m**	-0,143	-1,404	-0,618	-0,276	-0,204	-0,527	-0,896	-0,788
2m**	-0,110	-0,317	-0,561	-0,088	-0,203	-0,698	-1,058	-0,280
3m**	-0,507	0,146	-0,246	-0,009	-0,620	-1,144	-1,567	-0,654
4m**	-0,772	0,281	-0,397	-0,007	-0,900	-1,524	-1,928	-0,757

\* Ausgangslösung

\*\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 5.1** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung (Fortsetzung)

Kaskade	Mirabilit	Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Oxychlorid-Mg	Schönit	Polyhalit	Sylvin	Syngentit	Thenardit
Aus*	-5,680	-5,962	-2,392	-2,203	0,307	-0,218	-1,531	-3,102
1-1	-3,491	-3,512	-4,299	-0,821	0,786	-0,339	-0,679	-1,836
1-2	-3,438	-3,240	-4,219	-0,811	0,949	-0,320	-0,614	-1,726
1-3	-2,907	-4,313	-6,116	-1,003	-0,714	-0,642	-1,048	-2,070
1-4	-3,451	-3,344	-4,223	-0,828	0,804	-0,332	-0,695	-1,748
2-1	-1,867	-1,576	-6,242	-0,305	0,663	-0,521	-0,229	-0,832
2-2	-1,871	-1,478	-6,151	-0,276	0,749	-0,496	-0,199	-0,787
2-3	-1,886	-1,216	-5,958	-0,286	1,000	-0,462	-0,121	-0,701
2-4	-1,932	-1,185	-5,829	-0,286	1,075	-0,442	-0,112	-0,694
3-1	-1,520	-0,752	-7,121	-0,633	0,839	-0,448	0,120	-0,561
3-2	-1,515	-0,615	-7,149	-0,616	1,175	-0,459	0,293	-0,577
4-1	-1,027	-0,177	-8,363	-0,690	0,515	-0,508	0,258	-0,241
4-2	-1,050	-0,205	-8,320	-0,702	0,517	-0,503	0,250	-0,257
5	-0,851	-0,049	-8,533	-0,526	0,219	-0,541	0,141	-0,062
6	-0,803	-0,082	-8,669	-0,523	0,024	-0,555	0,073	-0,032
7	-0,826	-0,145	-8,718	-0,535	0,070	-0,554	0,115	-0,084
8	-0,816	-0,195	-8,743	-0,488	-0,005	-0,549	0,093	-0,080
9	-0,812	-0,158	-8,691	-0,429	0,043	-0,536	0,114	-0,054
10	-0,837	-0,074	-8,641	-0,437	0,246	-0,521	0,208	-0,062
11	-0,839	-0,275	-8,679	-0,468	-0,090	-0,541	0,036	-0,091
12	-0,845	-0,307	-8,703	-0,528	-0,169	-0,556	-0,014	-0,104
13	-0,799	-0,784	-9,238	-0,566	-0,548	-0,685	-0,104	-0,307
14	-0,832	-0,135	-8,673	-0,491	0,086	-0,550	0,170	-0,068
15	-0,851	-0,188	-8,647	-0,510	0,017	-0,545	0,065	-0,080
16	-0,863	-0,232	-8,614	-0,520	-0,088	-0,536	0,005	-0,075
17	-0,842	0,077	-8,650	-0,521	0,446	-0,545	0,273	-0,055
18	-0,859	-0,160	-8,622	-0,526	0,005	-0,539	0,047	-0,062
1m**	-3,308	-3,609	-4,710	-0,860	0,446	-0,406	-0,761	-1,848
2m**	-1,888	-1,362	-6,045	-0,288	0,872	-0,480	-0,165	-0,753
3m**	-1,518	-0,678	-7,135	-0,625	1,018	-0,453	0,212	-0,569
4m**	-1,039	-0,191	-8,342	-0,696	0,516	-0,506	0,254	-0,249

\* Ausgangslösung

\*\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 5.2** Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Zn-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung

Kaskade	Gostart	$K_2ZnCl_4$	$KZnCl_3 \cdot 2H_2O$	$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$	$Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Zinkit	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
1-1	-8,020	-3,099	-3,368	-6,959	-3,031	-7,507	-3,096	-7,830
1-2	-8,093	-3,061	-3,360	-7,020	-2,907	-7,453	-3,117	-7,897
1-3	-7,080	-3,988	-3,789	-6,056	-3,953	-7,047	-3,066	-6,972
1-4	-8,107	-3,109	-3,394	-7,055	-2,954	-7,491	-3,137	-7,912
2-1	-6,580	-3,402	-3,365	-4,998	-2,727	-5,249	-2,710	-6,452
2-2	-6,631	-3,340	-3,336	-5,028	-2,651	-5,241	-2,716	-6,498
2-3	-6,789	-3,266	-3,317	-5,197	-2,500	-5,282	-2,764	-6,646
2-4	-6,840	-3,187	-3,269	-5,257	-2,416	-5,311	-2,751	-6,692
3-1	-6,837	-3,496	-3,516	-5,188	-2,602	-5,257	-3,061	-6,717
3-2	-6,778	-3,503	-3,508	-5,124	-2,625	-5,221	-3,030	-6,659
4-1	-6,590	-3,832	-3,757	-4,739	-2,785	-4,743	-3,208	-6,487
4-2	-6,614	-3,815	-3,747	-4,775	-2,774	-4,781	-3,210	-6,510
5	-6,334	-3,818	-3,711	-4,368	-2,708	-4,306	-3,069	-6,230
6	-6,203	-3,781	-3,657	-4,214	-2,661	-4,152	-2,988	-6,102
7	-6,139	-3,737	-3,607	-4,149	-2,663	-4,148	-2,942	-6,040
8	-6,049	-3,669	-3,542	-4,020	-2,627	-4,054	-2,871	-5,949
9	-5,983	-3,569	-3,461	-3,921	-2,541	-3,958	-2,799	-5,883
10	-5,989	-3,496	-3,407	-3,931	-2,475	-3,967	-2,777	-5,888
11	-5,912	-3,494	-3,378	-3,884	-2,467	-3,926	-2,722	-5,813
12	-5,880	-3,482	-3,350	-3,895	-2,423	-3,909	-2,689	-5,781
13	-5,447	-3,744	-3,434	-3,482	-2,818	-3,754	-2,534	-5,374
14	-5,812	-3,394	-3,272	-3,807	-2,324	-3,799	-2,617	-5,711
15	-5,805	-3,348	-3,233	-3,813	-2,278	-3,802	-2,594	-5,703
16	-5,810	-3,295	-3,193	-3,824	-2,218	-3,796	-2,577	-5,706
17	-5,747	-3,271	-3,159	-3,761	-2,174	-3,713	-2,531	-5,644
18	-5,732	-3,218	-3,115	-3,751	-2,125	-3,703	-2,502	-5,628
1m*	-7,805	-3,298	-3,460	-6,754	-3,193	-7,363	-3,094	-7,635
2m*	-6,709	-3,298	-3,321	-5,118	-2,572	-5,269	-2,735	-6,571
3m*	-6,807	-3,499	-3,512	-5,156	-2,613	-5,239	-3,045	-6,688
4m*	-6,602	-3,824	-3,752	-4,757	-2,780	-4,762	-3,209	-6,499

\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 5.3** Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Cd-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung

Kaskade	$\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KCd}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CdCl}_6$	$\text{Mg}_2\text{CdCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1-1	-5,086	-11,317	-2,135	-9,589	-1,986	-8,580	-4,020	-11,650
1-2	-5,071	-11,334	-2,092	-9,503	-1,879	-8,476	-3,865	-11,554
1-3	-5,200	-10,766	-2,674	-10,518	-3,515	-10,650	-4,977	-11,388
1-4	-5,125	-11,385	-2,159	-9,681	-1,983	-8,536	-3,945	-11,627
2-1	-4,569	-9,843	-1,893	-8,437	-2,350	-10,245	-3,415	-9,214
2-2	-4,570	-9,876	-1,862	-8,396	-2,242	-10,143	-3,341	-9,199
2-3	-4,582	-9,981	-1,824	-8,364	-2,090	-9,926	-3,181	-9,211
2-4	-4,623	-10,077	-1,838	-8,448	-2,038	-9,820	-3,164	-9,296
3-1	-4,759	-10,103	-2,021	-8,960	-2,267	-11,116	-3,259	-9,207
3-2	-4,729	-10,043	-2,006	-8,888	-2,288	-11,129	-3,272	-9,165
4-1	-4,834	-9,835	-2,183	-9,306	-2,628	-12,467	-3,346	-8,631
4-2	-4,843	-9,868	-2,185	-9,326	-2,613	-12,424	-3,347	-8,681
5	-4,660	-9,481	-2,041	-8,816	-2,585	-12,552	-3,172	-8,098
6	-4,429	-9,196	-1,826	-8,142	-2,413	-12,476	-2,963	-7,785
7	-4,320	-9,085	-1,721	-7,825	-2,307	-12,410	-2,907	-7,728
8	-4,185	-8,921	-1,582	-7,416	-2,156	-12,314	-2,796	-7,560
9	-4,053	-8,784	-1,434	-7,001	-1,965	-12,138	-2,645	-7,396
10	-4,005	-8,772	-1,367	-6,834	-1,851	-12,017	-2,569	-7,390
11	-3,928	-8,680	-1,316	-6,634	-1,864	-11,983	-2,535	-7,329
12	-3,900	-8,666	-1,303	-6,568	-1,896	-11,963	-2,506	-7,328
13	-3,770	-8,269	-1,339	-6,394	-2,343	-12,510	-2,829	-7,151
14	-3,756	-8,516	-1,150	-6,121	-1,723	-11,792	-2,333	-7,140
15	-3,732	-8,516	-1,120	-6,042	-1,678	-11,725	-2,298	-7,153
16	-3,706	-8,516	-1,082	-5,947	-1,610	-11,647	-2,241	-7,147
17	-3,645	-8,436	-1,030	-5,774	-1,587	-11,628	-2,179	-7,046
18	-3,632	-8,442	-1,009	-5,725	-1,545	-11,573	-2,155	-7,059
1m*	-5,113	-11,197	-2,258	-9,805	-2,329	-9,039	-4,193	-11,556
2m*	-4,585	-9,944	-1,854	-8,410	-2,179	-10,032	-3,274	-9,229
3m*	-4,744	-10,073	-2,014	-8,924	-2,278	-11,123	-3,266	-9,186
4m*	-4,839	-9,851	-2,184	-9,316	-2,621	-12,446	-3,347	-8,656

\* Mittelwert für die Kaskade

Tabelle 5.4 zeigt schließlich einen Vergleich der Mineralphasen, die röntgenographisch in den Bodenkörpern der einzelnen Kaskaden nachgewiesen wurden, und den rechnerisch mit EQ3 ermittelten gesättigten Mineralen in den Eluaten.

Die Halitsättigung in den Eluaten bleibt über alle Kaskaden erhalten. Der starke Abfall der Mg- und Cl-Konzentrationen während der ersten vier Kaskaden bedingt den schnellen Verlust der Carnallitsättigung (schon in der ersten Kaskade). Dafür erreichen infolge des  $\text{SO}_4$ -Anstieges Magnesiumsulfathydrate nacheinander die Sättigung: Hexahydrat (1. - 2.), Epsomit (1. - 3.), Blödit (2. - letzte). Die Sylvinsättigung bleibt in den ersten drei Kaskaden erhalten. Obwohl durch die Auslaugung des Abfalls der K-Gehalt noch steigt, geht die Sättigung ab der vierten Kaskade verloren. Als neue K-Mineralphase tritt nun Glaserit auf. Die Glaseritsättigung bleibt bis zur letzten Kaskade erhalten. Die Hauptkomponente des Abfalls, Thenardit, erreicht ebenfalls in der vierten Kaskade die Sättigung. Auch die Thenarditsättigung bleibt in weiteren Verlauf erhalten. Der leichte Anstieg der Ca-Gehalte während der ersten drei Kaskaden führt bereits in der zweiten Kaskade zur Sättigung des Natriumcalciumsulfates Glauberit.

Die Sättigungsverhältnisse, die sich aus der Darstellung der Eluate in dem Mg- $\text{SO}_4$ -K<sub>2</sub>-Dreieck bereits abzeichneten, haben sich durch die EQ3-Rechnungen somit in allen Einzelheiten bestätigt. Betrachtet man nur die Hauptelemente der ozeanischen Salze, kann die entstehende Lösung tatsächlich als quinäre S-Lösung bzw. als hexäre IP12-Lösung angesprochen werden. Die in den Bodenkörpern röntgenographisch nachgewiesenen Bodenkörper Halit, Hexahydrat, Blödit und Thenardit bestätigen diese Ergebnisse. Die etwas unsichere (nur auf den beiden Hauptpeaks beruhende) Identifizierung des Glaserits und der röntgenographisch nicht nachweisbare Glauberit schmälern diese positive Einschätzung nicht. Hier hat nur die röntgenographische Bestimmungsmethode infolge der niedrigen Gehalte ihre Grenze erreicht.

Zink- und cadmiumhaltige Minerale erreichen im Laufe des Versuches keine Sättigung. Auch dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Beobachtungen des unbremsten Zn- und Cd-Anstiegs überein.

**Tabelle 5.4** Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den nach der Auslaugung mit Q-Lösung zurückgebliebenen Feststoffen und durch EQ3-Rechnungen ermittelte Sättigungen in den Eluaten

Kaskaden-Nr.	Röntgenographisch nachgewiesene Minerale in den Feststoffen	Nach EQ3-Rechnungen gesättigte Minerale in den Eluaten
1	Halit, Hexahydrit	Halit, Hexahydrit, Epsomit, Polyhalit, Sylvin,
2	Halit, Hexahydrit	Halit, Hexahydrit, Epsomit, Blödit, Sylvin, Glauberit, Schönit,
3	Halit, Hexahydrit	Halit, Epsomit, Blödit, Sylvin, Glauberit, Syngenit,
4	Halit, Hexahydrit	Halit, Blödit, Thenardit, Syngenit, Glauberit, Glaserit
5	Halit, Blödit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
6	Halit, Blödit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
7	Halit, Blödit, Thenardit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
8	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit, Schönit,
9	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Syngenit, Polyhalit, Schönit,
10	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit, Schönit,
11	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glaserit, Syngenit, Polyhalit, Schönit,
12	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
13	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit,
14	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
15	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
16	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
17	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,
18	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit	Halit, Blödit, Glauberit, Glaserit, Thenardit, Syngenit, Polyhalit,

## Auslaugung mit NaCl-Lösung

Auf den nächsten Seiten sind die mit EQ3 berechneten Sättigungsaffinitäten der Minerale für die verschiedenen Eluate in den verschiedenen Kaskaden aufgeführt. In Tabelle 5.5 sind die 24 zum hexären System der ozeanischen Salze gehörenden Minerale mit der höchsten Affinität zusammengestellt. In den Tabellen 5.6 und 5.7 sind die Ergebnisse für die wichtigsten Zn- bzw. Cd-haltigen Minerale zusammengestellt.

Die Berechnungen der Affinitäten der Bodenkörper in den Eluaten spiegeln auch in diesem Fall die im Mg-SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>-Dreieck beobachtete Entwicklung wieder. Die Ausgangslösung war gemäß ihrer Herkunft an Halit, Anhydrit und Gips gesättigt. Dies wird auch durch die EQ3-Berechnungen der Affinitäten bestätigt. Bereits nach der ersten Kaskade war die Lösung an Thenardit und Glauberit gesättigt. Mit dem Anstieg der Kaliumgehalte in den ersten vier Kaskaden steigen die Affinitätswerte aller kaliumhaltiger Minerale. Im Bodenkörper wurde röntgenographisch bereits in der ersten Kaskade Palmierit nachgewiesen werden. Da für Blei noch keine abgesicherte Datenbasis zur Verfügung steht, konnte die Pb-Entwicklung nicht modelliert werden. Erste, noch unbefriedigende Versuche zur Modellierung von Blei in hochsalinaren Lösungen wurden von Hagemann /HAG 95/ unternommen. Aus den Rechnungen folgt, daß in den Lösungen Sättigung an Syngenit (CaK<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) in der dritten und an Glaserit (NaK<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) in der vierten Kaskade erreicht wird.

Die beobachtete Entwicklung in den Eluaten ist wie folgt zu erklären: Die Ausgangslösung war gemäß ihrer Entstehung an Halit, Anhydrit und Gips gesättigt. Mit der Zugabe des Abfalls IfT96 stiegen die Natrium- und Sulfat-Gehalte stark an. Bereits nach der ersten Kaskade war die Lösung an Thenardit und Glauberit gesättigt. Gleichzeitig wurden die Minerale Halit und Anhydrit übersättigt und fielen aus. Dies bewirkte die Konzentrationsabnahmen von Chlorid und Calcium. Die schnelle Konzentrationszunahme von Kalium endete in der vierten Kaskade mit dem Erreichen der Glaserit-sättigung. Röntgenographisch wurde aber nicht wie erwartet Glaserit, sondern Schönit nachgewiesen. Der langsame Magnesiumanstieg führt schon relativ früh zur Blödit-sättigung (nach der fünften Kaskade, Affinität -0,5). Mit einer Blöditausfällung kann jedoch erst bei ab einer Affinität von 0,000, d.h. bei etwas höheren Magnesiumgehalten gerechnet werden, wenn die Lösung praktisch im Punkt S zu liegen kommt. Entsprechend wurde Blödit röntgenographisch auch noch nicht nachgewiesen. Im weiteren Verlauf ändern sich die Konzentrationen der Hauptelemente nur langsam und nähern sich dem Punkt S. Die geochemische Modellierung führt auch hier zu einem Verständnis der Prozesse, die in den einzelnen Kaskaden ablaufen.

**Tabelle 5.5** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit NaCl-Lösung

Kaskade	Anhydrit	Antarcticit	Glaserit	Arcanit	Bischofit	Blödit	Brucit	Carnallit
Aus*	-0,311	-5,682	-7,712	-5,161	-5,197	-5,883	-6,822	-5,187
1-1	-0,470	-8,490	-1,615	-1,981	-5,381	-0,816	-6,823	-5,066
1-2	-0,504	-8,511	-1,712	-2,046	-5,372	-0,821	-6,817	-5,081
1-3	-0,498	-8,484	-1,705	-2,040	-5,370	-0,850	-6,822	-5,063
1-4	-0,462	-8,444	-1,714	-2,050	-5,350	-0,827	-6,802	-5,041
2-1	-0,568	-8,608	-1,015	-1,570	-5,389	-0,837	-6,834	-4,879
2-2	-0,534	-8,610	-0,912	-1,506	-5,403	-0,798	-6,837	-4,882
2-3	-0,530	-8,549	-1,024	-1,583	-5,334	-0,794	-6,784	-4,811
2-4	-0,608	-8,673	-1,104	-1,606	-5,499	-0,958	-6,938	-5,045
3-1	-0,633	-8,715	-0,555	-1,248	-5,426	-0,867	-6,868	-4,785
3-2	-0,595	-8,697	-0,552	-1,240	-5,472	-0,899	-6,908	-4,846
4-1	-0,602	-8,763	-0,106	-0,953	-5,429	-0,779	-6,851	-4,678
4-2	-0,566	-8,696	-0,128	-0,975	-5,380	-0,755	-6,812	-4,614
5	-0,733	-8,887	-0,131	-0,956	-5,441	-0,830	-6,869	-4,696
6	-0,650	-8,803	-0,095	-0,969	-5,277	-0,597	-6,702	-4,507
7	-0,633	-8,818	0,062	-0,875	-5,233	-0,499	-6,647	-4,424
8	-0,682	-8,886	-0,149	-0,981	-5,337	-0,643	-6,748	-4,623
9	-0,717	-8,963	-0,038	-0,901	-5,346	-0,622	-6,745	-4,621
10	-0,659	-8,871	-0,128	-0,980	-5,237	-0,514	-6,646	-4,515
11	-0,621	-8,860	-0,036	-0,908	-5,237	-0,511	-6,638	-4,499
12	-0,845	-9,099	-0,148	-0,974	-5,256	-0,524	-6,651	-4,569
13	-0,662	-8,926	-0,006	-0,902	-5,171	-0,391	-6,562	-4,432
14	-0,703	-8,972	-0,039	-0,929	-5,130	-0,335	-6,519	-4,403
15	-0,727	-9,027	-0,115	-0,931	-5,279	-0,545	-6,661	-4,610
1m**	-0,484	-8,482	-1,687	-2,029	-5,368	-0,829	-6,816	-5,063
2m**	-0,560	-8,610	-1,014	-1,566	-5,406	-0,847	-6,848	-4,904
3m**	-0,614	-8,706	-0,554	-1,244	-5,449	-0,883	-6,888	-4,816
4m**	-0,584	-8,730	-0,117	-0,964	-5,405	-0,767	-6,832	-4,646

\* Ausgangslösung

\*\* Mittelwert der Kaskade

**Tabelle 5.5** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit NaCl-Lösung (Fortsetzung)

Kaskade	Epsomit	Glaubert	Gips	Halit	Hexahydrat	Kainit	Kieserit	Leonit
Aus*	-3,988	-2,153	-0,357	-0,034	4,152	-5,765	-5,356	-8,195
1-1	-1,614	0,343	-0,541	0,008	-1,765	-3,034	-2,904	-2,602
1-2	-1,622	0,309	-0,577	0,017	-1,773	-3,064	-2,909	-2,674
1-3	-1,648	0,309	-0,573	0,027	-1,797	-3,070	-2,929	-2,690
1-4	-1,642	0,358	-0,539	0,040	-1,790	-3,057	-2,914	-2,690
2-1	-1,599	0,209	-0,639	-0,020	-1,750	-2,826	-2,892	-2,177
2-2	-1,572	0,258	-0,603	-0,033	-1,724	-2,790	-2,869	-2,088
2-3	-1,590	0,270	-0,608	0,012	-1,737	-2,789	-2,861	-2,170
2-4	-1,627	0,100	-0,663	-0,092	-1,786	-2,942	-2,969	-2,266
3-1	-1,574	0,098	-0,698	-0,073	-1,728	-2,681	-2,884	-1,838
3-2	-1,579	0,118	-0,654	-0,101	-1,736	-2,713	-2,907	-1,845
4-1	-1,503	0,143	-0,669	-0,103	-1,656	-2,498	-2,809	-1,471
4-2	-1,510	0,199	-0,640	-0,067	-1,659	-2,475	-2,794	-1,488
5	-1,503	-0,030	-0,794	-0,129	-1,659	-2,514	-2,825	-1,481
6	-1,416	0,167	-0,733	-0,039	-1,562	-2,359	-2,674	-1,376
7	-1,358	0,215	-0,721	-0,032	-1,500	-2,250	-2,599	-1,215
8	-1,363	0,062	-0,747	-0,128	-1,517	-2,398	-2,673	-1,361
9	-1,316	0,007	-0,778	-0,165	-1,472	-2,347	-2,639	-1,240
10	-1,287	0,125	-0,733	-0,099	-1,436	-2,294	-2,570	-1,270
11	-1,243	0,128	-0,691	-0,136	-1,395	-2,244	-2,540	-1,161
12	-1,222	-0,119	-0,907	-0,167	-1,377	-2,288	-2,540	-1,217
13	-1,174	0,129	-0,738	-0,118	-1,323	-2,162	-2,452	-1,076
14	-1,139	0,104	-0,781	-0,108	-1,286	-2,132	-2,408	-1,064
15	-1,162	-0,066	-0,778	-0,238	-1,322	-2,267	-2,512	-1,130
1m**	-1,632	0,330	-0,558	0,023	-1,781	-3,056	-2,914	-2,664
2m**	-1,597	0,209	-0,628	-0,033	-1,749	-2,837	-2,898	-2,175
3m**	-1,577	0,108	-0,676	-0,087	-1,732	-2,697	-2,896	-1,842
4m**	-1,507	0,171	-0,655	-0,085	-1,658	-2,487	-2,802	-1,480

\* Ausgangslösung

\*\* Mittelwert der Kaskade

**Tabelle 5.5** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit NaCl-Lösung (Fortsetzung)

Kaskade	Mirabilit	Na <sub>2</sub> H (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> Ca (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Schönit	Polyhalit	Sylvin	Syngenit	Thenardit
Aus*	-3,090	-14,566	-4,960	-8,063	-7,053	-1,388	-3,857	-2,654
1-1	-0,565	-9,364	0,165	-2,496	-1,751	-1,084	-0,848	0,001
1-2	-0,569	-9,368	0,131	-2,569	-1,891	-1,108	-0,949	0,002
1-3	-0,585	-9,385	0,123	-2,587	-1,894	-1,091	-0,937	-0,004
1-4	-0,586	-9,369	0,183	-2,590	-1,818	-1,090	-0,912	0,009
2-1	-0,595	-9,404	-0,002	-2,070	-1,524	-0,889	-0,535	-0,034
2-2	-0,574	-9,369	0,062	-1,980	-1,368	-0,877	-0,436	-0,020
2-3	-0,608	-9,382	0,074	-2,070	-1,434	-0,875	-0,514	-0,012
2-4	-0,582	-9,490	-0,164	-2,143	-1,710	-0,944	-0,604	-0,103
3-1	-0,614	-9,452	-0,155	-1,726	-1,321	-0,757	-0,275	-0,081
3-2	-0,602	-9,468	-0,146	-1,726	-1,257	-0,773	-0,226	-0,099
4-1	-0,605	-9,401	-0,096	-1,359	-0,891	-0,648	0,049	-0,066
4-2	-0,621	-9,385	-0,027	-1,384	-0,829	-0,632	0,061	-0,046
5	-0,622	-9,463	-0,308	-1,365	-1,168	-0,653	-0,081	-0,109
6	-0,614	-9,304	-0,016	-1,281	-0,876	-0,627	-0,023	0,006
7	-0,611	-9,250	0,057	-1,125	-0,674	-0,589	0,087	0,036
8	-0,601	-9,387	-0,178	-1,248	-0,941	-0,685	-0,057	-0,068
9	-0,598	-9,400	-0,249	-1,123	-0,895	-0,673	-0,010	-0,088
10	-0,605	-9,329	-0,084	-1,166	-0,796	-0,675	-0,038	-0,028
11	-0,616	-9,368	-0,110	-1,053	-0,617	-0,660	0,074	-0,062
12	-0,605	-9,369	-0,375	-1,101	-1,126	-0,711	-0,212	-0,086
13	-0,608	-9,302	-0,075	-0,974	-0,606	-0,660	0,037	-0,021
14	-0,606	-9,278	-0,086	-0,965	-0,672	-0,671	-0,033	-0,005
15	-0,614	-9,471	-0,374	-1,004	-0,814	-0,729	-0,046	-0,150
1m**	-0,576	-9,372	0,151	-2,561	-1,839	-1,093	-0,912	0,002
2m**	-0,590	-9,411	-0,008	-2,066	-1,509	-0,896	-0,522	-0,042
3m**	-0,608	-9,460	-0,151	-1,726	-1,289	-0,765	-0,251	-0,090
4m**	-0,613	-9,393	-0,062	-1,372	-0,860	-0,640	0,055	-0,056

\* Ausgangslösung

\*\* Mittelwert der Kaskade

**Tabelle 5.6** Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Zn-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung

Kaskade	Gosartit	$K_2ZnCl_4$	$KZnCl_3 \cdot 2H_2O$	$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$	$Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Zinkit	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
1-1	-7,082	-5,837	-5,143	-6,195	-3,540	-5,059	-4,007	-7,001
1-2	-7,122	-5,905	-5,187	-6,300	-3,544	-5,097	-4,033	-7,041
1-3	-7,167	-5,884	-5,185	-6,338	-3,538	-5,145	-4,057	-7,085
1-4	-7,177	-5,868	-5,173	-6,356	-3,503	-5,138	-4,051	-7,093
2-1	-6,683	-5,074	-4,573	-5,385	-3,222	-4,697	-3,635	-6,602
2-2	-6,619	-5,032	-4,542	-5,258	-3,228	-4,621	-3,603	-6,540
2-3	-6,740	-5,037	-4,557	-5,452	-3,160	-4,720	-3,648	-6,656
2-4	-6,567	-5,200	-4,627	-5,314	-3,355	-4,674	-3,604	-6,494
3-1	-6,405	-4,612	-4,237	-4,788	-3,120	-4,474	-3,418	-6,327
3-2	-6,348	-4,644	-4,248	-4,727	-3,169	-4,444	-3,400	-6,274
4-1	-6,170	-4,228	-3,964	-4,258	-3,018	-4,222	-3,238	-6,092
4-2	-6,250	-4,201	-3,959	-4,356	-2,960	-4,272	-3,268	-6,168
5	-6,042	-4,138	-3,863	-4,135	-2,961	-4,145	-3,130	-5,966
6	-6,044	-3,948	-3,721	-4,140	-2,674	-4,000	-3,041	-5,958
7	-5,947	-3,772	-3,589	-3,946	-2,571	-3,865	-2,946	-5,858
8	-5,727	-3,912	-3,609	-3,844	-2,674	-3,784	-2,833	-5,650
9	-5,584	-3,814	-3,520	-3,623	-2,670	-3,667	-2,736	-5,509
10	-5,640	-3,756	-3,472	-3,751	-2,493	-3,643	-2,715	-5,558
11	-5,515	-3,657	-3,384	-3,557	-2,493	-3,559	-2,629	-5,436
12	-5,407	-3,712	-3,381	-3,518	-2,496	-3,485	-2,558	-5,330
13	-5,426	-3,549	-3,283	-3,457	-2,360	-3,419	-2,528	-5,343
14	-5,387	-3,520	-3,245	-3,445	-2,292	-3,360	-2,481	-5,303
15	-5,185	-3,642	-3,282	-3,258	-2,515	-3,344	-2,411	-5,114
1m*	-7,137	-5,874	-5,172	-6,297	-3,531	-5,110	-4,037	-7,055
2m*	-6,652	-5,086	-4,575	-5,352	-3,241	-4,678	-3,623	-6,573
3m*	-6,377	-4,628	-4,243	-4,758	-3,145	-4,459	-3,409	-6,301
4m*	-6,210	-4,215	-3,962	-4,307	-2,989	-4,247	-3,253	-6,130

\* Mittelwert für die Kaskade

**Tabelle 5.7** Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Cd-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit NaCl-Lösung

Kaskade	$\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{CdCl}_{10}$	$\text{MgCd}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1-1	-5,220	-10,008	-3,177	-11,117	-5,370	-13,278	-3,687	-8,578
1-2	-5,210	-10,015	-3,190	-11,107	-5,455	-13,249	-3,659	-8,583
1-3	-5,234	-10,066	-3,197	-11,162	-5,412	-13,297	-3,664	-8,640
1-4	-5,269	-10,114	-3,228	-11,259	-5,437	-13,348	-3,673	-8,674
2-1	-4,778	-9,544	-2,541	-9,596	-4,150	-12,400	-3,301	-8,149
2-2	-4,761	-9,486	-2,513	-9,536	-4,088	-12,380	-3,310	-8,077
2-3	-4,794	-9,602	-2,537	-9,618	-4,101	-12,381	-3,255	-8,182
2-4	-4,794	-9,485	-2,625	-9,730	-4,409	-12,536	-3,457	-8,164
3-1	-4,551	-9,258	-2,187	-8,795	-3,405	-11,982	-3,180	-7,911
3-2	-4,541	-9,209	-2,196	-8,789	-3,463	-12,004	-3,223	-7,882
4-1	-4,336	-8,968	-1,861	-8,038	-2,750	-11,555	-3,025	-7,606
4-2	-4,362	-9,046	-1,866	-8,088	-2,705	-11,562	-2,981	-7,662
5	-4,176	-8,798	-1,710	-7,572	-2,618	-11,244	-2,915	-7,481
6	-4,064	-8,753	-1,556	-7,171	-2,375	-10,867	-2,628	-7,314
7	-3,928	-8,602	-1,378	-6,718	-2,079	-10,555	-2,481	-7,130
8	-3,844	-8,428	-1,407	-6,600	-2,408	-10,477	-2,581	-7,069
9	-3,743	-8,272	-1,297	-6,293	-2,263	-10,283	-2,554	-6,933
10	-3,670	-8,273	-1,217	-6,053	-2,185	-10,035	-2,351	-6,871
11	-3,598	-8,160	-1,133	-5,830	-2,056	-9,888	-2,353	-6,793
12	-3,507	-8,032	-1,098	-5,620	-2,179	-9,721	-2,321	-6,691
13	-3,446	-8,003	-0,976	-5,362	-1,895	-9,521	-2,167	-6,593
14	-3,368	-7,930	-0,907	-5,136	-1,859	-9,327	-2,070	-6,502
15	-3,350	-7,796	-0,967	-5,186	-2,106	-9,425	-2,303	-6,523
1m*	-5,233	-10,051	-3,198	-11,161	-5,419	-13,293	-3,671	-8,619
2m*	-4,782	-9,529	-2,554	-9,620	-4,187	-12,424	-3,331	-8,143
3m*	-4,546	-9,234	-2,192	-8,792	-3,434	-11,993	-3,202	-7,897
4m*	-4,349	-9,007	-1,8864	-8,063	-2,728	-11,559	-3,003	-7,634

\* Mittelwert für die Kaskade

### 5.1.2 Abfall und Modellabfall

Bei der Festlegung der Abfallzusammensetzung, die als Ausgangsparameter in der Eingabedatei eines EQ6-Reaktionslaufs definiert wird, kann nicht einfach von den analytisch bestimmten Elementkonzentrationen ausgegangen werden. Gewisse Elementanteile werden in schwerlöslicher Matrix zurückgehalten und gehen nicht oder nur zum Teil in Lösung. Für die Berechnung eines Reaktionspfades sind nur die tatsächlich reaktionsfähigen Elementanteile von Bedeutung. Man muß also einen Modellabfall definieren, der nur die auslaugbaren und damit reaktionsfähigen Bestandteile enthält. Dafür wurden die Auslaugbarkeiten der Elemente aus den Kaskadenauslaugversuchen herangezogen. Sie lassen sich aber nur dann als höchstmögliche Auslaugbarkeit ansprechen, wenn man die Bildung von sekundären Mineralen mit diesen Elementen ausschließen kann.

Die Zusammensetzung des Modellabfalls (Tabelle 5.8) wurde aus dem Produkt der Elementkonzentration im Abfall und der relativen Auslaugbarkeit<sup>1</sup> berechnet. Die Auslaugbarkeiten für die Hauptelemente Na, K, Ca, Mg und S im Abfall konnten aus der Anreicherung in den Eluaten nicht direkt bestimmt werden, da diese Elemente nicht nur in Lösung gehen, sondern in neugebildeten Mineralen auch z.T. gleich wieder ausfallen. Für diese Elemente wurde vollständige Auslaugbarkeit angenommen.

**Tabelle 5.8** Zusammensetzung des Abfalls IfT 96 im Vergleich zu den Zusammensetzungen der Modellabfälle für die geochemische Modellierung (alle Angaben in mol/kg Abfall)

	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cd	Cl	SO <sub>4</sub>
Rauchgasreinigungsrückstand IfT 96	10,917	0,565	0,126	0,071	0,051	0,000925	0,0	6,019
Modellabfall IfT 96 (Auslaug. mit NaCl-Lsg.)	10,917	0,565	0,126	0,071	0,017	0,000827	0,0	5,949
Modellabfall IfT 96 (Auslaug. mit Q-Lsg.)	10,917	0,565	0,126	0,071	0,012	0,000206	0,0	5,949

<sup>1</sup> relative Auslaugbarkeit: Verhältnis der Stoffmenge, die in Lösung gegangen ist, zur Stoffmenge, die im eingesetzten Abfall vorhanden war. In die Berechnung gehen die Konzentration im Abfall, die eingesetzte Abfallmasse, die eingesetzte Lösungsmasse, die erhaltene Eluatmasse, die Konzentration in der Ausgangslösung und im Eluat, die Dichte des Eluats und der Flüssigkeitsverlust ein.

Für die besonders interessierenden Metalle Zn und Cd wurden aus der Anreicherung in den Eluaten relative Auslaugraten für jede Kaskade bestimmt. Für die Berechnung der auslaugbaren Konzentrationen, die im Modellabfall einzusetzen waren, wurden Mittelwerte berechnet. Diese betragen für die Auslaugung mit Q-Lösung für Zn 0,24 und für Cd 0,22 (entsprechend einer Auslaugbarkeit von 24% und 22%, Tabelle 5.9). In der NaCl-Lösung sind die Auslaugbarkeiten mit 33% für Zink und 54% für Cd höher.

Alle wichtigen Kationen des Abfalls IfT96 sind an das Anion Sulfat gebunden. Der Modellabfall enthält zum Ladungsausgleich 1% weniger S als der tatsächliche Abfall IfT96 (Tabelle 5.8).

### **Definition des Modellabfalls in der EQ6-Eingabedatei**

Die Festlegung eines Modellabfalls für die EQ6-Eingabedatei wäre einfach, wenn alle Phasen des Abfalls in Menge und Zusammensetzung genau bekannt wären. Röntgenographisch wurden die Mineralphasen Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Thenardit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Form V), Natriumsulfat (Form III), Nosean ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ ), Palmierit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ ) und Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) festgestellt. Glasige Bestandteile, die einen Großteil des Abfalls bilden, können röntgenographisch nicht erfaßt werden.

Wichtigstes Anion im Abfall ist mit 92,3% (aller Anionen) Sulfat. Weitere Anionen sind Silikat (7,3%) und Borat (0,4%), die sich zur Zeit im Gegensatz zu Sulfat noch nicht modellieren lassen. Es war daher naheliegend, den Modellabfall als Gemenge einfacher Sulfate festzulegen und zwar entsprechend der Konzentration der auslaugbaren Kationen (Tabelle 5.8).

Von den im Modellabfall definierten Mineralphasen Thenardit, Arcanit, Anhydrit, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Cadmiumsulfat treten nur Thenardit und Anhydrit im Abfall tatsächlich auf. Die andern Phasen wurden nicht nachgewiesen. Sie können, müssen aber nicht in dieser Form im Abfall vorhanden sein. Im Modellabfall stellen sie einen Vorrat dar, den EQ6 benutzt, um die entsprechenden Elemente in Lösung zu bringen.

In der Eingabedatei müssen die relativen Auflösungsgeschwindigkeiten jeder Mineralphase festgelegt werden. Diese können in der Eingabedatei entweder über die Parameter *sk* oder *ri* festgelegt werden. Mit dem Faktor *sk* werden die Mengenverhältnisse in Gew-%·10 für jede aufzulösenden Mineralphase festgelegt. Mit *ri* werden die

Anteile jeder Phase in mol Elementmenge angegeben, die bei einem  $z_1 = 1$  ( $z_1$  = Reaktionslaufzahl, Reaktionsfortschritt) in einem kg H<sub>2</sub>O der Ausgangslösung in Lösung gehen. Die jeweiligen Beträge für die  $r_i$  werden so gewählt, daß sie gerade den Stoffmengen der zugehörigen Sulfate im Modellabfall entsprechen (s. Tabelle 5.9). Das Ergebnis der Modellierung ist das gleiche, unabhängig davon, ob mit dem Faktor **sk** oder **ri** gerechnet wird. Beide stellen Geschwindigkeitsraten der Mineralauflösung dar. Die Summe aller **sk**-Werte beträgt 1000 (entsprechend Gew-%·10). Ein **sk**-Wert für Thenardit von 909,7 besagt, daß beim Schritt  $z_1 = 1$  in einem kg Wasser der Ausgangslösung ein kg Abfall und entsprechend der prozentualen Zusammensetzung 90,97% Thenardit gelöst wird. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn anstatt des **sk**-Wertes für Thenardit der **ri**-Wert von 5,458 eingesetzt wird. Dieser Wert besagt, daß beim Schritt  $z_1 = 1$  entsprechend der Formel des Thenardits 2·5,458 mol Na und 5,458 mol SO<sub>4</sub> in Lösung gehen. Diese Mengen wiederum entsprechen 90,97% Thenardit im Abfall.

**Tabelle 5.9** Daten für die Ermittlung des Modellabfalls IFT96, seiner fiktiven mineralogischen Zusammensetzung und Eingabeparameter für die geochemische Modellierung der Auslaugung mit Q-Lösung

Konzentration im Abfall IFT96 (mg/kg)	Auslaugbarkeit (%)	Mineralphasen im Modellabfall	Menge im Modellabfall (Gew-%)	<b>sk</b> in der EQ6-Eingabedatei	<b>ri</b> in der EQ6-Eingabedatei
Na 251000	100	Thenardit	90,97	909,7	5,458
K 22100	100	Arcanit	5,78	57,8	0,282
Ca 5050	100	Anhydrit	2,01	20,1	0,126
Mg 1720	100	MgSO <sub>4</sub>	1,00	10,0	0,071
Zn 3370	24,19	ZnSO <sub>4</sub>	0,97	9,7	0,012
Cd 104	22,32	CdSO <sub>4</sub>	0,02	0,2	0,0002

Die Reaktionslaufzahl  $z_1$  ist also mit einem bestimmten Gesteins/Lösungs-Verhältnis verbunden. Ein solches läßt sich auch beim Kaskadenauslaugversuch bestimmen, wodurch eine Beziehung zwischen experimentellen und modelliertem Reaktionsfortschritt erreicht ist. In Tabelle 5.10 ist dargestellt, wie Kaskadenzahl und Reaktionslaufzahl miteinander zusammenhängen.

**Tabelle 5.10** Zusammenhang zwischen dem mit EQ6 berechnetem Reaktionsfortschritt und der Kaskadenzahl beim Auslaugversuch

Auslaugung von IfT96	Experimentelles Abfall/Lösungs-Verhältnis [kg/kg]	$z_i = 1$ entspricht Abfall/Wasser-Massenverhältnis von	$z_i = 1$ entspricht Abfall/Lösungs-Massenverhältnis von	$z_i = 1$ entspricht einer Kaskadenzahl von
mit NaCl-Lsg.	0,446±0,013	1	0,735	1,65
mit Q-Lösung	0,198±0,003	1	0,689	3,53

### 5.1.3 Modellierung der Auflösung des Modellabfalls IfT96 mit Q-Lösung

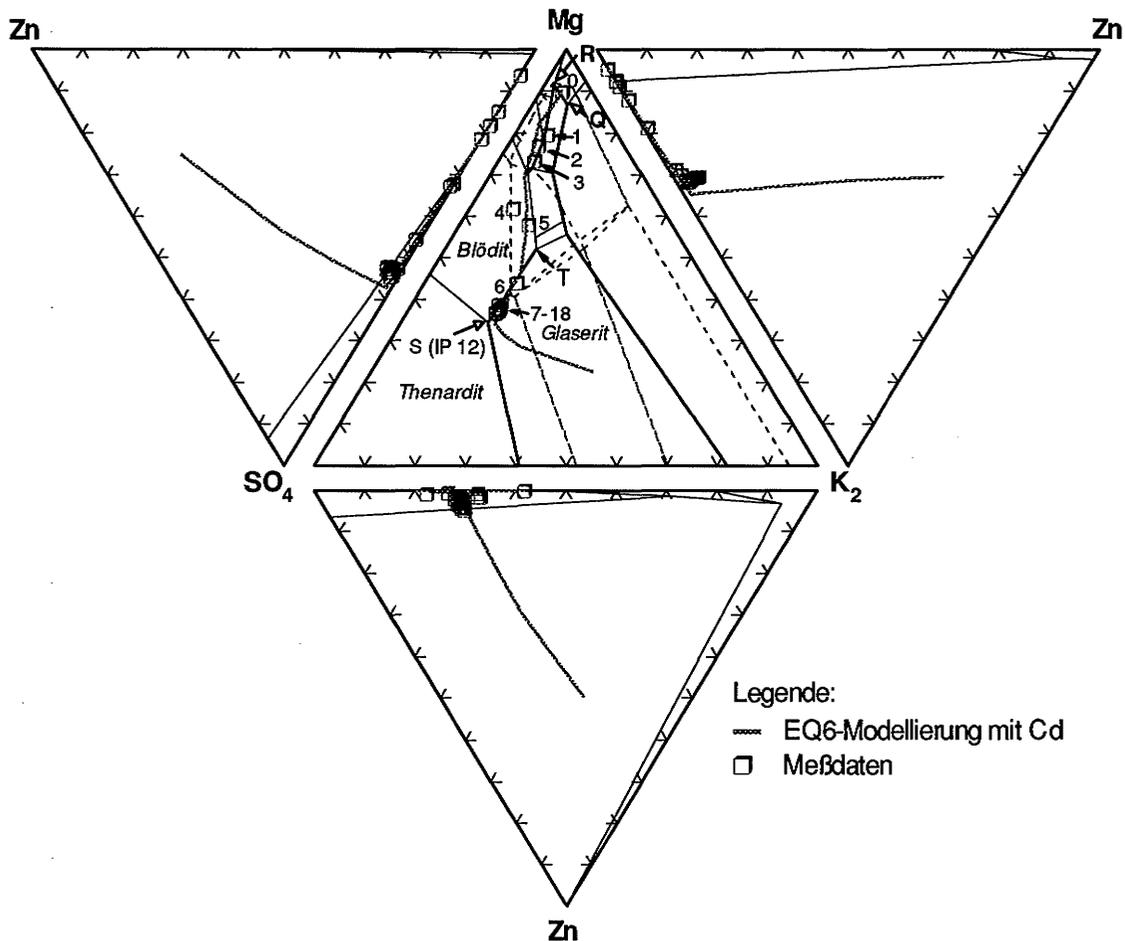
Zur Modellierung der Auslaugung des Modellabfalls IfT96 mit Q-Lösung wurden die sulfathaltigen Minerale Thenardit, Arcanit, Magnesiumsulfat, Anhydrit, Zinksulfat und Cadmiumsulfat in die EQ6-Eingabedatei aufgenommen (Tabelle 5.11).

**Tabelle 5.11** Eingabewerte für die geochemische Modellierung der Auflösung des Abfalls IfT 96 mit Q-Lösung und Vergleich der experimentell und rechnerisch gebildeten Minerale

Aufgelöste Sulfate, angenommene relative Auslaugbarkeit $\eta^1$ und relative Auflösungsgeschwindigkeiten $ri$	Gebildete Minerale (in der Reihenfolge des Auftretens)
Abfall IfT 96, experimentelle Auslaugung	Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit (unsicher)
Thenardit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ( $\eta = 1$ , $ri = 5,45$ ) Arcanit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ( $\eta = 1$ , $ri = 0,28$ ) Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) ( $\eta = 1$ , $ri = 0,071$ ) Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) ( $\eta = 1$ , $ri = 0,12$ ) Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) ( $\eta = 0,2419$ , $ri = 0,012$ ) Cadmiumsulfat ( $\text{CdSO}_4$ ) ( $\eta = 0,2232$ , $ri = 0,0002$ )	Polyhalit, Halit, Epsomit, Blödit, Glaserit, Glauberit

<sup>1</sup>  $\eta$ ; relative Auslaugbarkeit

Die Ergebnisse der Modellrechnungen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen sind in den Bildern 5.1 bis 5.4 dargestellt. Die Modellierung zeichnet den Konzentrationsverlauf aller berücksichtigten Elemente und die Sättigungsverhältnisse in den Lösungen gut nach.

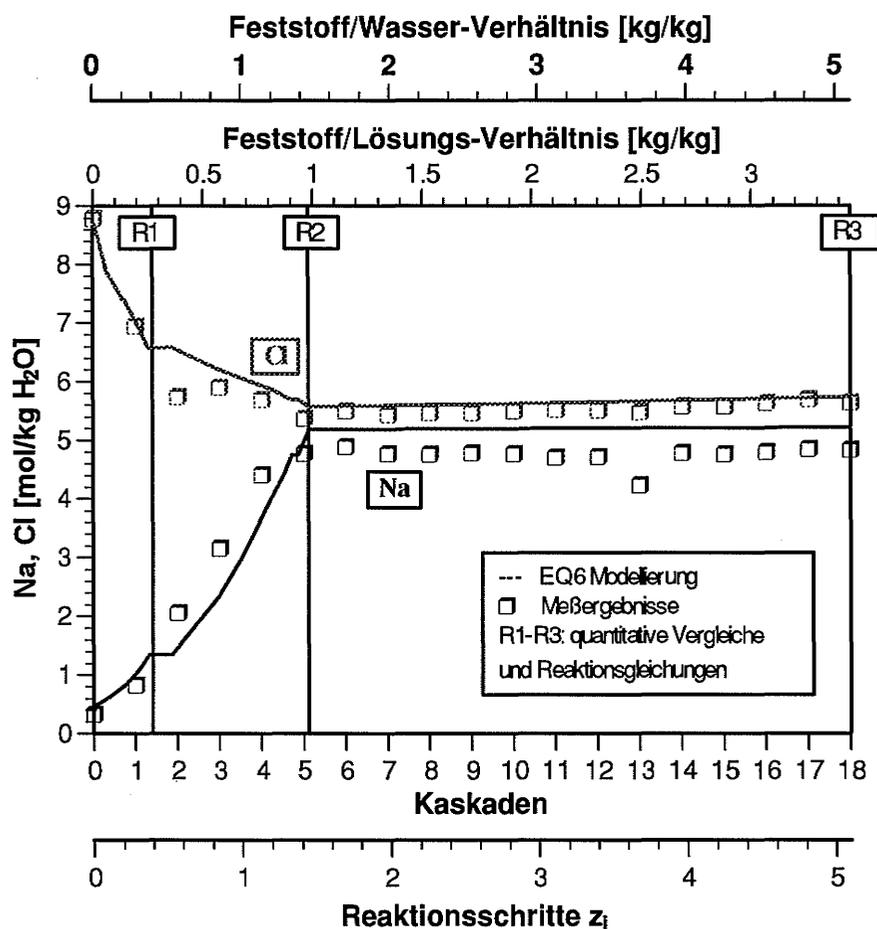


**Bild 5.1** Experimentelle und berechnete Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q-Lösung. - Darstellung der Lösungszusammensetzungen in der aufgeklappten Tetraederdarstellung des Systems (Na)-K-Mg-Zn-(Cl)-SO<sub>4</sub>.

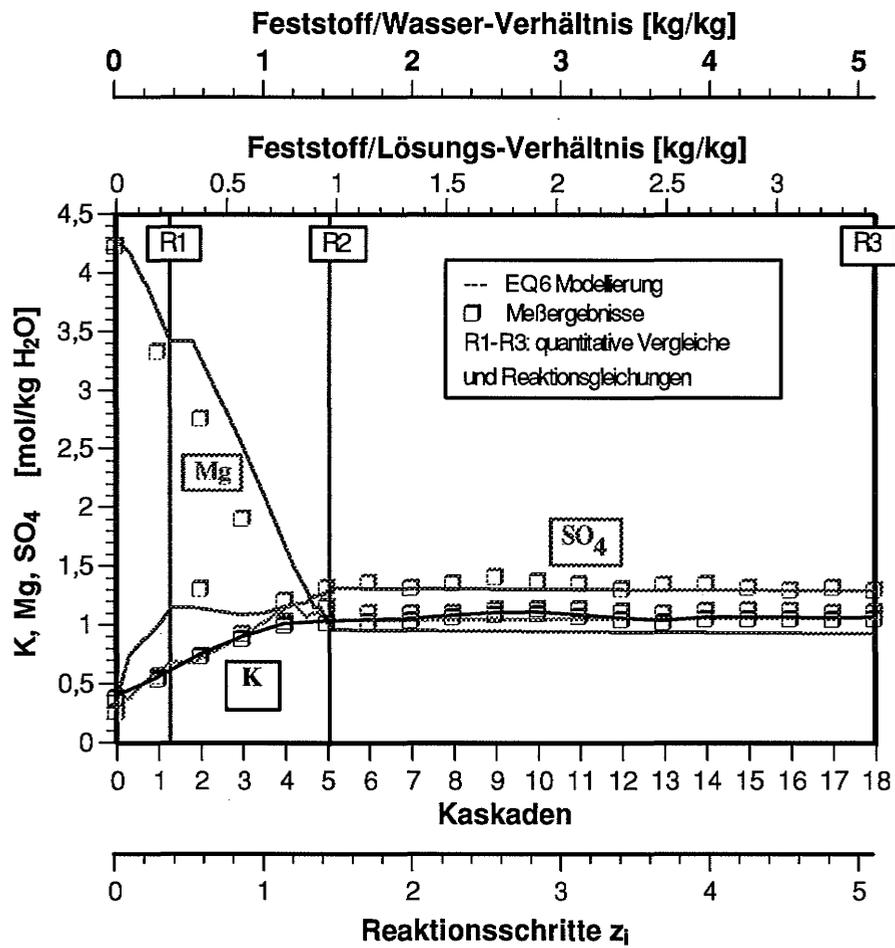
In der Dreiecksdarstellung (Bild 5.1) ist der Verlauf der berechneten Lösungsentwicklung praktisch deckungsgleich mit den experimentell ermittelten Zusammensetzungen der Lösungen. In beiden Fällen entwickeln sich die Lösungen zum Punkt S (bzw. IP12). Die rechnerisch ermittelte Lösungszusammensetzung weist in diesem Punkt wie die experimentellen Lösungen Sättigung an den Bodenkörpern Halit, Blödit, Thenardit, Glaserit und Glauberit auf. Während die experimentellen Daten hier aufhören, geht die Modellierung wie erwartet weiter. Die Modellierung gelangt allerdings auch nicht bis zum absoluten Ende der Reaktion. Sie bricht aufgrund von Iterationsproble-

men ab. Die berechneten Ergebnisse lassen aber trotzdem qualifizierte Schlüsse auf den Fortgang bis zum Ende der Reaktion zu.

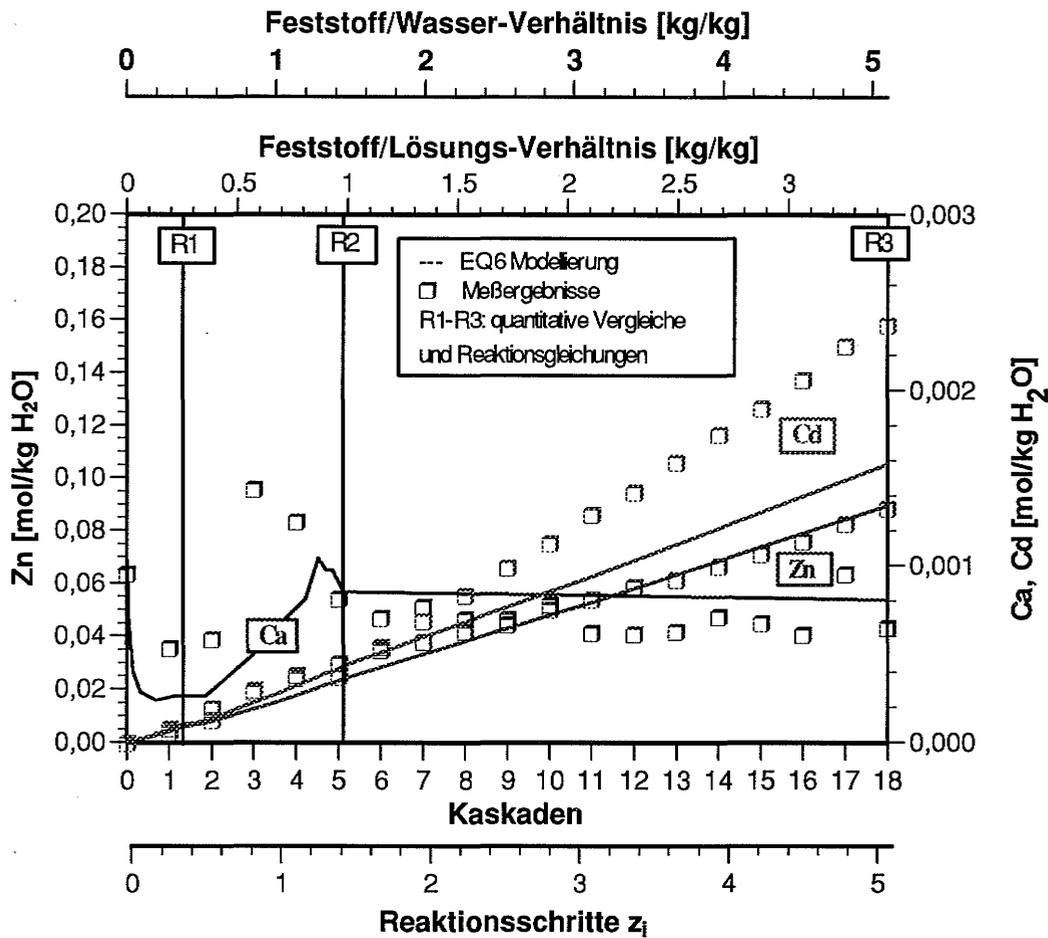
Die Bilder 5.2 bis 5.4 zeigen einen detaillierten Vergleich der experimentell bestimmten und der rechnerisch bis zum Punkt S (IP12) ermittelten Lösungszusammensetzungen. In den Bildern sind auf der y-Achse die Konzentrationen aller rechnerisch modellierten Elemente aufgetragen. Auf der x-Achse sind die Kaskadenzahl, der Reaktionsfortschritt ( $z_i$ ), das Abfall-Lösungsverhältnis und das Abfall-Wasserverhältnis aufgetragen. Die Bilder enthalten damit eine größtmögliche Fülle von Informationen über den Verlauf sowohl des Experiments als auch der Modellierung. Für alle Hauptelemente und Zn zeigt sich eine fast perfekte Übereinstimmung zwischen experimentellen und rechnerisch ermittelten Konzentrationen. Bei Cd ist die Übereinstimmung nur bis zur fünften Kaskade sehr gut. Danach liegt die Modellierung niedriger als die experimentelle Entwicklung. Nach der 18. Kaskade liegt die Modellierung um 33% niedriger als der Soll-Wert. Trotzdem wird die allgemeine Entwicklung richtig beschrieben.



**Bild 5.2** Na- und Cl-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung

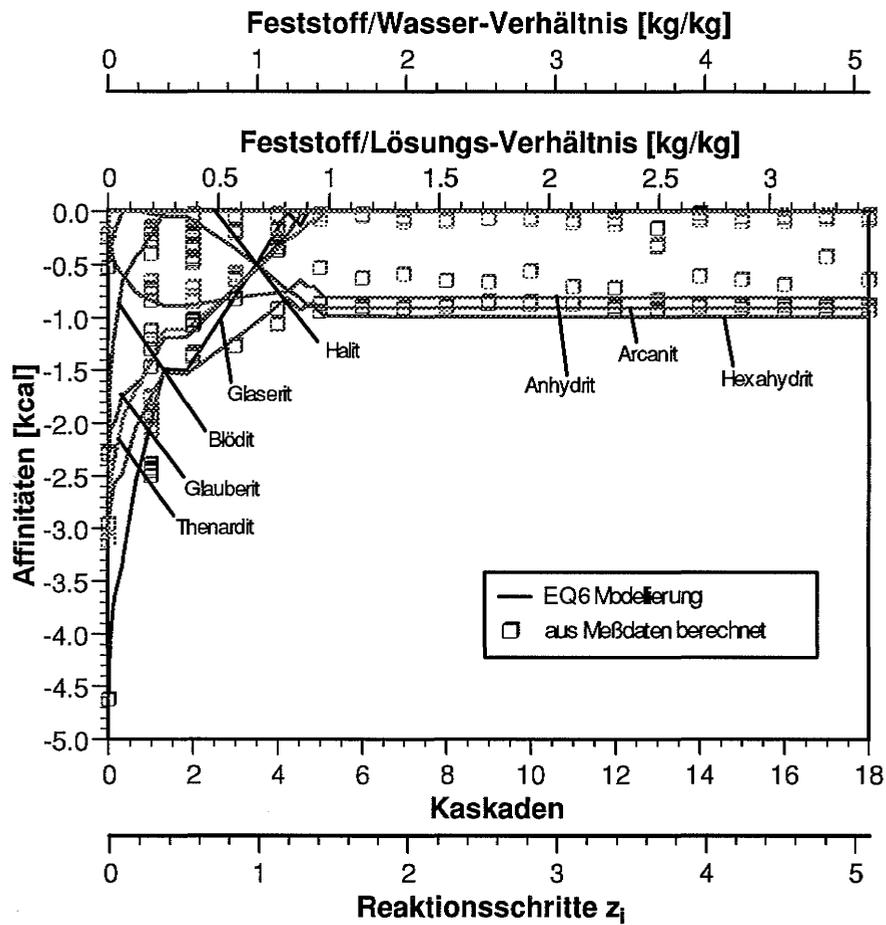


**Bild 5.3** Mg-, K-, SO<sub>4</sub>-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung

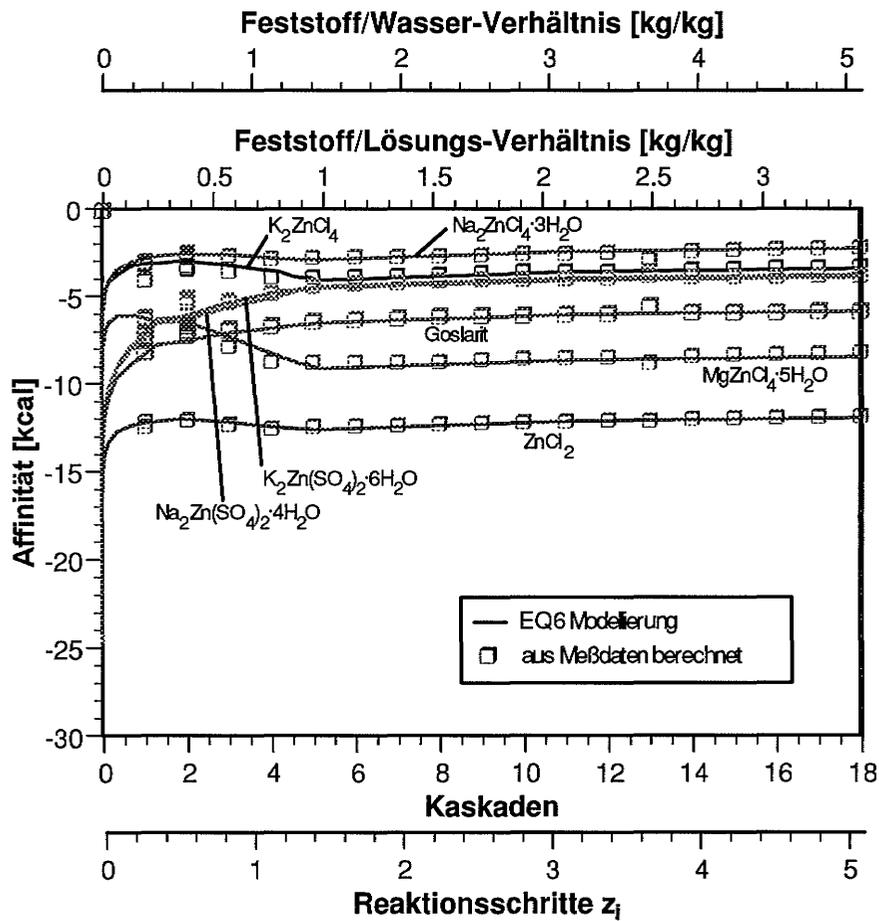


**Bild 5.4** Ca-, Zn- und Cd-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung

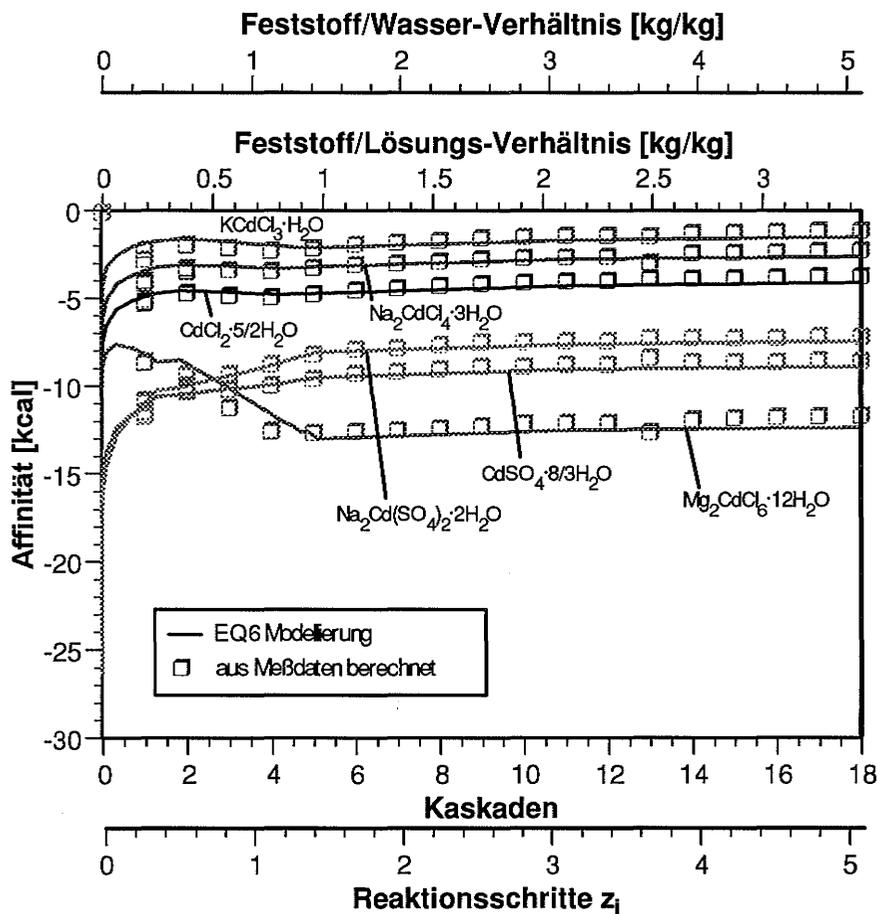
Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentell beobachteten und den berechneten Lösungszusammensetzungen spiegelt sich auch in der ebenso guten Übereinstimmung der Affinitäten aller aufgelösten und gebildeten Minerale sowie aller Zn- und Cd-haltigen Minerale wieder (Bilder 5.5 bis 5.7).



**Bild 5.5** Entwicklung der Affinitäten einiger Mineralen in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



**Bild 5.6** Entwicklung der Affinitäten Zn-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



**Bild 5.7** Entwicklung der Affinitäten Cd-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung

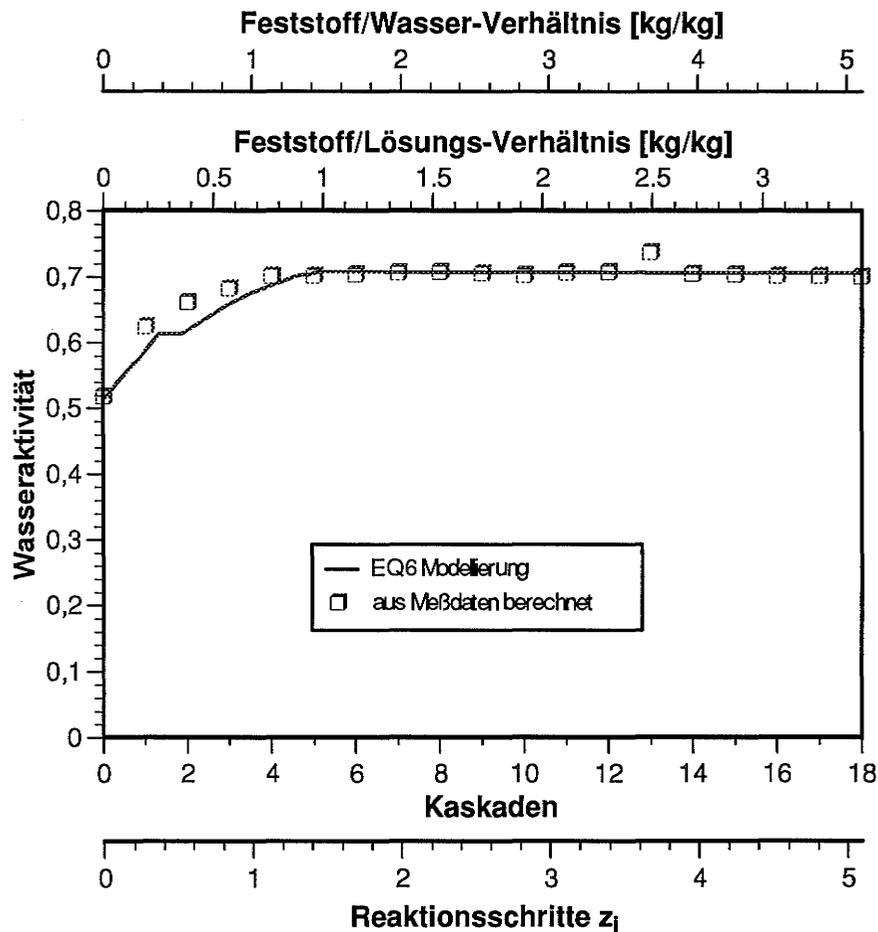
Die gute Übereinstimmung der experimentellen und rechnerischen Ergebnisse wurde an den Stellen R1, R2 und R3 (siehe Bilder 5.2 bis 5.4) überprüft. Für die Reaktionslaufzahlen an diesen Stellen, die den Kaskaden 1, 5 und 18 entsprechen, wurden quantitative Reaktionsgleichungen aufgestellt (Tabelle 5.12). In der Tabelle sind jeweils sowohl die chemischen Zusammensetzungen der Ausgangs- und Endlösungen in Summenschreibweise angegeben als auch die Mengen der reagierenden und sich bildenden Minerale.

**Tabelle 5.12** Reaktionsgleichungen an den Stellen R1, R2 und R3 (entsprechend den Kaskaden 1, 5 und 18)

Reaktion		Zusammensetzung [mol/kg H <sub>2</sub> O in der Ausgangslösung]
R1 z <sub>r</sub> = 0,373	Ausgangslösung	[56,613 O + 111,017 H + 0,353 Na + 0,395 K + 0,001 Ca + 4,242 Mg + 8,681 Cl + 0,276 S + 0,000 Zn + 0,000 Cd]
	Ausgangsreaktanden	0,045 CaSO <sub>4</sub> ( <b>Anhydrit</b> ) + 0,104 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Arcanit</b> ) + 2,033 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Thenardit</b> ) + 0,005 ZnSO <sub>4</sub> ( <b>Zinksulfat</b> ) + 0,00008 CdSO <sub>4</sub> ( <b>Cadmiumsulfat</b> ) + 0,026 MgSO <sub>4</sub> ( <b>Magnesiumsulfat</b> )
	Endprodukte	0,002 Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Blödit</b> ) + 1,46 MgSO <sub>4</sub> * 7 H <sub>2</sub> O ( <b>Epsomit</b> ) + 3,32 NaCl ( <b>Halit</b> ) + 0,023 K <sub>2</sub> MgCa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O ( <b>Polyhalit</b> )
	Endlösung *	1,227 * [48,976 O + 90,474 H + 1,097 Na + 0,558 K + 2,738 Mg + 5,361 Cl + 0,935 S + 0,00008 Cd + 0,005 Zn]
R2 z <sub>r</sub> = 1,451	Ausgangslösung	[56,613 O + 111,017 H + 0,353 Na + 0,395 K + 0,001 Ca + 4,242 Mg + 8,681 Cl + 0,276 S + 0,000 Zn + 0,000 Cd]
	Ausgangsreaktanden	0,174 CaSO <sub>4</sub> ( <b>Anhydrit</b> ) + 0,406 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Arcanit</b> ) + 7,908 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Thenardit</b> ) + 0,018 ZnSO <sub>4</sub> ( <b>Zinksulfat</b> ) + 0,00032 CdSO <sub>4</sub> ( <b>Cadmiumsulfat</b> ) + 0,102 MgSO <sub>4</sub> ( <b>Magnesiumsulfat</b> )
	Endprodukte	3,638 Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Blödit</b> ) + 0,147 K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Glaserit</b> ) + 0,175 Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Glauberit</b> ) + 4,571 NaCl ( <b>Halit</b> ) + 0,002 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Thenardit</b> ) + 0,001 ZnO ( <b>Zincit</b> )
	Endlösung *	1,355 * [44,821 O + 81,916 H + 3,825 Na + 0,768 K + 0,001 Ca + 0,706 Mg + 4,11 Cl + 0,966 S + 0,018 Zn + 0,000032 Cd]
R3 z <sub>r</sub> = 3,162	Ausgangslösung	[56,613 O + 111,017 H + 0,353 Na + 0,395 K + 0,001 Ca + 4,242 Mg + 8,681 Cl + 0,276 S + 0,000 Zn + 0,000 Cd]
	Ausgangsreaktanden	0,379 CaSO <sub>4</sub> ( <b>Anhydrit</b> ) + 0,885 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Arcanit</b> ) + 8,393 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Thenardit</b> ) + 0,039 ZnSO <sub>4</sub> ( <b>Zinksulfat</b> ) + 0,001 CdSO <sub>4</sub> ( <b>Cadmiumsulfat</b> ) + 0,221 MgSO <sub>4</sub> ( <b>Magnesiumsulfat</b> )
	Endprodukte	3,778 Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Blödit</b> ) + 0,468 K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Glaserit</b> ) + 0,38 Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Glauberit</b> ) + 4,575 NaCl ( <b>Halit</b> ) + 0,001 ZnO ( <b>Zincit</b> )
	Endlösung *	1,374 * [44,179 O + 80,796 H + 3,782 Na + 0,763 K + 0,001 Ca + 0,685 Mg + 4,106 Cl + 0,945 S + 0,001 Cd + 0,039 Zn]

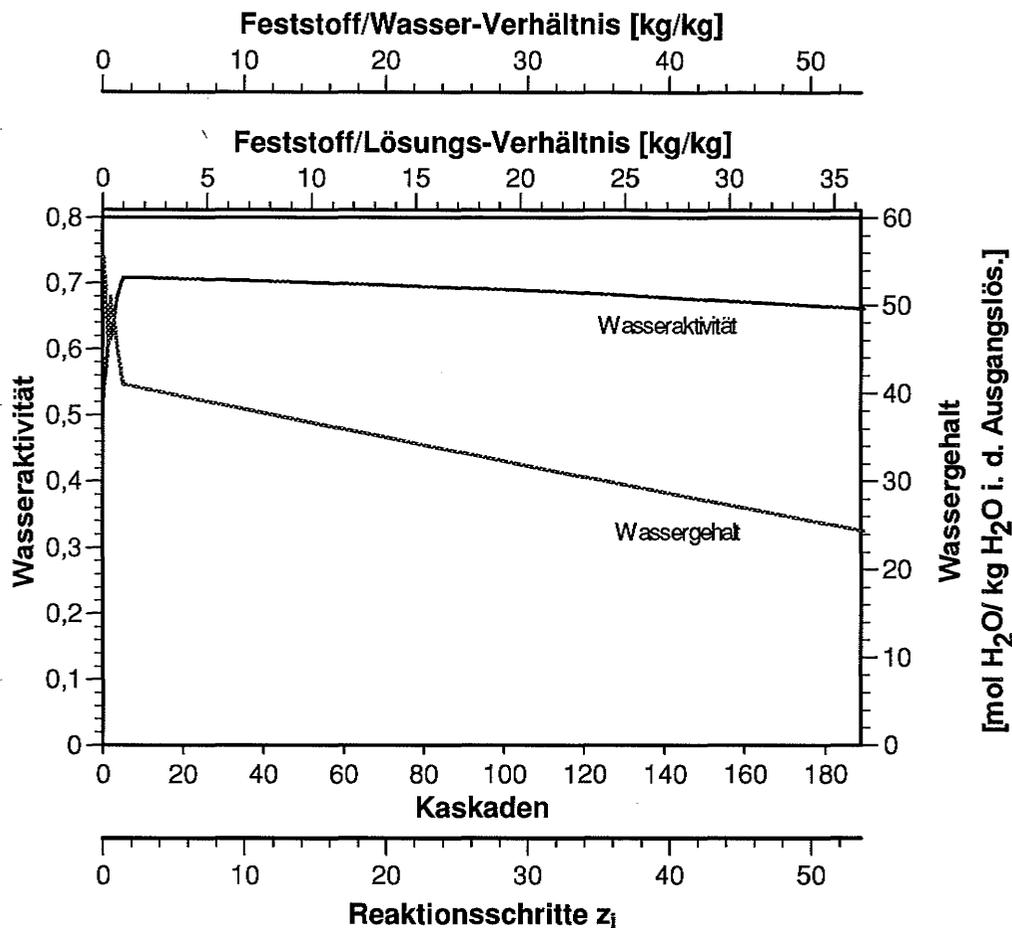
\* Das Produkt der Zusammensetzung der Endlösung und dem Faktor vor der Klammer ergibt die Zusammensetzung der Endlösung in mol/kg H<sub>2</sub>O. Für die Ladungsbilanz wird der Faktor nicht benötigt.

Bild 5.8 zeigt einen Vergleich der Wasseraktivitäten der experimentellen Lösungen mit den Ergebnissen der Modellierung. Die Einstellung konstanter Hauptelementgehalte nach der fünften Kaskade spiegelt sich auch in einem konstanten Wassergehalt pro Liter Lösung, bzw. in einer konstanten Wasseraktivität von 0,71 entsprechend einer Gleichgewichtsfeuchte von 71% wieder.



**Bild 5.8** Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen bei der Auflösung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen den berechneten Werten für die Eluate und Ergebnissen der Modellierung

Betrachtet man dagegen den Wasserhaushalt der Reaktion (Bild 5.9) ist festzustellen, daß ausgehend von einem kg  $H_2O$  in der Ausgangslösung der Wassergehalt insgesamt abnimmt. Zwischen dem Wasserverbrauch und dem Auftreten und Verschwinden kristallwasserhaltiger Mineralphasen besteht ein direkter Zusammenhang. Gleich zu Beginn der Reaktion bildet sich Hexahydrat, was zu einem steilen Abfall der Wasserkurve führt. Hexahydrat wird schnell wieder instabil, löst sich auf, was rechnerisch (im Titrationsmodus) zu einem kurzfristigen Wiederanstieg des Wassergehaltes führt. Nun wird Epsomit gebildet, der Wassergehalt nimmt wieder stark ab. Mit dem Erreichen der Blödit sättigung und Blödit ausscheidung wird der Wasserhaushalt nur noch von dieser Mineralphase kontrolliert. Die gleichmäßige Blöditbildung erklärt die stetige, gleichmäßige Abnahme der Wassergehalte im weiteren Verlauf der Reaktion.



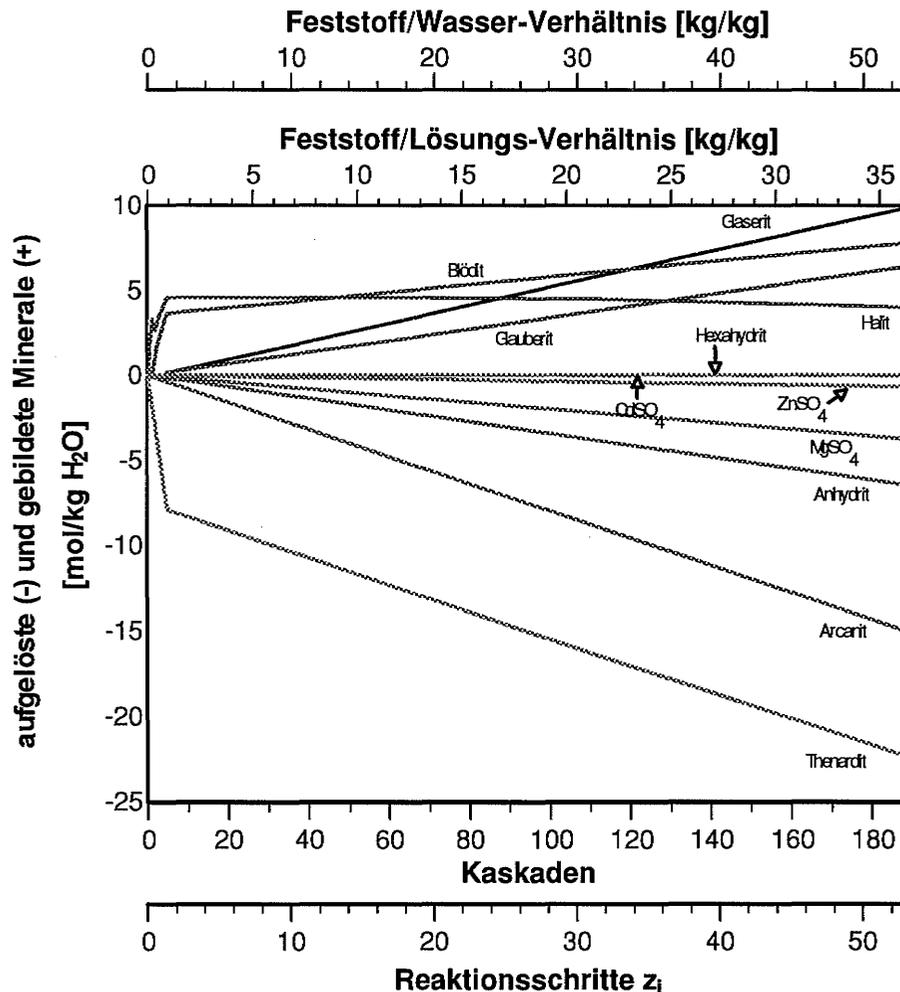
**Bild 5.9** Vergleich der Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen und des Wassergehaltes bei der Auflösung des Abfalles IFT96 mit Q-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung

### Gesamtreaktion und endlagerrelevanter Bereich

Die geochemische Modellierung läßt eine genaue Bilanz der aufgelösten und ausgefallenen Mineralphasen in jedem Schritt der Reaktion zu. Diese Bilanz ist in Bild 5.10 dargestellt. Diese Bilanz hört nicht wie alle anderen Darstellungen nach 18 Kaskaden auf. Sie zeigt die Verhältnisse bis zu einem  $z_i = 53$ , entsprechend einer fiktiven Kaskadenzahl von ca. 180. Dies ist der Endpunkt, der mit den Modellrechnungen zugänglich ist.

Aus der Dreiecksdarstellung (Bild 5.1) ist ersichtlich, daß die Lösungsentwicklung im Punkt S nicht zu Ende ist. Die Modellierung geht weit über diesen Punkt hinaus und nähert sich in den Dreiecken der Zn- bzw. der  $K_2$ -Ecke. Die Modellierung ist jedoch noch nicht bis zum Ende des Reaktionspfades gelangt. Sie bricht bei einem  $z_i = 53,520$  bei einem Verhältnis von ca. 36 kg Abfall zu 1 kg Lösung wegen iterations-

technischer Schwierigkeiten ab. Den Stand der Reaktion an diesem Punkt zeigt die Reaktionsgleichung (Tabelle 5.13). Die Entwicklung bis zu diesem Punkt zeigt Bild 5.10.



**Bild 5.10** Bilanz der aufgelösten und gebildeten Minerale bei der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit Q-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung

Die Bilder 5.11 bis 5.13 zeigen die Elemententwicklungen auf dem Reaktionspfad. Gleichzeitig zeigen sie auch den experimentell belegten Teil und den für eine Untertagedeponie in Salzformationen relevanten Bereich der Reaktion. Betrachtet man die Mineralaffinitäten in den Lösungen am Ende des modellierten Reaktionspfades, stellt man fest, daß noch keine Sättigung der Zn- und Cd-haltigen Mineralphasen erreicht wurde. Auch Arcanit und Anhydrit sind von einer Sättigung noch weit entfernt. Der treibende Motor der Auslaugung, die Untersättigung, ist somit immer noch aktiv.

**Tabelle 5.13** Reaktionsgleichung der Auslaugung des Abfalls IfT96 am Ende des modellierten Reaktionspfades bei einem Abfall/Lösungsverhältnis von 36:1.

Reaktion		Zusammensetzung [mol/kg H <sub>2</sub> O in der Ausgangslösung]
R4 z <sub>i</sub> = 53,520	Ausgangslösung	[56,613 O + 111,017 H + 0,353 Na + 0,395 K + 0,001 Ca + 4,242 Mg + 8,681 Cl + 0,276 S + 0,000 Zn + 0,000 Cd]
	Ausgangsreaktanden	6,422 CaSO <sub>4</sub> ( <b>Anhydrit</b> ) + 14,986 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Arcanit</b> ) + 22,343 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>Thenardit</b> ) + 0,668 ZnSO <sub>4</sub> ( <b>Zinksulfat</b> ) + 0,012 CdSO <sub>4</sub> ( <b>Cadmiumsulfat</b> ) + 3,746 MgSO <sub>4</sub> ( <b>Magnesiumsulfat</b> )
	Endprodukte	7,791 Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Blödit</b> ) + 9,866 K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Glaserit</b> ) + 6,424 Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Glauberit</b> ) + 4,026 NaCl ( <b>Halit</b> ) + 0,001 ZnO ( <b>Zincit</b> )
	Endlösung *	2,280 * [25,515 O + 48,694 H + 2,718 Na + 0,767 K + 0,198 Mg + 4,655 Cl + 0,292 S + 0,012 Cd + 0,667 Zn]

\* Das Produkt der Zusammensetzung der Endlösung und dem Faktor vor der Klammer ergibt die Zusammensetzung der Endlösung in mol/kg H<sub>2</sub>O. Für die Ladungsbilanz wird der Faktor nicht benötigt.

Die Lösungen entwickeln sich zu immer höheren Zn- und K-Werten. Durch doppelte Umsetzung erhöhen sich vor allem die ZnCl<sub>2</sub> und KCl Werte, während die entsprechenden Sulfatwerte, in Folge massiver Sulfatausscheidungen fallen. Eine ähnliche Entwicklung gilt auch für Cd. Mg wird durch ständige Blöditbildung solange fallen, bis es ganz aufgebraucht ist. Die Ca-Werte bleiben auf einem sehr niedrigen Niveau einigermaßen konstant, da Calcium nur in dem Umfang, in dem es verbraucht wird, durch Anhydritauflösung wieder in Lösung gelangt.

Es ist zu erwarten, daß sich die Reaktion über den in den Modellrechnungen erreichten, numerisch bedingten, Endpunkt in der beschriebenen Richtung fortsetzen wird. Die Frage nach dem natürlichen Ende läßt sich beantworten, wenn man die Veränderungen der Wassermenge im System verfolgt. Durch die Auflösung des Abfalls wird kein neues Wasser eingetragen. Von den sich bildenden Mineralen verbraucht anfangs Hexahydrat viel Wasser. Später, sobald der Hexahydrat instabil geworden ist und Blödit auftritt, wird Wasser nur noch in geringerem Umfang durch die Blöditbildung verbraucht (alle Zn- und Cd-haltigen Mineralphasen, die Kristallwasser enthalten, sind weit von der Sättigung entfernt). Am Ende des modellierten Reaktionspfades ist die ursprüngliche Gesamtwassermenge von 1 kg (55 mol) auf unter die Hälfte (24 mol) abgesunken. Da nur Blödit Wasser verbraucht, muß der Mg-Verbrauch im System im Vergleich zum Wasserverbrauch betrachtet werden. Ein solcher Vergleich zeigt, daß Wasser schneller als Magnesium verbraucht wird. Daraus folgt, daß die Reaktion zu einem natürlichen Ende kommt, sobald das ganze Wasser verbraucht

ist. Wäre umgekehrt der Mg-Verbrauch höher als der Wasserverbrauch, würde die Lösung nach dem vollständigen Verbrauch des Magnesiums eine Phase mit konstantem Wassergehalt erreichen, in welcher sich Zink und Cadmium bis zur Sättigung anreichern könnten. Eine solche Phase kann aber nach den vorliegenden experimentellen Daten und geochemischen Rechnungen bei der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung nicht erreicht werden.

Betrachtet man die Verhältnisse in einer Untertagedeponie, kann das unter realen Bedingungen herrschende Abfall/Lösungs-Verhältnis abgeschätzt werden (siehe Tabelle 5.14). Diese Zahlen basieren auf der Annahme, daß mindestens 60% und höchstens 80% des untertägigen Hohlraums mit Abfall verfüllt werden. In die Berechnungen gehen außerdem die Dichte des Abfalls ( $2,664 \text{ g/cm}^3$ ) und die Dichte der Ausgangslösungen (Q-Lösung;  $1,2953 \text{ g/cm}^3$  und NaCl-Lösung;  $1,2047 \text{ g/cm}^3$ ) ein.

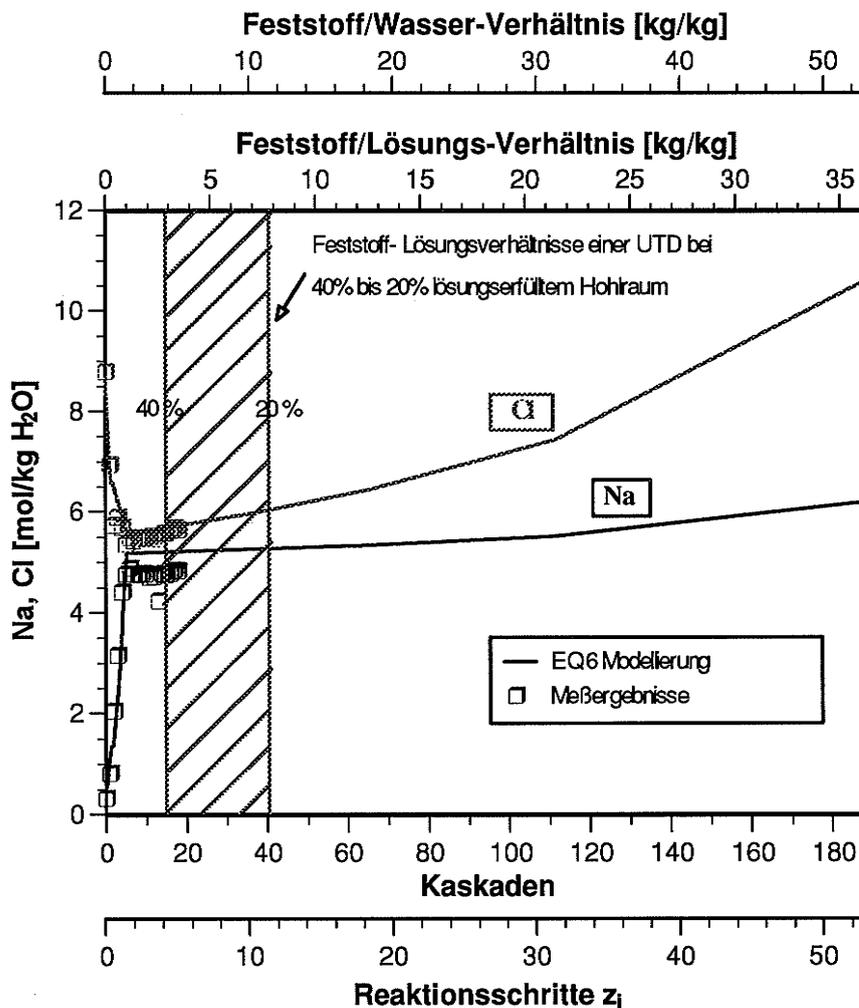
**Tabelle 5.14** Zn- und Cd-Konzentrationen in den Lösungen, die sich in einer Untertagedeponie in Salzformationen bei der Auslaugung des Abfalls IFT96 einstellen können, in Abhängigkeit von der Ausgangslösung und vom Verfüllungsgrad des Deponiehohlraumes

	Verfüllgrad des Deponiehohlraums (%)	Lösungserfüllter Hohlraum (%)	Feststoff/Lösungsverhältnis (kg/kg)	Zn-Konzentration in Lösung (mol/kg H <sub>2</sub> O)	Cd-Konzentration in Lösung (mol/kg H <sub>2</sub> O)
Auslaug. mit Q-Lösung	60	40	3,1	0,035	0,00054
	80	20	8,2	0,181	0,00317
Auslaug. mit NaCl-Lösg.	60	40	3,3	0,072	0,00027
	80	20	8,8	0,151	0,00809

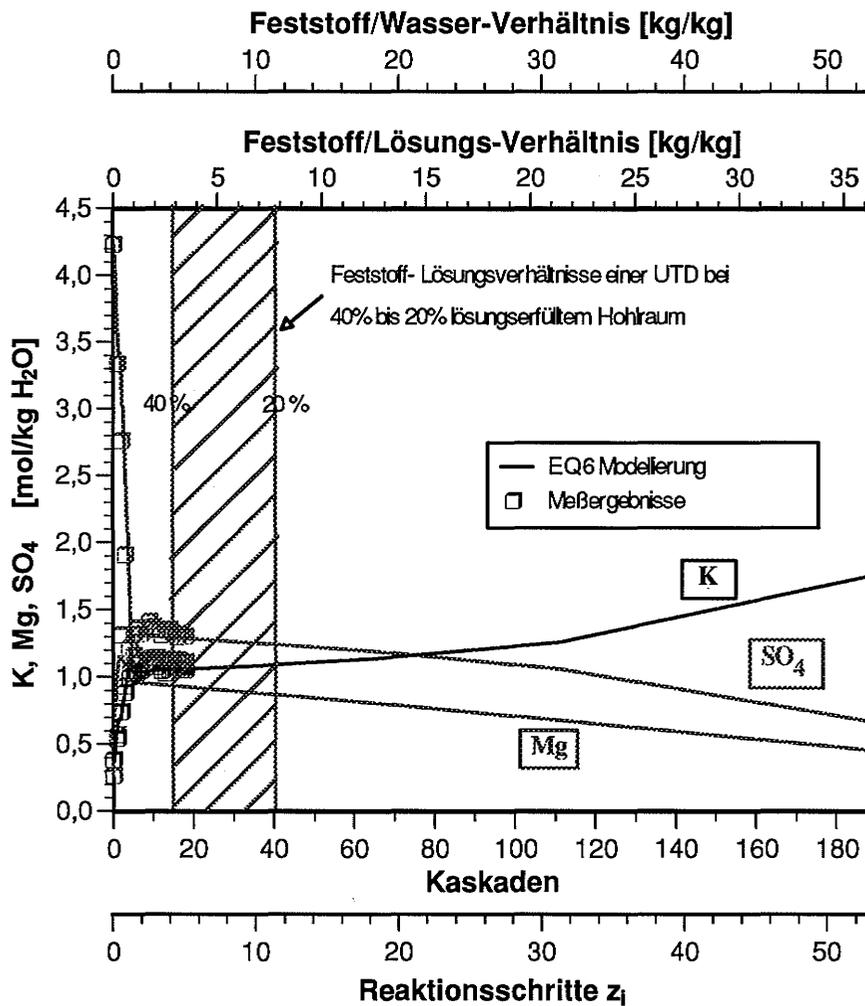
Mit diesen Zahlen kann der Bereich des Reaktionspfades festgelegt werden, der für eine Untertagedeponie relevant ist. Er liegt bei der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung zwischen einem Abfall/Lösungsverhältnis von ca. 3,1 bis 8,2 kg Abfall pro kg Lösung. In Versuchskaskaden umgerechnet entspricht dies dem Bereich zwischen Kaskade 15 und 41. Bei der Auslaugung mit NaCl-Lösung liegt das UTD-relevante Verhältnis bei 3,3 bis 8,8 kg Abfall pro kg Lösung (Kaskade 7 bis 19). Die in der Modellierung zugrundegelegte Auslaugbarkeit von Zn und Cd wird als maximale Auslaugbarkeit angenommen. Langzeitauslaugversuche des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung und NaCl-Lösung /HAG 95/ zeigen, daß diese Annahmen zutreffend sind.

Der untertagedeponierelevante Bereich der Reaktion ist in den Bildern 5.11 bis 5.13 schraffiert eingezeichnet. Daraus wird deutlich, daß der für die realen Bedingungen einer Untertagedeponie in Frage kommende Bereich experimentell zum Teil abgedeckt wird und zu einem geringen Teil rechnerisch extrapoliert werden muß. Da im experimentell abgedeckten Bereich zwischen den Versuchsergebnissen und den Ergebnissen der Modellierung eine gute Übereinstimmung besteht, kann der rechnerischen Extrapolation Vertrauen geschenkt werden.

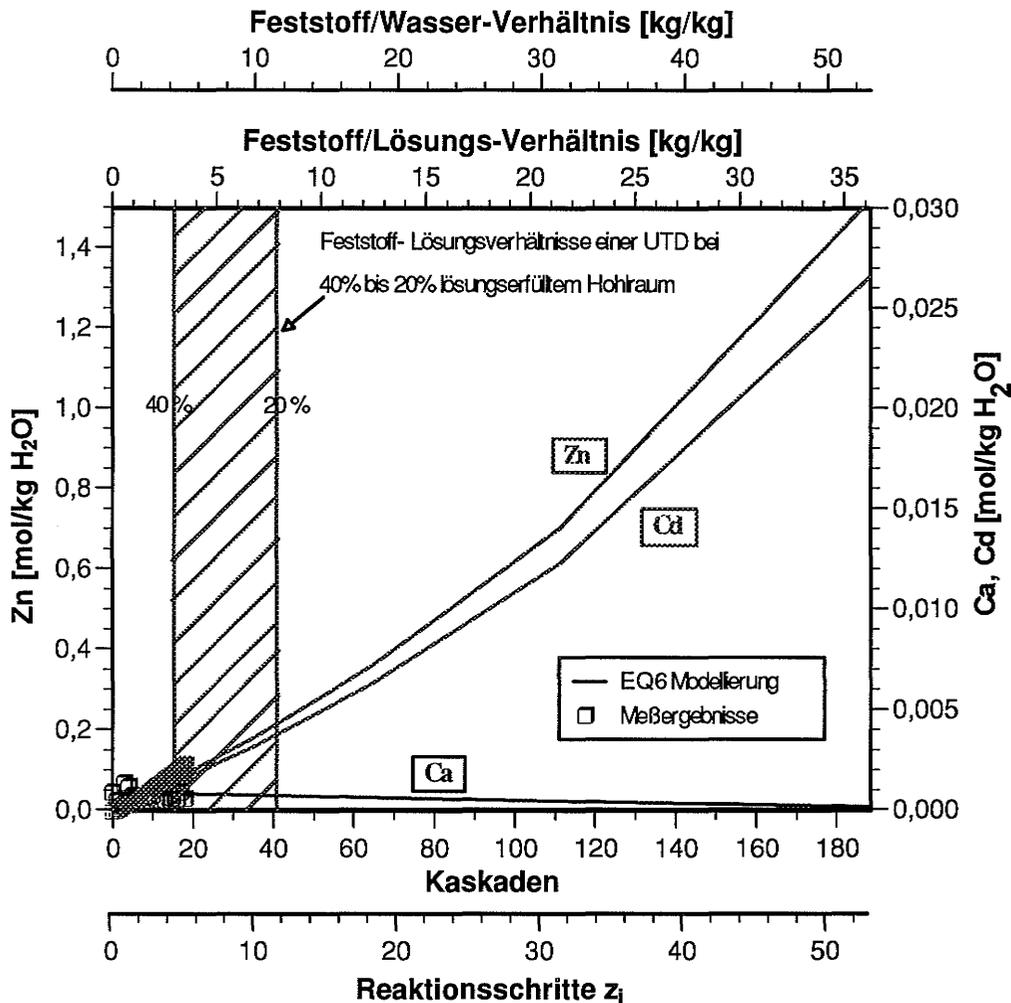
Es können somit belastbare Aussagen darüber getroffen werden, welche Maximalkonzentrationen an Zn und Cd sich in einer Untertagedeponie in Salzformationen bei der Auslaugung des Abfalls IFT96 bilden können (Tabelle 5.14).



**Bild 5.11** Na- und Cl-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit Q-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten (schraffierten) Bereichs



**Bild 5.12** K-, Mg-, und SO<sub>4</sub>-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs



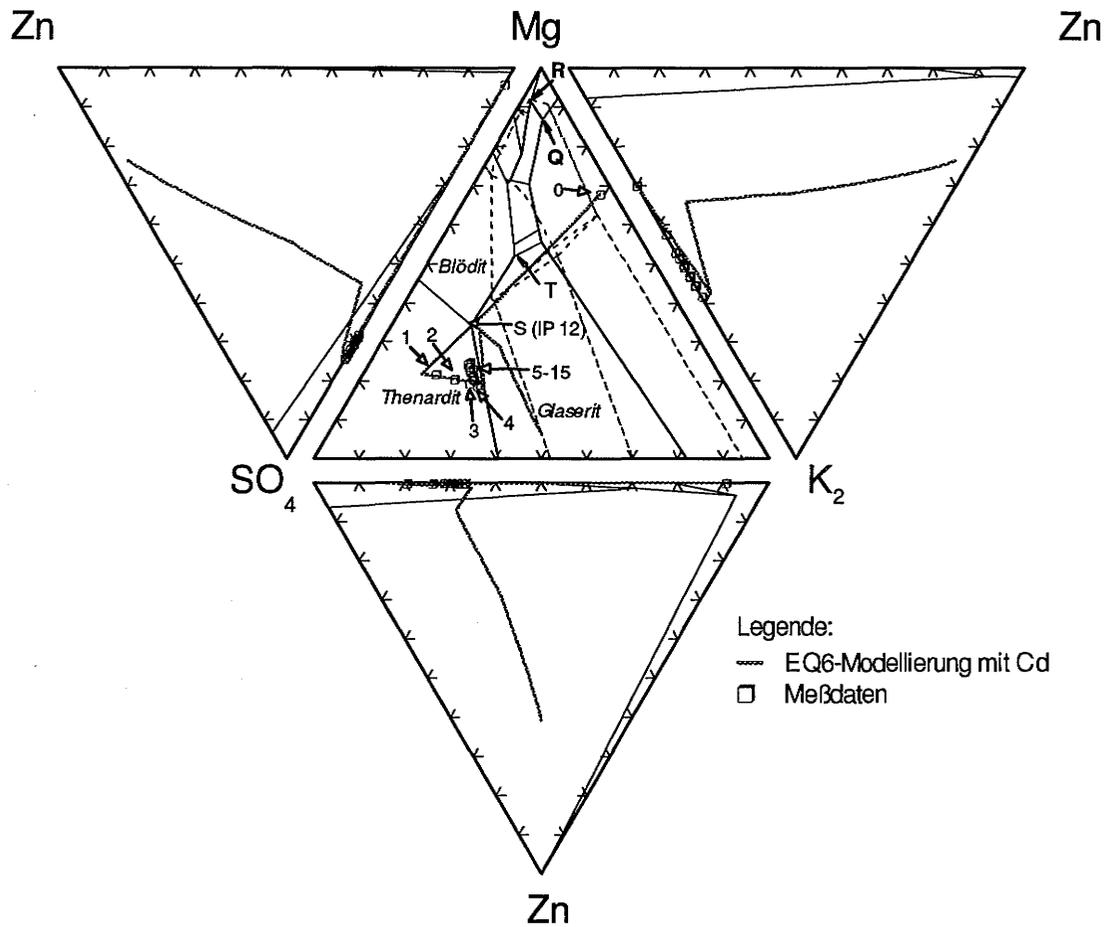
**Bild 5.13** Ca-, Cd-, und Zn-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit Q-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs

#### 5.1.4 Modellierung der Auflösung des Modellabfalls IfT96 mit NaCl-Lösung

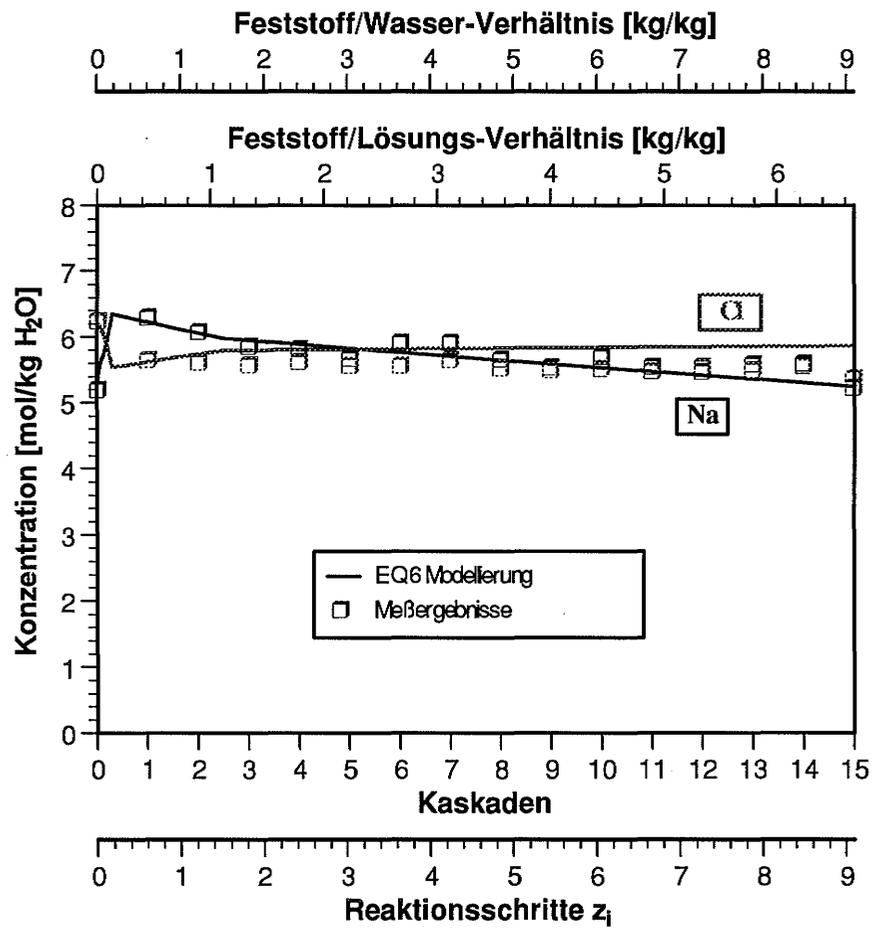
Die Ergebnisse der geochemischen Modellierung sind in den Bildern 5.14 bis 5.26 im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen graphisch dargestellt. Abgebildet sind die Entwicklungen der Elementkonzentrationen in den Eluaten, die Mineralaffinitäten und der Wasserhaushalt. Schließlich wird noch der UTD-relevante Bereich der Reaktion dargestellt. Auch hier wurde der Bereich, der für die realen Bedingungen einer Untertagedeponie in Frage kommt, experimentell zum Teil abgedeckt.

Auch die Modellierung dieses Versuchs zeigt die gleiche gute Übereinstimmung zwischen rechnerischen und experimentellen Ergebnissen. Die Modellierung konnte bis zu einem  $z_i=100$ , entsprechend einem Lösungsverhältnis 76kg Lösung pro kg Was-

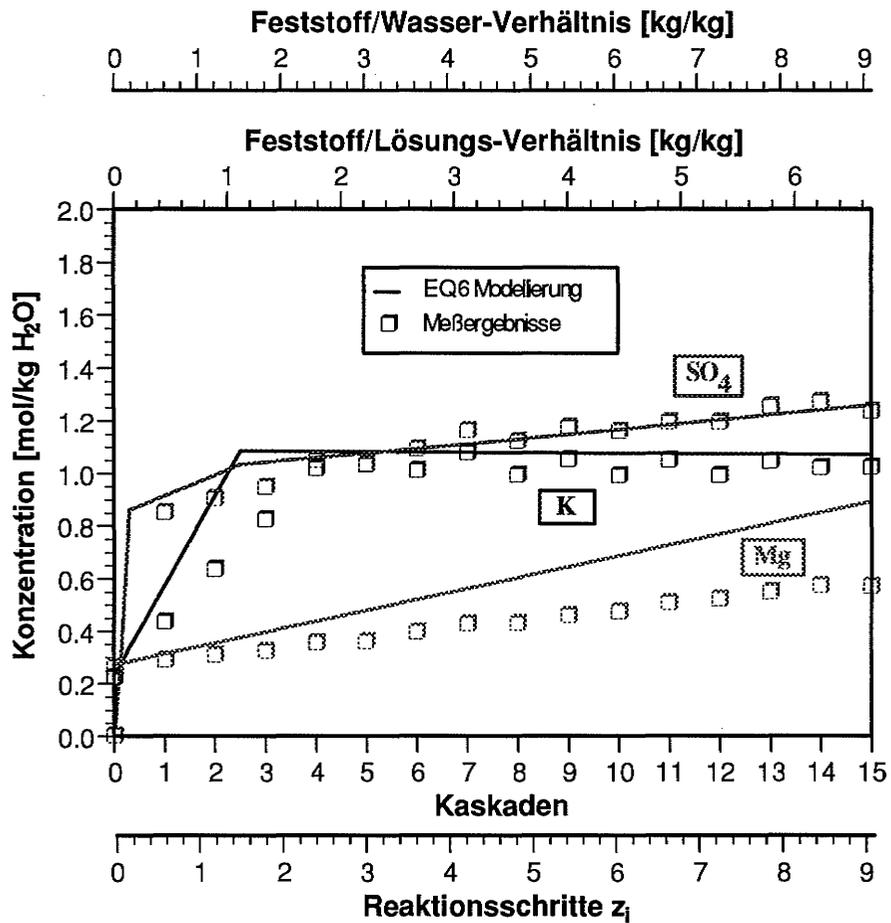
ser, durchgeführt werden. Die Modellierung zeigt, daß auch in diesem Fall das Ende der Reaktion nicht in Folge einer Gleichgewichtseinstellung zu den Abfallkomponenten, sondern durch den Wasserverbrauch in Folge Blödit-Bildung erreicht wird.



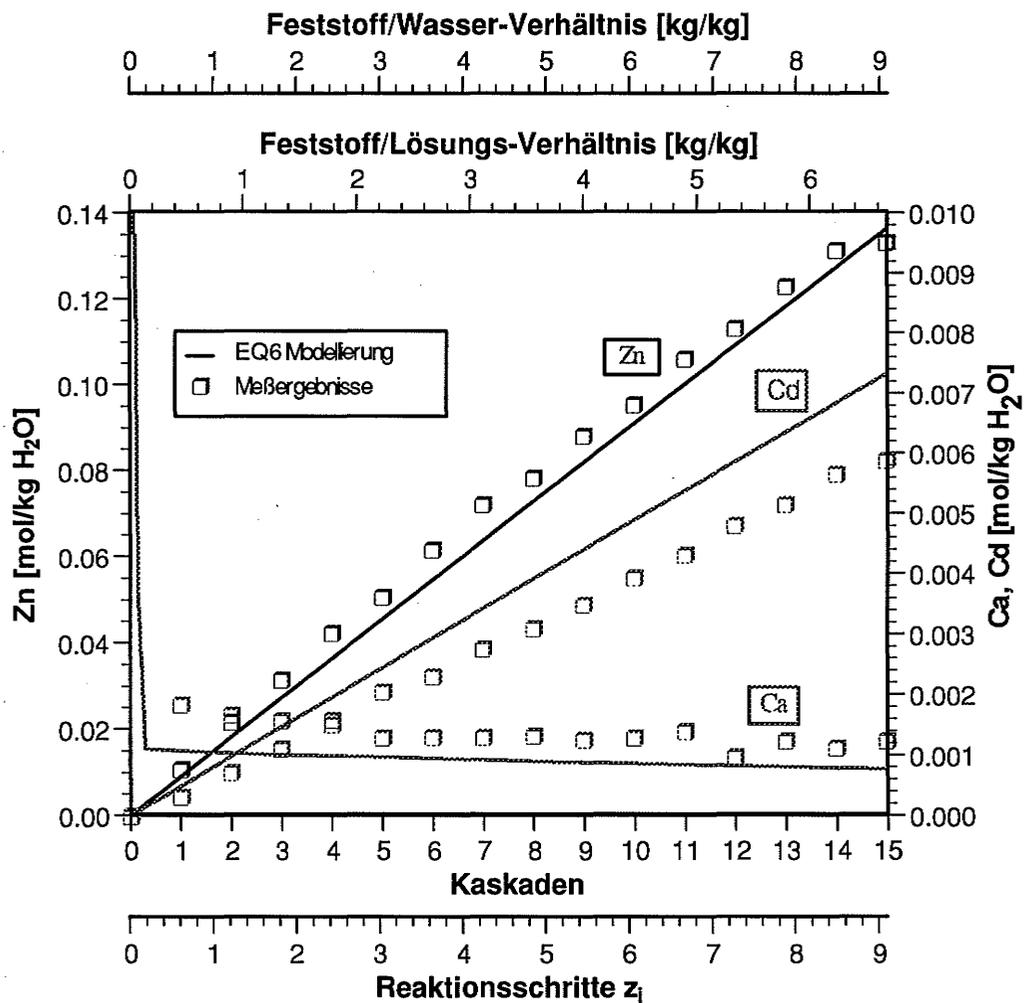
**Bild 5.14** Experimentelle und berechnete Lösungsentwicklung bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl-Lösung. - Darstellung der Lösungszusammensetzungen in der aufgeklappten Tetraederdarstellung des Systems (Na)-K-Mg-Zn-(Cl)-SO<sub>4</sub>.



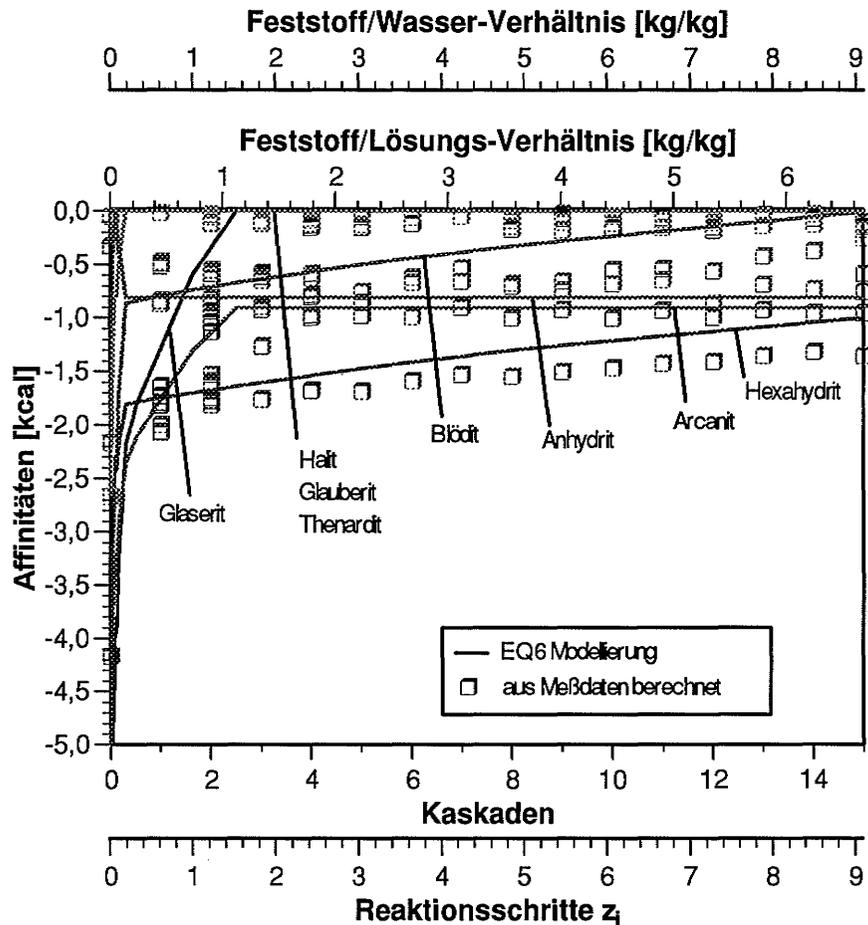
**Bild 5.15** Na- und Cl-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



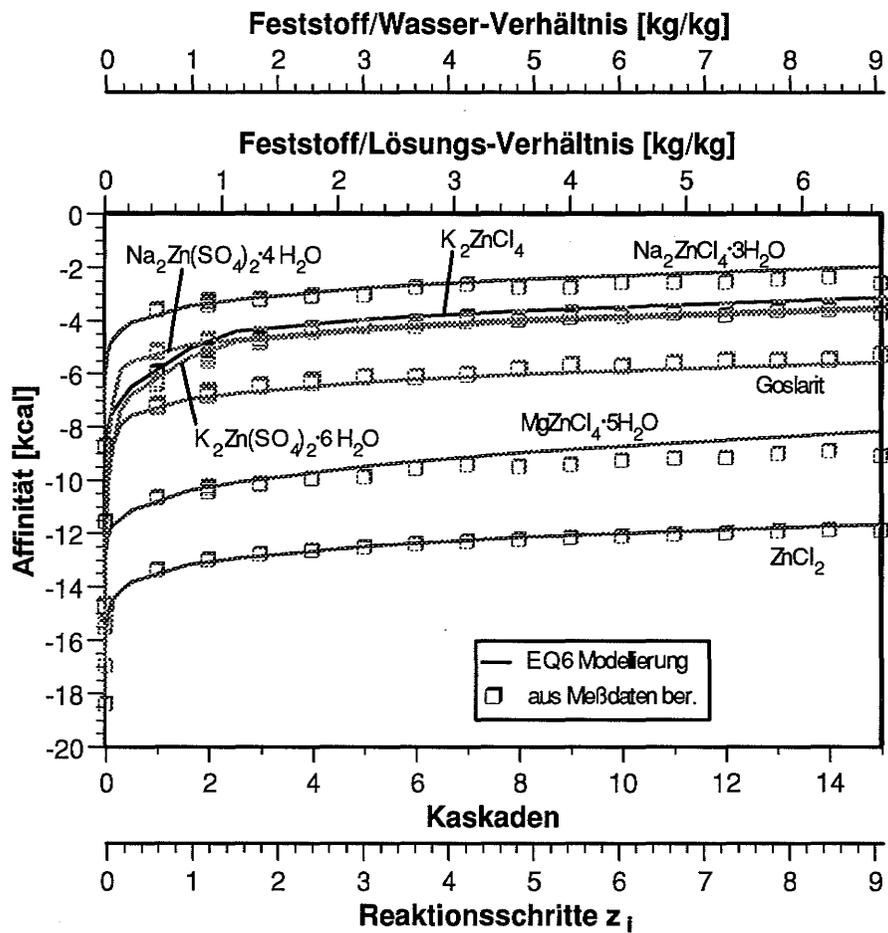
**Bild 5.16** Mg-, K-, SO<sub>4</sub>-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



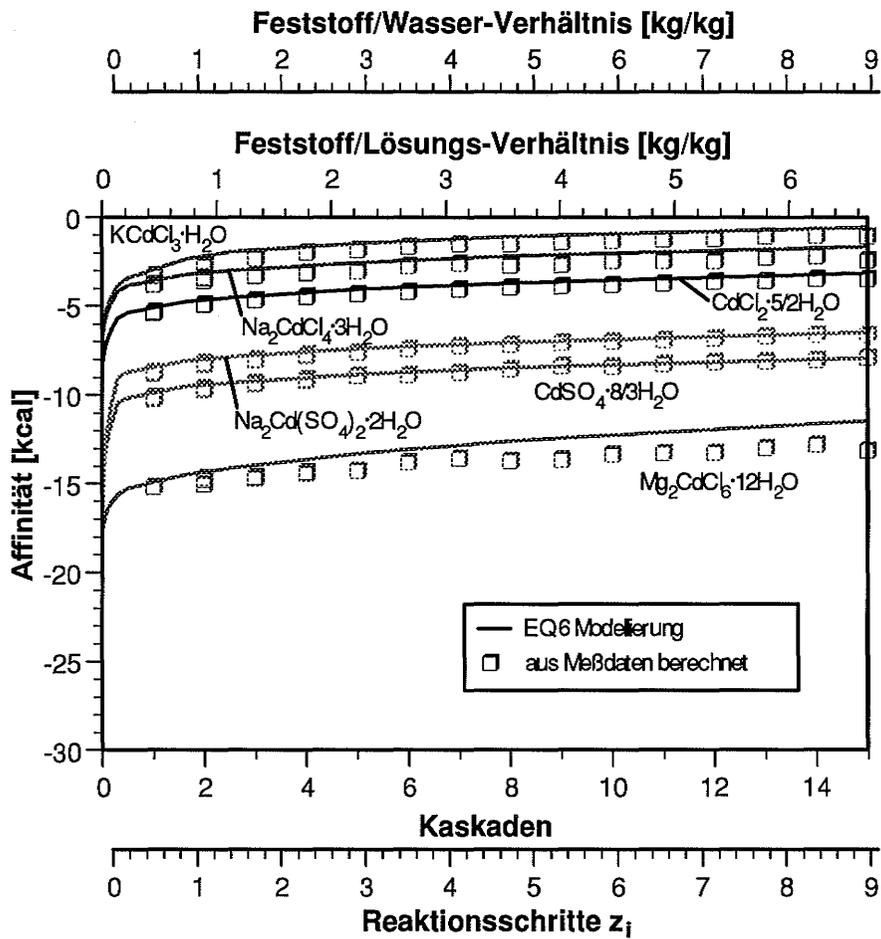
**Bild 5.17** Ca-, Zn- und Cd-Gehalte der Lösungen bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



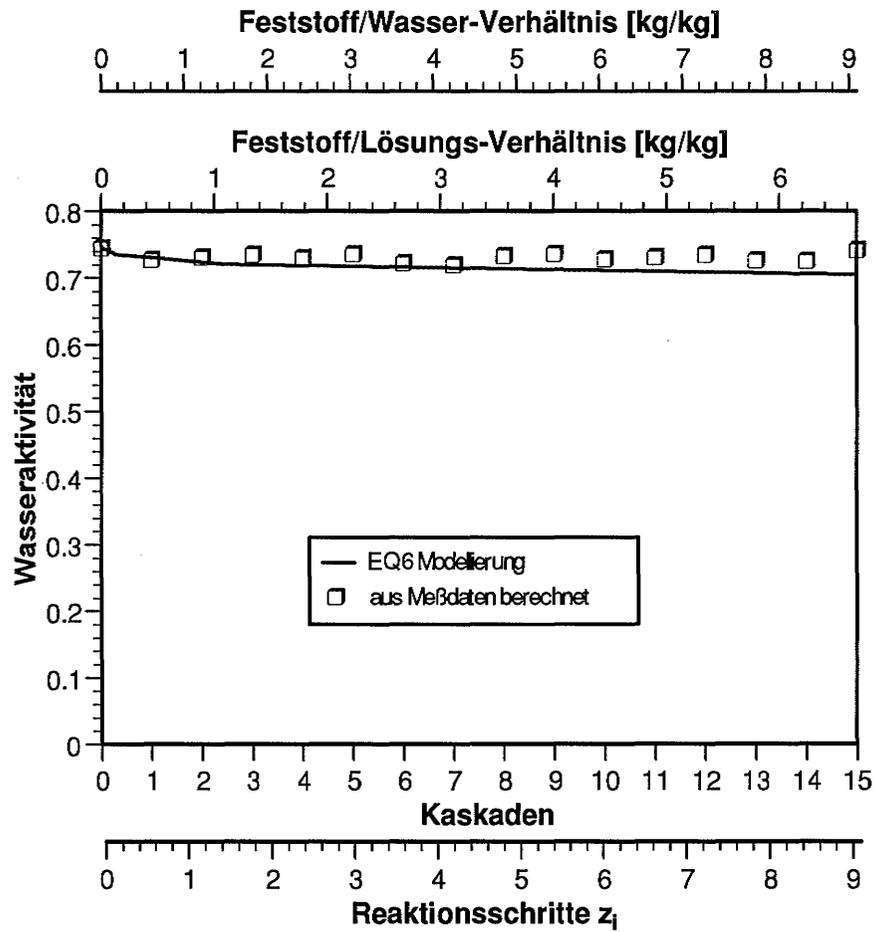
**Bild 5.18** Entwicklung der Affinitäten der aufgelösten Minerale Thenardit, Arcanit und Anhydrit sowie der gebildeten Bodenkörper Blödit, Glaserit und Glauberit in den Eluat bei der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



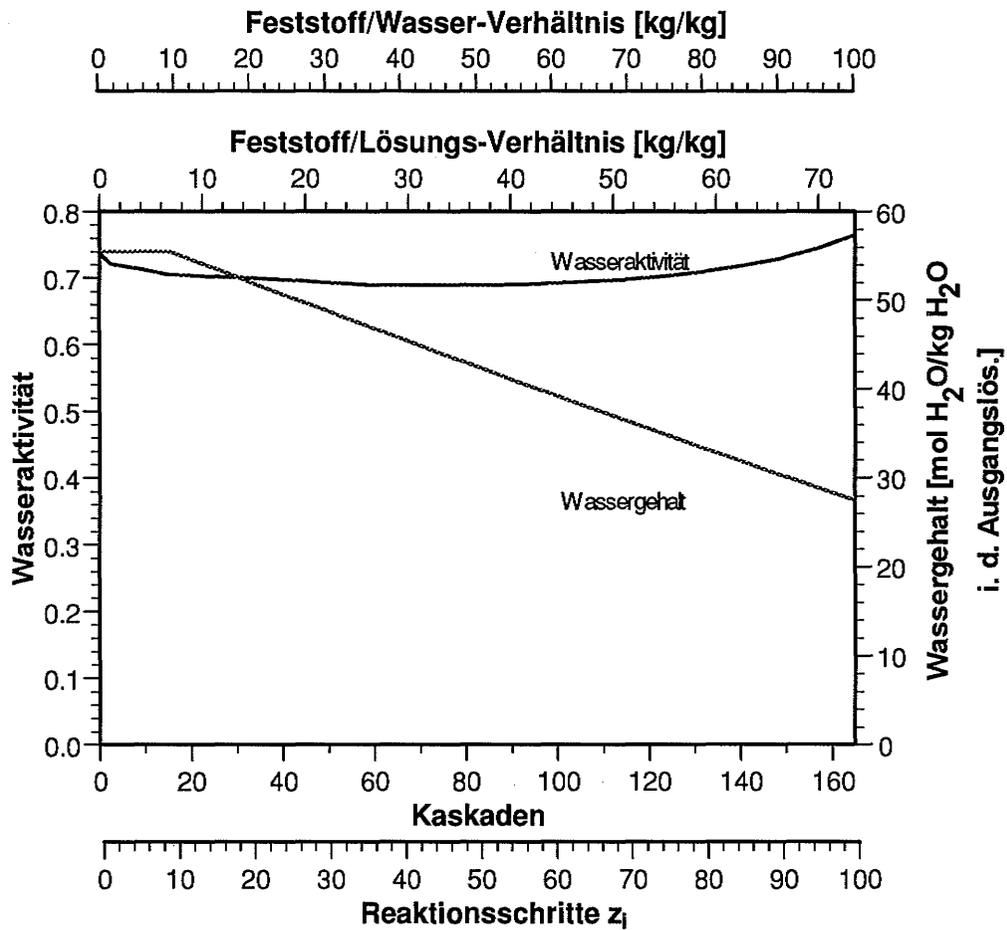
**Bild 5.19** Entwicklung der Affinitäten Zn-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



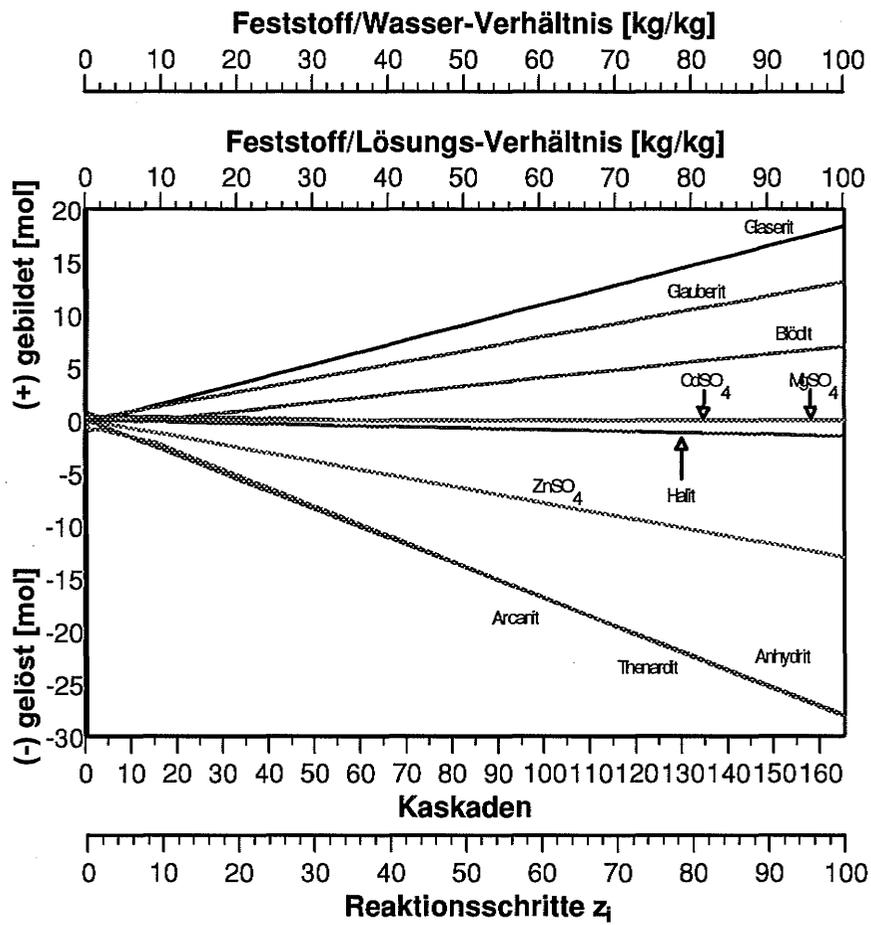
**Bild 5.20** Entwicklung der Affinitäten Cd-haltiger Bodenkörper in den Eluaten bei der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



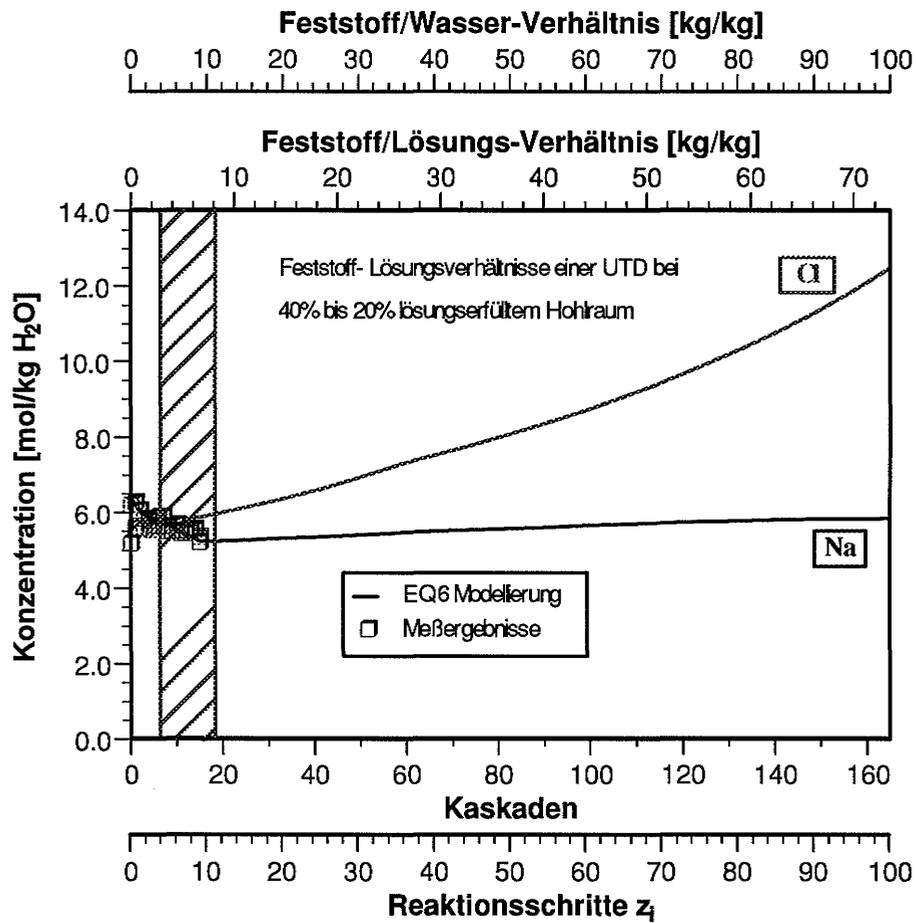
**Bild 5.21** Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen bei der Auflösung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Vergleich zwischen den berechneten Werten für die Eluate und Ergebnissen der Modellierung



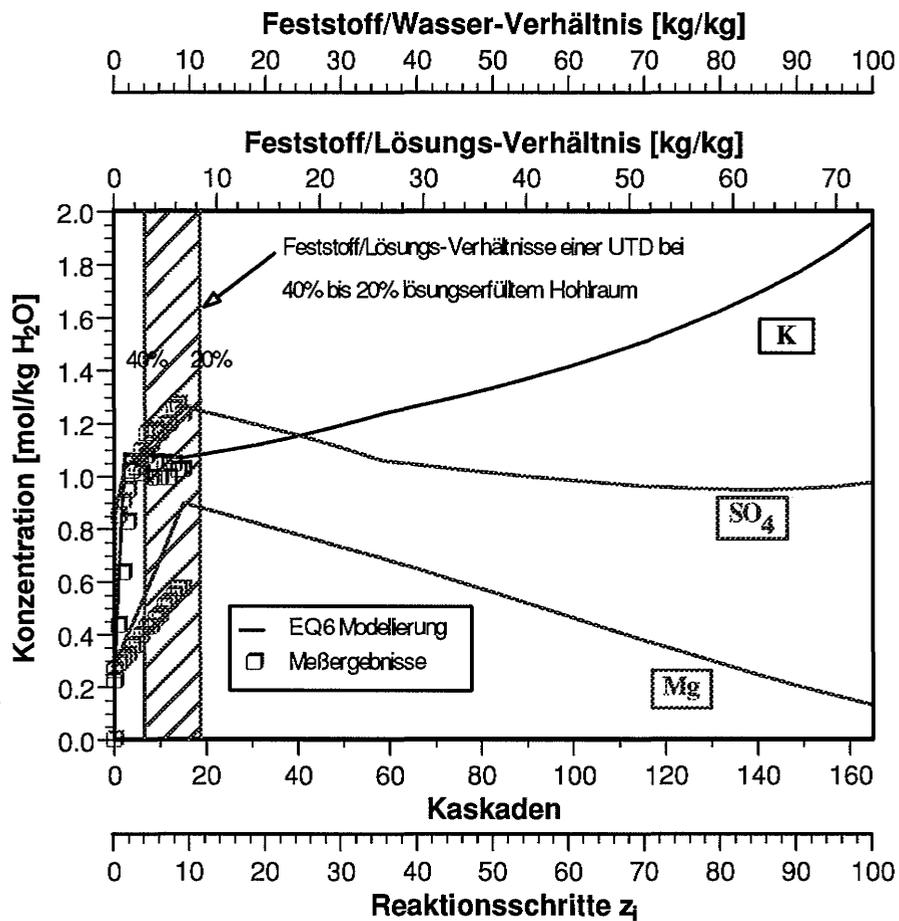
**Bild 5.22** Vergleich der Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen und des Wassergehaltes bei der Auflösung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung



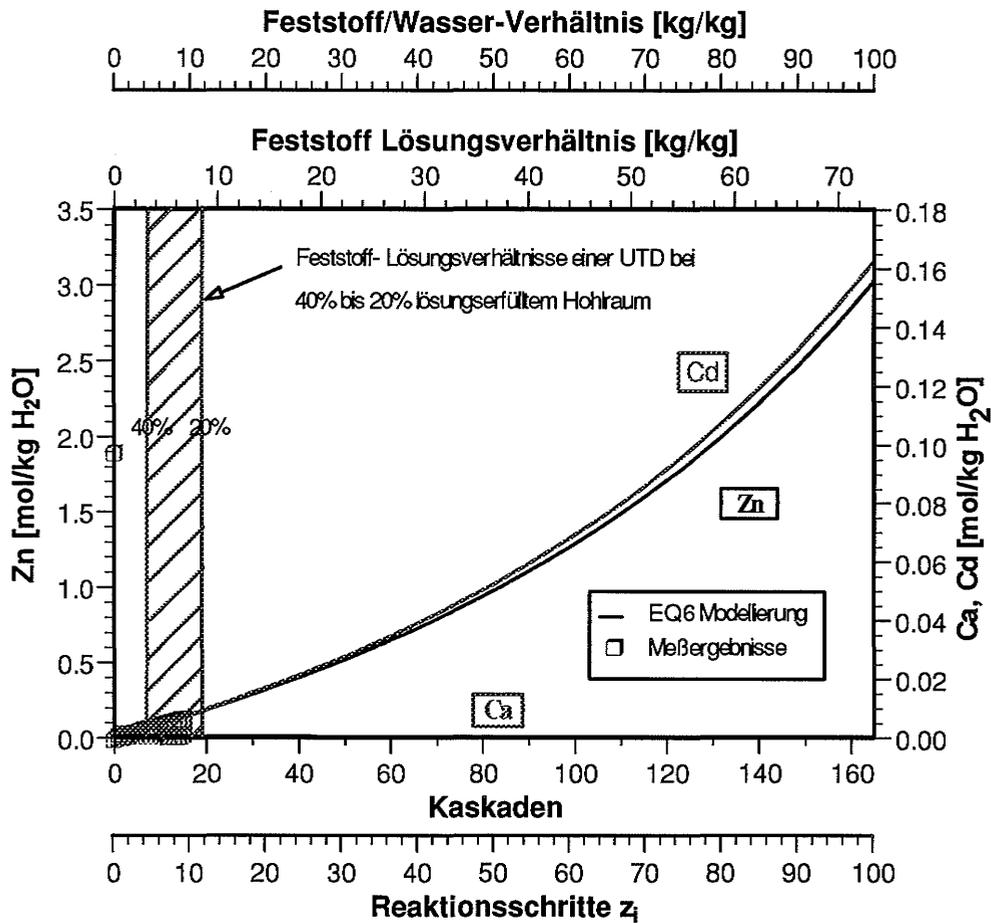
**Bild 5.23** Bilanz der aufgelösten und gebildeten Minerale bei der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit NaCl-Lösung – Ergebnisse der geochemischen Modellierung



**Bild 5.24** Na- und Cl-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten (schraffierten) Bereichs



**Bild 5.25** K-, Mg-, und SO<sub>4</sub>-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IfT96 mit NaCl-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs



**Bild 5.26** Ca-, Cd-, und Zn-Entwicklung auf dem Reaktionspfad der Auslaugung des Abfalles IFT96 mit NaCl-Lösung. Experimentell belegter und modellierter Verlauf der Reaktion mit Darstellung des UTD-relevanten Bereichs

## 5.2 Auslaugung von IfT30

### 5.2.1 Sättigungsverhältnisse in den Eluaten

Die Sättigungsverhältnisse in den Eluaten der einzelnen Kaskaden wurden mit EQ3 berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.15 bis 5.17 auf den nächsten Seiten aufgeführt.

Die Übereinstimmung zwischen den experimentell beobachteten und den über die Sättigungsaffinitäten der Eluatlösungen zu erwartenden Bodenkörper ist bei dieser Versuchsreihe wesentlich schlechter als bei den beiden Versuchsreihen mit dem Abfallstoff IfT96. Das Geschehen wird über die Modellrechnungen qualitativ nur zum Teil beschrieben. Mineralogisch wurden die Minerale Halit, Blödit, Hexahydrat und D'Ansit nachgewiesen. Während Blödit in allen Kaskaden als Bodenkörper auftrat, wurde ab der 15. Kaskade kein Halit mehr im Bodenkörper nachgewiesen. Für Blödit, Halit und Hexahydrat errechnen sich in den ersten Kaskaden auch in der Tat Sättigungen. Beim Halit geht diese nach den Rechnungen aber bereits ab der 5. Kaskade, beim Blödit ab der 15. Kaskade verloren, während für Hexahydrat ab der 6. Kaskade starke Übersättigungen berechnet werden. Dies gilt auch für eine Reihe anderer, speziell sulfatischer Minerale (Anhydrit, Epsomit, Gips und Polyhalit).

Am Ende der Kaskadenauslaugung errechnen sich für viele Minerale hohe negative Werte für die Sättigungsaffinität. Dieses Verhalten zeigt deutlich die Grenzen der Anwendbarkeit der vorliegenden Datenbasis für geochemische Modellrechnungen. In den Eluatlösungen treten neben relativ hohen Zinkionenkonzentrationen, die nach der 5. Kaskade schon über 2 mol/kg H<sub>2</sub>O betragen, auch sehr hohe Chloridkonzentrationen von über 10 mol/kg H<sub>2</sub>O auf (siehe Kap. 3.2.2). Die Modellrechnungen müssen hier zwangsläufig falsche Werte liefern, da die in den Lösungen auftretende Bildung von Zinkchlorokomplexen bei der Ermittlung der Pitzerkoeffizienten nicht berücksichtigt worden ist (siehe dazu auch Kap. 4.3).

**Tabelle 5.15** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung

Kas- kade	Anhydrit	Antarocit	Glaserit	Arcanit	Bischofit	Blödit	Brucit	Carnallit
Aus*	-0.116	-6.660	-4.682	-3.032	-1.545	-2.178	-2.702	-0.462
1-1	0.486	-6.917	-2.924	-2.193	-1.692	-0.602	-2.798	-0.519
1-2	-0.424	-7.621	-3.501	-2.310	-2.749	-2.075	-4.139	-1.977
2-1	0.502	-7.184	-2.477	-1.941	-2.257	-0.593	-3.563	-1.214
2-2	0.470	-7.146	-2.585	-1.979	-2.346	-0.787	-3.688	-1.335
3-1	0.706	-7.355	-2.114	-1.795	-2.636	-0.277	-4.092	-1.732
3-2	0.282	-7.647	-2.297	-1.863	-2.793	-0.617	-4.311	-1.941
4-1	0.782	-7.417	-2.160	-1.811	-3.117	-0.498	-4.793	-2.414
4-2	0.719	-7.354	-2.014	-1.727	-3.014	-0.500	-4.633	-2.191
5-1	0.849	-7.482	-2.195	-1.831	-3.400	-0.575	-5.237	-2.836
5-2	1.088	-7.428	-2.062	-1.798	-3.306	-0.205	-5.115	-2.760
6	0.961	-7.477	-2.018	-1.755	-3.542	-0.457	-5.487	-3.012
7	1.407	-7.443	-2.413	-1.994	-3.988	-0.364	-6.313	-3.936
8	1.480	-7.471	-2.567	-2.071	-4.349	-0.482	-6.965	-4.549
9	1.711	-7.526	-2.612	-2.126	-4.726	-0.197	-7.752	-5.323
10	1.807	-7.491	-2.703	-2.171	-5.084	-0.233	-8.488	-5.964
11	3.263	-6.160	-2.622	-2.121	-5.512	-0.196	-9.292	-6.676
12	3.217	-6.484	-2.600	-2.142	-6.040	0.433	-10.720	-7.932
13	2.553	-7.122	-2.788	-2.253	-6.490	0.637	-11.978	-8.967
14	2.651	-6.937	-2.683	-2.18	-6.755	0.471	-12.453	-9.297
15	2.317	-7.197	-2.698	-2.164	-7.021	0.062	-12.726	-9.527
16	1.778	-6.021	-6.449	-4.029	-7.315	-1.943	-15.070	-11.328
17	2.104	-7.324	-2.517	-2.032	-7.351	-0.411	-13.027	-9.728
18	0.633	-5.276	-9.792	-5.673	-7.586	-4.420	-16.856	-12.555
19	0.690	-5.583	-8.666	-5.109	-7.596	-3.809	-16.557	-12.237
20	-1.032	-4.319	-13.675	-7.607	-7.442	-6.896	-18.768	-13.542
21	-1.045	-4.546	-13.459	-7.472	-7.610	-6.990	-18.760	-13.625

\* Ausgangslösung

**Tabelle 5.15** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung (Fortsetzung)

Kas- kade	Epsomit	Glaubert	Gips	Halit	Hexa- hydrit	Kainit	Kieserit	Leonit
Aus*	-0.549	-2.286	-0.558	-0.190	-0.515	-0.462	-0.729	-2.033
1-1	-0.072	-0.686	-0.023	-0.019	-0.004	0.241	-0.051	-0.616
1-2	-0.298	-2.398	-0.636	-0.763	-0.378	-0.979	-1.166	-1.404
2-1	-0.088	-0.530	0.070	-0.206	-0.058	-0.057	-0.295	-0.494
2-2	-0.133	-0.663	0.070	-0.270	-0.119	-0.200	-0.437	-0.626
3-1	-0.035	-0.040	0.289	-0.274	-0.013	-0.176	-0.291	-0.319
3-2	-0.127	-0.627	-0.079	-0.374	-0.134	-0.432	-0.551	-0.564
4-1	-0.086	-0.008	0.449	-0.490	-0.106	-0.596	-0.592	-0.512
4-2	-0.144	-0.030	0.376	-0.392	-0.159	-0.513	-0.619	-0.470
5-1	-0.093	0.051	0.557	-0.622	-0.133	-0.823	-0.723	-0.600
5-2	0.053	0.457	0.758	-0.574	0.031	-0.620	-0.463	-0.365
6	-0.084	0.290	0.682	-0.631	-0.131	-0.873	-0.751	-0.534
7	0.240	0.659	1.230	-1.028	0.142	-1.233	-0.734	-0.603
8	0.360	0.657	1.412	-1.280	0.208	-1.581	-0.939	-0.722
9	0.796	0.963	1.793	-1.611	0.568	-1.843	-0.956	-0.568
10	1.038	1.011	2.043	-1.896	0.734	-2.193	-1.176	-0.601
11	1.307	2.481	3.663	-2.198	0.921	-2.534	-1.397	-0.528
12	2.409	2.541	4.003	-2.862	1.829	-2.933	-1.453	-0.026
13	3.200	1.833	3.701	-3.414	2.439	-3.452	-1.749	0.111
14	3.183	1.926	3.895	-3.518	2.375	-3.724	-2.052	0.023
15	2.863	1.512	3.567	-3.529	2.052	-4.019	-2.390	-0.289
16	4.198	-0.935	3.982	-5.058	2.909	-6.103	-3.921	-2.252
17	2.404	1.265	3.341	-3.484	1.599	-4.325	-2.812	-0.597
18	4.556	-3.835	3.557	-6.070	2.907	-8.140	-5.722	-4.618
19	4.377	-3.217	3.462	-5.743	2.804	-7.687	-5.444	-4.005
20	5.519	-7.463	2.876	-7.216	3.378	-10.274	-7.708	-7.063
21	5.272	-7.450	2.779	-7.184	3.174	-10.269	-7.706	-7.050

\* Ausgangslösung

**Tabelle 5.15** Mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen der Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT96 mit Q-Lösung (Fortsetzung)

Kas- kade	Mirabilit	Na <sub>2</sub> Ca (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Oxychlorid-Mg	Schonit	Polyhalit	Sylvin	Syngentit	Thenardit
Aus*	-5.397	-5.816	-2.656	-2.297	-0.106	-0.316	-1.731	-2.982
1-1	-4.734	-3.284	-2.907	-0.947	2.583	-0.225	-0.323	-1.983
1-2	-4.054	-5.502	-5.299	-1.438	-0.321	-0.626	-1.202	-2.786
2-1	-4.216	-2.914	-4.299	-0.749	2.662	-0.355	-0.017	-1.844
2-2	-4.152	-3.115	-4.514	-0.849	2.432	-0.388	-0.071	-1.945
3-1	-3.845	-2.120	-5.274	-0.558	3.226	-0.494	0.341	-1.557
3-2	-3.729	-2.814	-5.653	-0.746	2.078	-0.546	-0.123	-1.720
4-1	-3.473	-2.049	-6.524	-0.667	3.103	-0.695	0.443	-1.602
4-2	-3.485	-2.041	-6.238	-0.636	3.029	-0.576	0.459	-1.561
5-1	-3.276	-1.957	-7.311	-0.714	3.107	-0.834	0.510	-1.610
5-2	-3.299	-1.422	-7.099	-0.517	3.858	-0.852	0.763	-1.443
6	-3.086	-1.579	-7.751	-0.636	3.385	-0.868	0.704	-1.483
7	-2.651	-1.184	-9.161	-0.602	4.105	-1.346	0.963	-1.559
8	-2.184	-1.153	-10.265	-0.613	4.025	-1.599	1.014	-1.635
9	-1.357	-0.621	-11.559	-0.308	4.490	-1.995	1.264	-1.56
10	-0.633	-0.467	-12.765	-0.187	4.494	-2.279	1.392	-1.607
11	0.197	1.180	-14.104	0.050	7.317	-2.562	2.980	-1.594
12	2.233	1.733	-16.317	0.937	7.341	-3.290	3.106	-1.488
13	4.001	1.343	-18.247	1.437	5.787	-3.876	2.513	-1.531
14	4.473	1.525	-19.045	1.445	5.801	-3.940	2.731	-1.537
15	4.422	1.037	-19.584	1.138	4.814	-3.903	2.416	-1.617
16	7.292	-2.361	-22.769	0.130	0.817	-5.411	0.490	-3.524
17	4.328	0.746	-20.207	0.817	4.091	-3.776	2.328	-1.650
18	9.134	-6.298	-25.224	-1.516	-4.558	-6.367	-1.940	-5.280
19	8.935	-5.269	-24.857	-1.055	-3.679	-6.040	-1.395	-4.718
20	12.086	-10.906	-27.529	-2.978	-11.315	-7.498	-5.046	-7.244
21	11.698	-10.949	-27.642	-3.048	-11.247	-7.413	-4.967	-7.216

\* Ausgangslösung

**Tabelle 5.16** Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Zn-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT30 mit Q-Lösung

Kas- kade	Gosartit	$K_2ZnCl_4$	$KZnCl_3 \cdot 2H_2O$	$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$	$Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Zinkit	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
Aus*	-11.331	-4.670	-5.113	-11.311	-4.859	-11.736	-5.016	-11.066
1-1	-6.999	-0.578	-1.180	-6.105	-0.710	-6.304	-1.223	-6.699
1-2	-5.478	-1.580	-1.485	-4.850	-1.952	-6.031	-0.967	-5.327
2-1	-6.382	-0.998	-1.394	-5.274	-1.128	-5.663	-1.393	-6.121
2-2	-6.222	-1.045	-1.375	-5.169	-1.189	-5.652	-1.329	-5.977
3-1	-6.343	-1.720	-1.960	-5.098	-1.684	-5.362	-1.946	-6.090
3-2	-6.031	-1.744	-1.876	-4.882	-1.720	-5.297	-1.789	-5.806
4-1	-6.045	-2.504	-2.459	-4.857	-2.372	-5.233	-2.339	-5.834
4-2	-6.118	-2.144	-2.230	-4.841	-2.071	-5.249	-2.188	-5.901
5-1	-6.074	-3.210	-2.985	-4.927	-3.004	-5.332	-2.825	-5.883
5-2	-6.320	-3.430	-3.225	-5.121	-3.147	-5.353	-3.075	-6.110
6	-6.402	-3.795	-3.523	-5.186	-3.519	-5.552	-3.419	-6.218
7	-6.523	-5.949	-5.097	-5.596	-5.358	-5.903	-4.740	-6.390
8	-6.423	-7.160	-5.948	-5.628	-6.405	-6.041	-5.467	-6.344
9	-6.327	-9.121	-7.361	-5.662	-8.009	-6.096	-6.669	-6.323
10	-6.167	-10.592	-8.395	-5.624	-9.252	-6.215	-7.565	-6.241
11	-5.665	-11.843	-9.199	-5.154	-10.294	-5.944	-8.217	-5.820
12	-4.986	-15.408	-11.650	-4.689	-13.153	-5.738	-10.261	-5.334
13	-4.313	-18.234	-13.528	-4.308	-15.368	-5.652	-11.817	-4.842
14	-4.227	-18.813	-13.946	-4.197	-15.882	-5.716	-12.239	-4.804
15	-4.137	-18.612	-13.777	-4.094	-15.769	-5.714	-12.103	-4.717
16	-3.143	-25.127	-17.829	-5.442	-20.894	-8.060	-15.265	-4.200
17	-4.265	-18.319	-13.624	-4.084	-15.659	-5.856	-12.068	-4.839
18	-2.667	-29.352	-20.378	-6.970	-24.151	-10.419	-17.294	-4.084
19	-3.230	-28.634	-20.140	-6.893	-23.662	-10.192	-17.303	-4.571
20	-2.258	-34.973	-23.885	-8.986	-28.327	-13.448	-20.252	-4.167
21	-2.110	-34.327	-23.408	-8.662	-27.913	-13.148	-19.807	-3.977

\* Ausgangslösung

**Tabelle 5.17** Mit EQ3 berechnete Sättigungen für Cd-haltige Minerale in den Eluatlösungen aus der Auslaugung des Abfalls IFT30 mit Q-Lösung

Kas- kade	$\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KCd}_2\text{Cl}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{CdCl}_{12}$	$\text{Mg}_2\text{CdCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Aus*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1-1	-6.455	-13.208	-3.225	-13.197	-2.624	-8.363	-5.086	-13.615
1-2	-6.566	-12.611	-3.960	-14.450	-4.708	-10.960	-6.610	-13.920
2-1	-5.984	-12.220	-2.942	-12.048	-2.768	-9.118	-4.969	-12.514
2-2	-6.117	-12.323	-3.132	-12.538	-3.073	-9.469	-5.222	-12.728
3-1	-6.546	-12.356	-3.654	-13.900	-3.906	-10.458	-5.663	-12.368
3-2	-6.245	-12.015	-3.448	-13.150	-3.884	-10.542	-5.549	-12.209
4-1	-6.826	-12.242	-4.199	-15.090	-5.097	-11.804	-6.355	-12.327
4-2	-6.552	-12.125	-3.797	-14.129	-4.331	-11.311	-5.887	-12.165
5-1	-6.727	-11.883	-4.269	-15.001	-5.603	-12.323	-6.510	-11.989
5-2	-6.789	-11.878	-4.321	-15.140	-5.692	-12.148	-6.484	-11.805
6	-6.908	-11.918	-4.493	-15.600	-5.936	-12.803	-6.705	-11.902
7	-7.619	-11.903	-5.760	-18.392	-8.689	-14.534	-8.185	-11.997
8	-7.992	-11.840	-6.467	-19.954	-10.207	-15.765	-9.035	-12.046
9	-8.608	-11.706	-7.592	-22.462	-12.596	-17.324	-10.275	-11.887
10	-9.115	-11.677	-8.499	-24.536	-14.432	-18.738	-11.314	-11.957
11	-9.428	-11.360	-9.217	-26.042	-16.081	-20.113	-12.188	-11.681
12	-10.406	-10.870	-11.213	-30.381	-20.455	-22.628	-14.400	-11.214
13	-11.067	-10.441	-12.731	-33.583	-23.910	-24.642	-16.074	-10.949
14	-11.304	-10.469	-13.104	-34.528	-24.525	-25.530	-16.495	-11.015
15	-11.270	-10.492	-13.038	-34.398	-24.351	-26.035	-16.482	-11.119
16	-12.527	-10.518	-16.519	-41.348	-32.833	-29.073	-20.557	-13.371
17	-11.405	-10.750	-13.036	-34.653	-23.960	-26.813	-16.529	-11.407
18	-13.393	-11.056	-18.881	-46.163	-38.424	-31.381	-23.268	-15.904
19	-13.611	-11.379	-18.657	-46.221	-37.140	-31.428	-22.870	-15.614
20	-14.680	-11.933	-22.036	-52.874	-45.463	-33.608	-26.601	-19.073
21	-14.536	-11.832	-21.745	-52.212	-44.874	-33.698	-26.414	-18.917

\* Ausgangslösung

## 5.2.2 Abfall und Modellabfall

Die Zusammensetzung des Modellabfalls ergibt sich aus den gemessenen Konzentrationen und den relativen Auslaugbarkeiten in einer Kaskade. Dabei wurde für die Hauptelemente wieder vollständige Auslaugbarkeit angenommen. Die Auslaugbarkeiten von Zn wurde aus den experimentellen Daten zu 65,5 % bestimmt. Da die Zinkkonzentrationen in den Eluaten praktisch linear anstiegen, wurde ein Mittelwert für sämtliche Kaskaden berechnet. Für Cd wurde vollständige Auslaugbarkeit angenommen.

**Tabelle 5.18** Zusammensetzung des Abfalls IfT 30 im Vergleich zu den Zusammensetzungen der Modellabfälle für die geochemische Modellierung (alle Angaben in mol/kg Abfall)

	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cd	Cl	SO <sub>4</sub>
Filterrückstand IfT 30	3,991	1,068	0,149	0,178	3,098	0,00174	3,833	3,143
Modellabfall IfT 30 (Auslaug. mit Q-Lsg.)	4,347	1,068	0,149	0,178	2,030	0,00174	3,833	3,144

Die Konzentrationen der beiden Anionen Chlorid und Sulfat im Modellabfall entsprachen den tatsächlichen Werten. Zum Ladungsausgleich wurde die Na-Konzentration im Modellabfall entsprechend erhöht.

### Definition des Modellabfalls

Die Definition eines Modellabfalls für den Abfallstoff IfT30 ist schwieriger als beim Abfall IfT96, da der Abfall IfT30 sowohl sulfatische als auch chloridische Mineralphasen enthält. Außerdem können die verschiedenen Kationen auch an mehr als eine Mineralphase gebunden vorliegen. Die mineralogische Analyse des Abfalls IfT30 ergab, daß zwei kompliziert zusammengesetzte Mineralen, Blödit ( $\text{Na}_{21}\text{Mg}(\text{SO}_4)_{10}\text{Cl}_3$ ) und Namuwite ( $(\text{Zn,Cu})_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), in relativ hohen Konzentrationen vorhanden sind. Zur Vereinfachung wurden diese beiden Mineralphasen in einfache Sulfate und Chloride umgerechnet (siehe Tabelle 5.19).

Bei dem experimentellen Abfall/Lösungs-Verhältnis von durchschnittlich 0,145 ergibt sich, daß die Reaktionslaufzahl  $z_1 = 1$  einem Abfall/Lösungsverhältnis von 1,81 bzw. einer Kaskadenzahl von 12,5 entspricht.

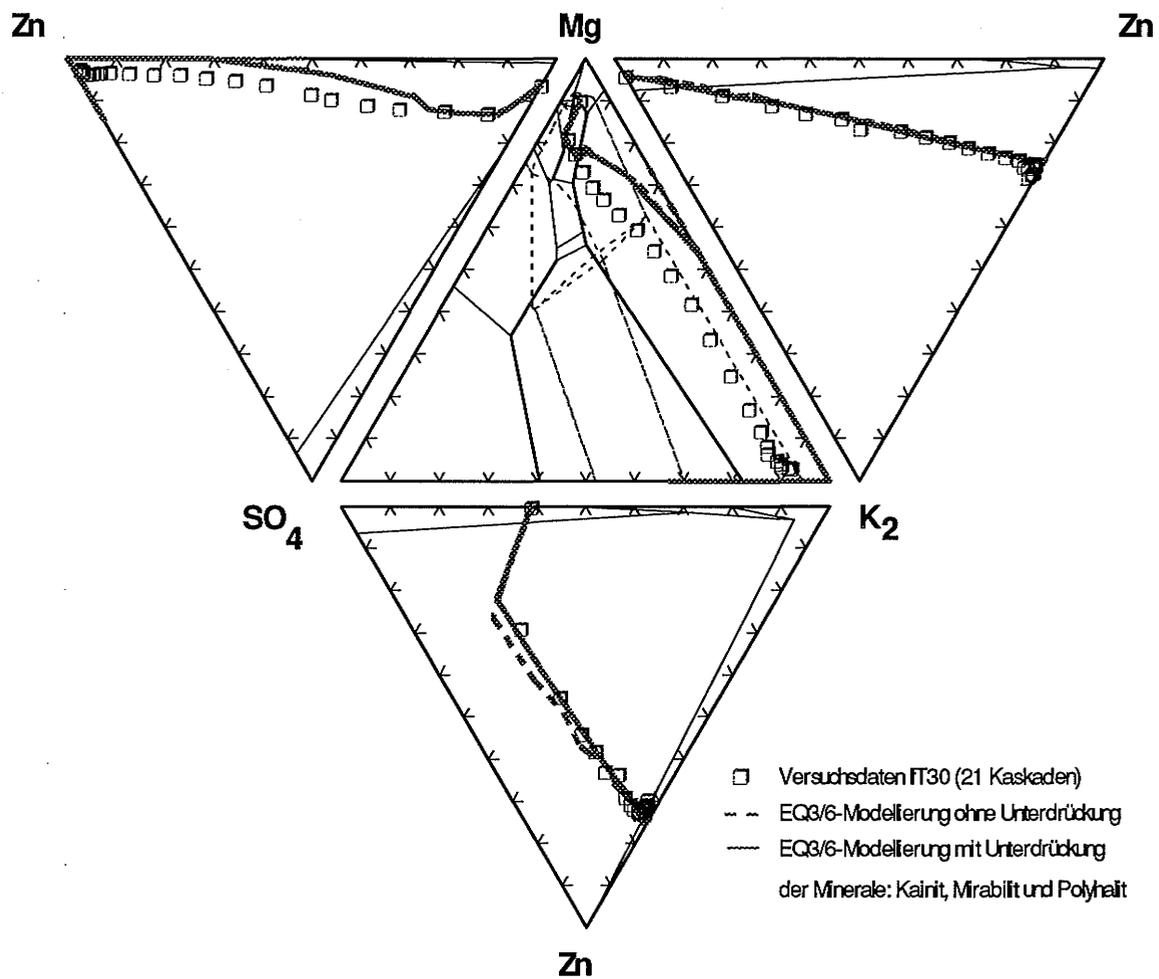
**Tabelle 5.19** Daten für die Ermittlung des Modellabfalls IFT96, seiner fiktiven mineralogischen Zusammensetzung und Eingabeparameter für die geochemische Modellierung der Auslaugung mit Q-Lösung

Konzentration im Abfall IFT30 (mg/kg)	Auslaugbarkeit (%)	Mineralphasen im Modellabfall	Menge im Modellabfall (Gew-%)	sk in der EG6-Eingabedatei	fj in der EG6-Eingabedatei
Na 91750	100	Halit Thenardit	22,43 15,60	224,3 156,0	2,76478 0,79134
K 41775	100	Sylvin	11,06	110,6	1,06846
Mg 4330	100	MgSO <sub>4</sub>	5,36	53,6	0,32092
Zn 202600	66,5	ZnSO <sub>4</sub>	45,50	455,5	2,03035
Cd 196	100	CdSO <sub>4</sub>	0,05	0,5	0,00174

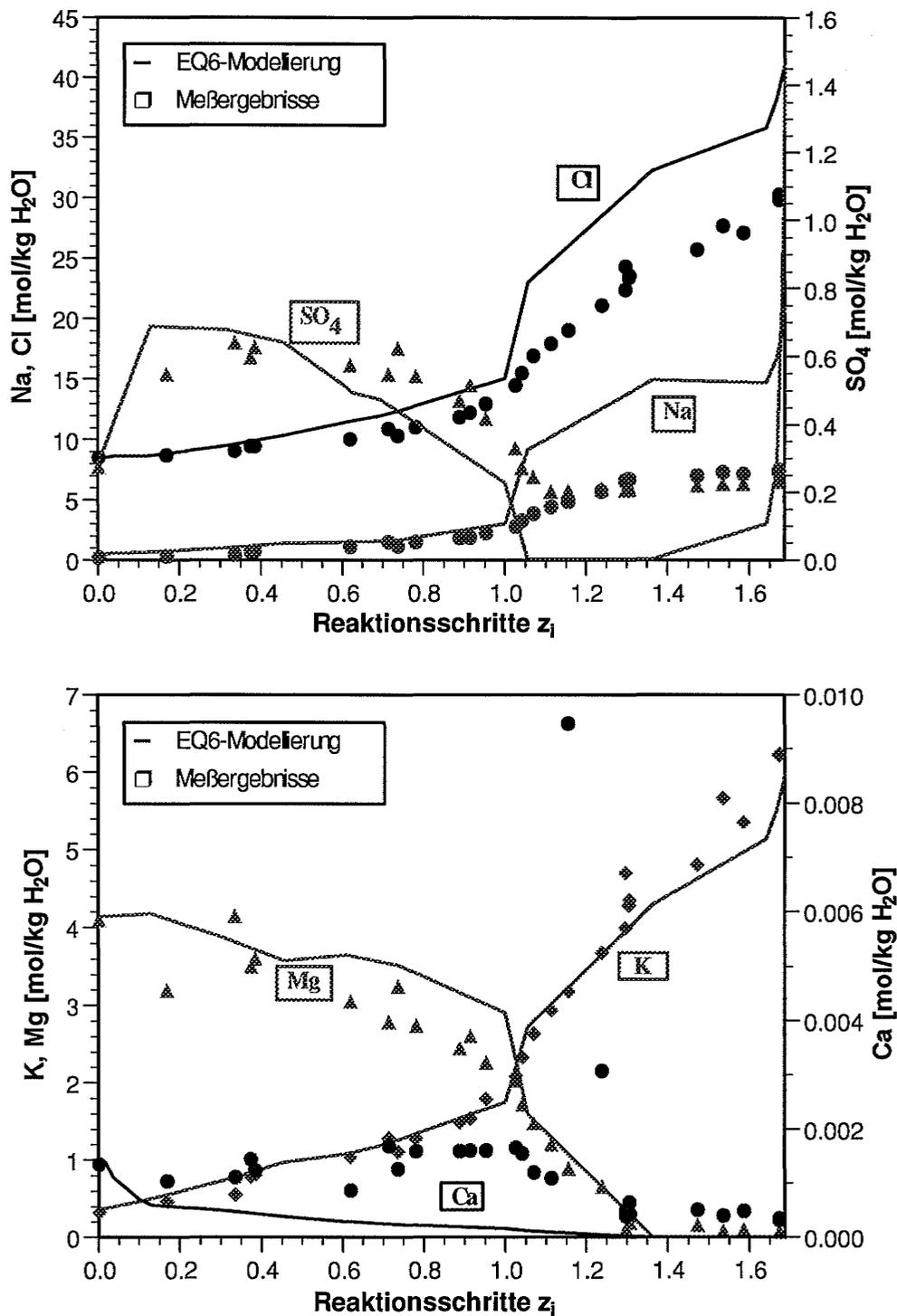
### 5.2.3 Modellierung der Auflösung des Modellabfalls IFT30 mit Q-Lösung

In den Bildern 5.27 bis 5.31 sind die Ergebnisse der geochemischen Modellrechnungen dargestellt. Abgebildet sind die Entwicklungen der Elementkonzentrationen in den Eluaten, die Mineralaffinitäten und der Wasserhaushalt. Im Normalfall wurden bei den Modellrechnungen die Bildung der Mineralphasen Kainit, Mirabilit und Polyhalit unterdrückt, weil damit eine bessere Anpassung an die Ergebnisse erzielt wurde. Der Unterschied zwischen den Berechnungen ohne und mit Unterdrückung dieser Mineralphasen ist in Bild 5.27 abzulesen. Die Unterdrückung einer Mineralphase bedeutet, daß diese nicht aus der Lösung ausfällt, obwohl die Sättigung für dieses Mineral errechnet wird. Die in der Mineralphase enthaltenen Elemente verbleiben also im Pool der Lösung.

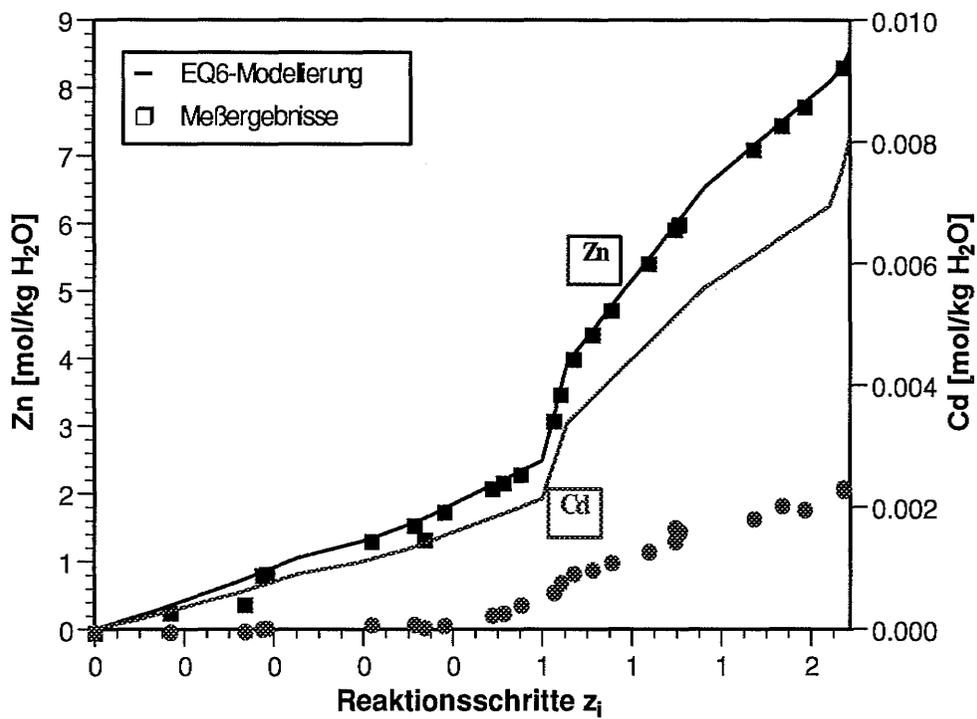
Während die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten bei geringen  $z_1$ -Werten, d.h. bei kleinen Kaskadenzahlen, noch ausreichend ist, nehmen die Abweichungen bei höheren Kaskadenzahlen stark zu. Dieser Trend ist in allen Bildern abzulesen. Diese Ergebnisse sind ein weiterer Beleg, daß die erweiterte Pitzer-Datenbasis in der vorliegenden Form für die Modellierung von zinkhaltigen Lösungen hoher Konzentrationen nicht geeignet ist, wenn in der Lösung zusätzlich relativ hohe Konzentrationen an Chloridionen vorliegen.



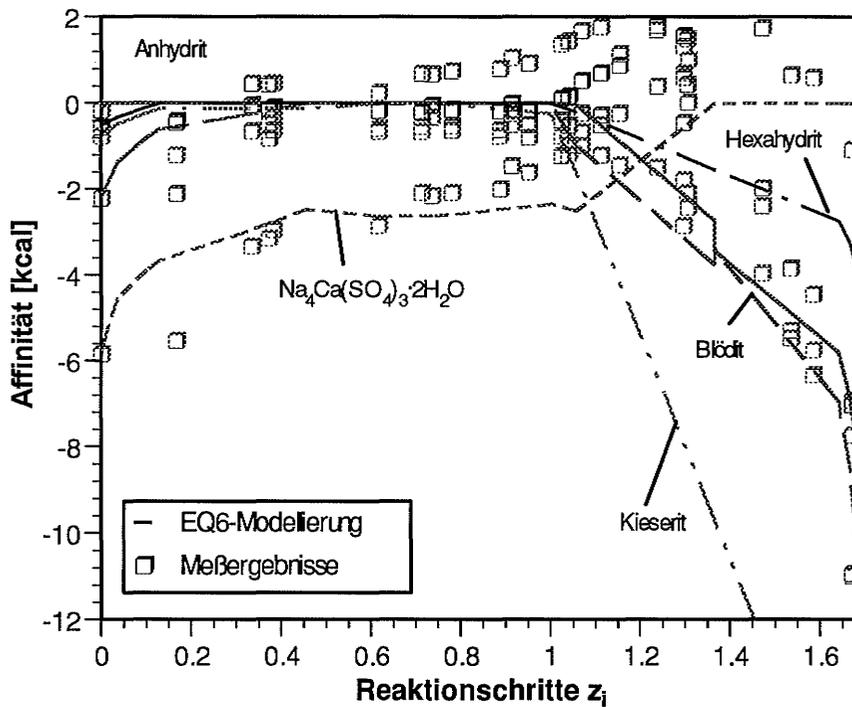
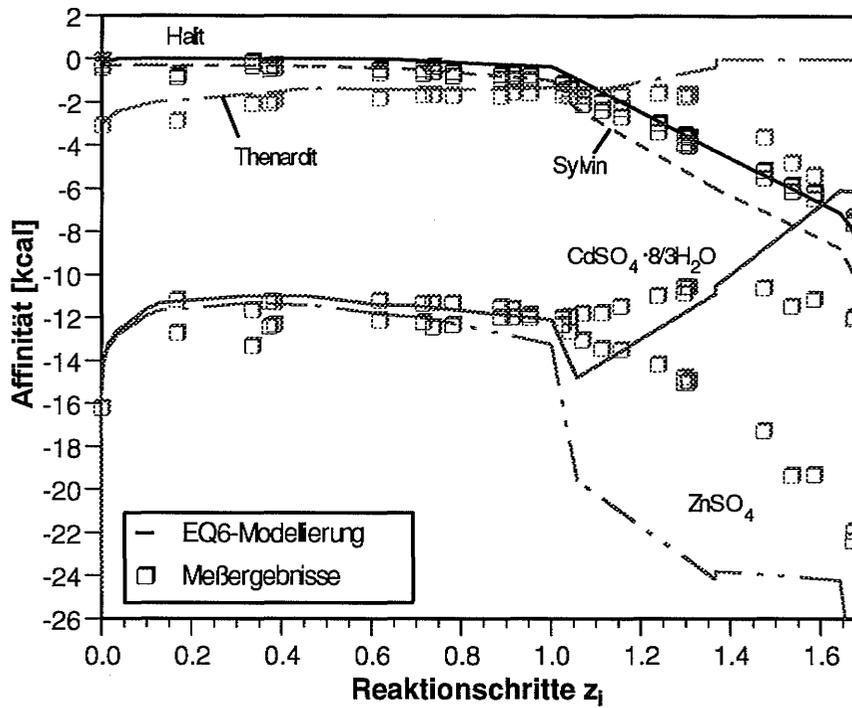
**Bild 5.27** Berechnete Lösungsentwicklung bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen – Darstellung der Lösungszusammensetzungen im aufgeklappten Tetraeder des Systems (Na)-K-Mg-Zn-(Cl)-SO<sub>4</sub>.



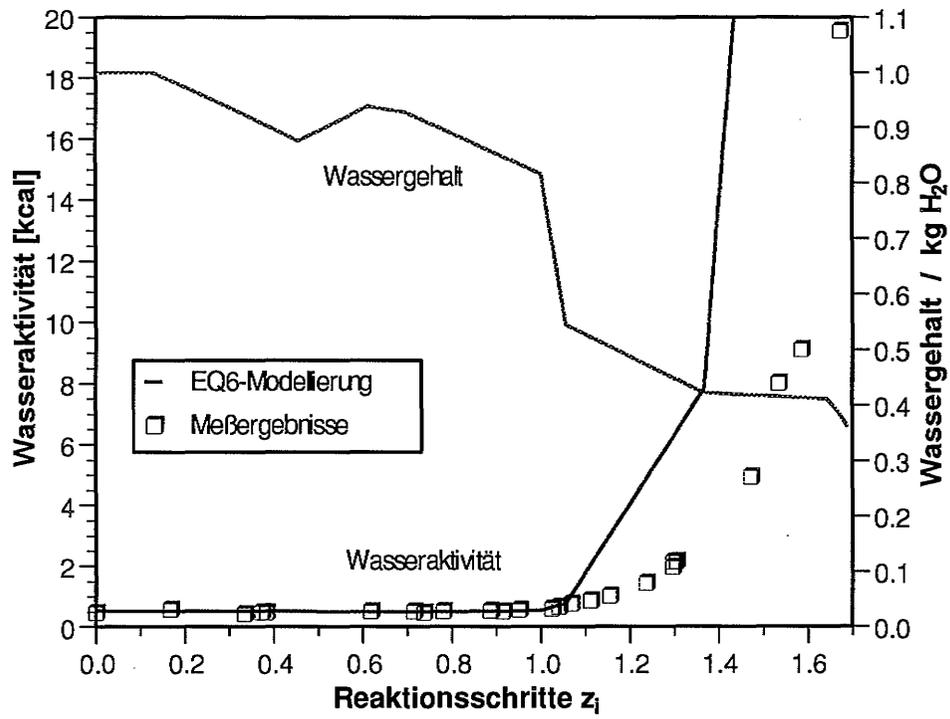
**Bild 5.28** Gehalte der Hauptelemente der Lösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



**Bild 5.29** Zn- und Cd-Gehalte der Lösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IfT30 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



**Bild 5.30** Entwicklung der Affinitäten der wichtigsten Minerale in den Eluatlösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IFT30 mit Q-Lösung – Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und geochemischer Modellierung



**Bild 5.31** Entwicklung der Wasseraktivität der Lösungen bei der Auflösung des Modellabfalls IFT30 mit Q-Lösung

## 6 Zusammenfassung

Es wurde ein neues Kaskadenauslaugverfahren für chemisch-toxische Abfallstoffe entwickelt, für die nach der TA Abfall die Ablagerung in Untertagedeponien (UTD) in Salzstöcken vorgesehen ist. Untersuchungen der Auslaugung von Schadstoffen aus Abfällen sind von großer Bedeutung, da bei einem eventuellen Lösungszutritt zu einer UTD die Schadstoffe in die Lösung gelangen und mit dieser zurück in die Biosphäre transportiert werden können.

Bei der Entwicklung des neuen Verfahrens wurde großer Wert darauf gelegt, daß die geochemischen Randbedingungen einer untertägigen Ablagerung, wie z.B. das Abfall/Lösungs-Verhältnis und die Art der Auslauglösungen, soweit wie möglich experimentell berücksichtigt werden. Somit liefert das neue Kaskadenauslaugverfahren reproduzierbare und, im Gegensatz zum bisher für solche Untersuchungen häufig verwendeten DIN-Verfahren 38414 (DEV S4), vor allem belastbare Daten für die Auslaugung von Schadstoffen durch Salzlösungen.

Die Praxistauglichkeit des neuen Auslaugverfahrens wurde anhand von mehreren Versuchsreihen mit unterschiedlichen Abfallstoffen und Salzlösungen getestet. Durch die Erfassung aller versuchsbegleitenden Meßgrößen, aller analytischen und mineralogischen Daten in einem zentralen Laborinformationssystem ist auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und eine Qualitätskontrolle nach GLP-Standard gewährleistet. Das Verfahren muß noch für den Routinegebrauch ausgebaut werden, um weitere Daten und Erfahrungen zu sammeln, damit das neue Verfahren eines Tages bei der Erarbeitung eines neuen DIN-Verfahrens für die Belange von Untertagedeponien in Salzformationen von Nutzen ist.

Das ursprünglich angestrebte Ziel, über eine Reihe von Kaskaden experimentell zum thermodynamischen Gleichgewicht mit allen im Abfall enthaltenen Inhaltsstoffen zu gelangen, kann in der Praxis nicht erreicht werden. Das scheitert an der sich dauernd reduzierenden Eluatmenge, die letztlich zu einem vorzeitigen Ende der Versuchsreihe führt. Die Erfahrung hat jedoch auch gezeigt, daß mit der eingesetzten Technik bis zu 20 Kaskaden durchführbar sind. Mit den Ergebnissen dieser Kaskaden können die Bahnen, in welchen die Reaktionen verlaufen, sehr genau verfolgt werden. Gelingt es nun über geochemische Modellrechnungen, den experimentell belegten Pfad exakt nachzuzeichnen, kann der noch fehlende Reaktionsverlauf bis zum endgültigen thermodynamischen Gleichgewicht glaubhaft vorhergesagt werden. Diese Aussage

gilt nur unter der Voraussetzung, daß das verwendete thermodynamische Modell und die benutzte Datenbasis richtig und in sich konsistent sind.

Für die geochemischen Modellrechnungen wurde das Programmpaket EQ3/6 eingesetzt. Die Aktivitäten der Lösungsbestandteile in solch konzentrierten Salzlösungen werden dabei korrekt mit Hilfe der Pitzer-Theorie berechnet. Diese Theorie verwendet eine Reihe empirischer, aus Meßdaten durch Datenanpassung zu ermittelnder, Parameter. Die bisherige Datenbasis, die am besten zur Modellierung von natürlichen Salzlösungen geeignet ist, wurde von Harvie, Møller und Weare entwickelt. Sie enthielt aber nur die Ionen und Minerale des hexären Systems der ozeanischen Salze und keine Schwer- oder Übergangsmetallspezies, so daß diese Datenbasis im Rahmen der vorliegenden Arbeit um die Elemente Zink und Cadmium erweitert wurde.

Die Eignung der erweiterten Datenbasis für geochemische Modellrechnungen wurde exemplarisch an zwei chemisch-toxischen Abfallstoffen getestet, die mit dem Kaskadenauslaugverfahren untersucht worden sind. Dazu wurde ein Flugstaub aus der Glasschmelzenbefeuerung (Abfallstoff IfT96) und ein Filtrerrückstand aus der Sondermüllverbrennung (Abfallstoff IfT30) herangezogen. Die experimentellen Daten der Kaskadenauslaugung wurden mit den berechneten Ergebnissen verglichen.

Für Zink und Cadmium wurde eine brauchbare Datenbasis geschaffen, die nicht nur eine verlässliche Berechnung von Meßdaten (osmotische Koeffizienten von Salzlösungen und Aktivitätskoeffizienten) in einfachen Systemen bis zu hohen Ionenstärken zuläßt, sondern auch die Ionenaktivitäten in den viel komplexeren Salzlösungen richtig berechnet. Problematisch ist allerdings die Modellierung zinkhaltiger Lösungen, die außerdem hohe Chloridkonzentrationen enthalten. Während in einfachen Systemen die Übereinstimmung mit den Meßwerten noch akzeptabel ist, treten bei komplexen Lösungszusammensetzungen, wie sie typischerweise bei den Eluaten der Auslaugversuche auftreten, starke Abweichungen zwischen berechneten Werten und den experimentellen Daten auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die ausgeprägte Neigung zur Bildung von Zinkchlorokomplexen in diesen Systemen durch die Datenbasis zur Zeit noch nicht berücksichtigt wird.

Für höhere Zn- bzw. Cd-Konzentrationen muß demnach die Datenbasis noch überprüft bzw. um die Zinkchlorokomplexe erweitert werden. Generell liegen die Zinkkonzentrationen in den untersuchten Eluaten um eine bis drei Größenordnungen höher als die Cd-Konzentrationen, aber häufig mit ca. 0,1 mol/kg H<sub>2</sub>O immer noch sehr niedrig.

Anhand von Abschätzungen wurde belegt, daß experimentell innerhalb von 20 Kaskaden bereits Abfall/Lösungs-Verhältnisse erreicht werden, die typisch für eine UTD sind. Bei der Auslaugung des Abfalls IfT96 mit Q- und NaCl-Lösung wird dieser Bereich des Reaktionspfades mit der geschaffenen Datenbasis im wesentlichen richtig beschrieben. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen und Sättigungsverhältnissen für die Auslaugung des Abfalls IfT96 mit NaCl- und Q-Lösung für alle betrachteten Elemente und Bodenkörper erhalten. Die Lösungen entwickelten sich, unabhängig von der eingesetzten Ausgangslösung, zu ähnlichen Endzusammensetzungen. Während die Entwicklung der Hauptelemente sich schnell einem stationären Zustand näherte, war ein Ende der Anreicherung bei einigen Neben- und Spurenelementen nicht abzusehen. Eine weniger gute Übereinstimmung mit den Modellrechnungen wurde für die Auslaugung des Abfalls IfT30 mit Q-Lösung erzielt, da in diesen Eluaten hohe Zinkkonzentrationen neben sehr großen Chloridkonzentrationen auftraten.

Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen der experimentell beobachteten und der berechneten Lösungsentwicklung sind für den Abfallstoff IfT96 auf der Basis der geochemischen Modellrechnungen Aussagen zu der maximal in einer UTD zu erwartenden Zink- und Cadmiumauslaugung möglich. Die Konzentrationen liegen bei Q-Lösung für Zink zwischen 0,035 und 0,181 mol/kg H<sub>2</sub>O bzw. für Cadmium zwischen 0,00054 und 0,00317 mol/kg H<sub>2</sub>O. Bei NaCl-Lösung liegen die Konzentrationen für Zink zwischen 0,072 und 0,151 mol/kg H<sub>2</sub>O bzw. für Cadmium zwischen 0,000207 und 0,00809 mol/kg H<sub>2</sub>O.

Genauere Bewertungskriterien für die Beurteilung der potentiellen Gefahren, die von solchen schadstoffbelasteten Salzlösungen ausgehen, fehlen zur Zeit noch. Ein Vergleich mit den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung zeigt, daß diese für viele toxische Schwer- und Übergangsmetalle um drei bis sechs Größenordnungen überschritten werden. Diese Beobachtung gilt generell für alle untersuchten chemisch-toxischen Abfallstoffe und die verschiedenen Ausgangslösungen.

Bei der Beurteilung und beim Vergleich von Auslaugdaten ist immer darauf zu achten, daß Werte miteinander verglichen werden, die bei gleichen Abfall/Lösungs-Verhältnissen ermittelt wurden. Dies gilt speziell beim Vergleich von Daten aus mehreren Laboratorien und bei Einsatz unterschiedlicher Auslaugverfahren. Ein unkritischer Vergleich der Meßergebnissen ohne Berücksichtigung dieser wichtigen experimentellen Randbedingungen kann leicht zu falschen Interpretationen führen.

Aus der vergleichenden Darstellung experimenteller und rechnerischer Ergebnisse

wurde deutlich, daß die Fülle von Informationen aus den Experimenten in die Beschreibung der Problemstellungen für die durchgeführten Modellierungen richtig umgesetzt und beschrieben wurden. Umgekehrt gilt auch der Schluß, daß diese Informationen sehr wichtig sind. Jede Modellierung kann nur so gut sein, wie die verwendeten Eingabedaten. Wenn diese nur unzulänglich bekannt sind, erhält man zwar Ergebnisse, die jedoch nicht belastbar, da sie nicht überprüfbar sind. Daraus folgt aber, daß man auch bei geochemischen Modellrechnungen, die sich auf eine gute thermodynamische Datenbasis stützen, in der Zukunft vorläufig noch nicht auf experimentelle Daten verzichten kann.

## 7 Literatur

- /ANO 90/ Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 5. Dezember 1990. BGBl. I Nr. 109, 2443, 1990
- /ANS 91/ Anstiss, R.G. und Pitzer, K.S.  
Thermodynamics of Very Concentrated Aqueous Electrolytes: LiCl, ZnCl<sub>2</sub>, and ZnCl<sub>2</sub>-NaCl at 25°C.  
*J. Solution Chem.* **20** (1991), 849-858.
- /AUR 91/ Aurand, K., Hässelbarth, U., Lange-Asschenfeldt, H. und Steuer, W. (Hrsg.)  
Die Trinkwasserverordnung, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1991
- /BAL 72/ Balarev, Chr., Karaivanova, W. und Dobрева, P.  
Untersuchung des Systems Kadmiumsulfat-Zinksulfat-Wasser bei 25,0°  
*Jahrb. Hochschule f. Chem. Techn.-Burgas* **9** (1972), 251 - 254 (russ.)
- /BAL 73/ Balarev, Chr., Dobрева, P. und Oikova, T  
Untersuchung der Systeme MgSO<sub>4</sub>-ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25,0°  
*Jahrb. Hochschule f. Chem. Techn.-Burgas* **10** (1973), 523 - 534 (russ.)
- /BAL 79/ Balarev, C.C. und Dobрева, P.G.  
The Cadmium Sulphate-Sulphuric Acid-Water and the Cadmium Sulphate-Sodium Sulphate-Water Systems at 25,0 °C  
*Compt. rend. Acad. bulg. Sci.* **32** (1979), 1495 - 1498
- /BAL 80/ Balarev, Chr. und Spasov, D.  
Formation of Double Salts from Chlorides of Bivalent Metals  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **25** (1980), 1551-1556
- /BAR 89/ Barin, I.  
Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and Part II  
Verlag Chemie, Weinheim, 1989
- /BAS 39/ Bassett, H., Henshall, J.H. und Sergeant, G.A.  
Isomorphous Replacement in Hydrated Salts. Part II. The System NaCl-CdCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and the Formation of Solid Solutions in the Systems NaCl-CdCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NaCl-CdCl<sub>2</sub>-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O  
*J. chem. Soc.*, (1939), 653 - 660

- /BAS 52/ Bassett, H., Henshall, J.H. und Sergeant, G.A.  
Isomorphous Replacement in Hydrated Salts. Part III. The System  $\text{CdCl}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe}^{\text{II}}, \text{Cu, or Ca}$ ) with a Discussion of Certain Solid Solutions found in these Systems  
*J. chem. Soc.*, (1952), 1795 - 1806
- /BMU 90/ Bundesministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit  
Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall), Teil 1: Technische Anleitung zur Lagerung CPB und Verbrennung von überwachungsbedürftigen Abfällen vom 10. April 1990. - GMBI 41(11), 170-224, 1990
- /BMU 91/ Bundesministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit  
Gesamtfassung der Zweiten allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall), Teil 1: Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/ physikalischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen vom 12. März 1991, GMBI I, S. 139 ff., Bonn, 1991
- /BOU 77a/ Bouchacourt, M., Saugier, M.-T. and Cohen-Adad, R.  
Système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . I. Le système ternaire limites  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* (1977), 842 - 846
- /BOU 77b/ Bouchacourt, M., Saugier, M.-T., Cohen-Adad, R. und Floreancig, A.  
Système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . II. Isotherme  $27^\circ\text{C}$   
*Bull. Soc. Chim. Fr.* (1977), 847 - 853
- /BRA 91/ Brasser, Th.,  
Die untertägige Ablagerung von Abfällen im Salzgestein  
GSF-Bericht 6/91, 498 S., Neuherberg, 1991
- /BUR 81/ Bursa, S. und Stanis-Lewicka, M.  
Badania nad równowaga ciecz-cialo stale w układzie  $\text{ZnSO}_4\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$   
*Chemia Stosowana* 25 (1981), 251 - 260
- /CAV 26/ Equilibrium in the systems nickel sulphate-potassium sulphate-water, zinc sulphate-potassium sulphate-water, and manganese sulphate-potassium sulphate-water at  $0^\circ\text{C}$   
*J. chem. Soc.* 126 (1928), 2628 - 2632
- /CAV 28/ Equilibrium in the Systems  $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $0^\circ$  and  $25^\circ$ ;  $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $0^\circ$ ,  $25^\circ$ , and  $35^\circ$ ; and  $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ$   
*J. chem. Soc.* 131 (1928), 2506 - 2514

- /DAN 57/ D'Ans, J. und Kaufmann, E.  
Lösungsgleichgewichte des Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{Cl}_2-\text{ZnSO}_4$   
*Z. anorg. allg. Chem.* **290** (1957), 334 - 347
- /DVWK 92/ DVWK (Hrsg.)  
Anwendung hydrogeochemischer Modelle  
DVWK-Schriften 100, 344 S., Verlag Paul Papey, Hamburg und Berlin,  
1992
- /FIL 71a/ Filippov, V.K., Yakimov, M.A., Makarevskii, V.M., Lukina, L.G.  
Activity of Water in the  $\text{CdCl}_2-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdBr}_2-\text{KBr}-\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CdI}_2-\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$   
Ternary Systems at 25 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **16** (1971), 1653-1655
- /FIL 71b/ Filippov, V.K., Makarevskii, V.M., Yakimov, M.A.  
The Cadmium Chloride-Potassium Chloride-Water, Cadmium Bromide-  
Potassium Bromide-Water, and Cadmium Iodide-Potassium Iodide-Water  
Systems at 25 ° and 35 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **16** (1971), 1752-1753
- /FIL 73/ Filippov, V.K., Makarevskii, V.M., Yakimov, M.A.  
Thermodynamic Investigation of the  $\text{CdSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  Ternary System  
at 25 ° and 35 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **18** (1973), 887-888
- /FIL 82/ Filippov, V.K., Antonova, V.A., Foland, P. und Cajko, I.G.  
Thermodynamische Untersuchung des Systems  $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{ZnSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  bei  
25 °C  
*Vestn. Len. Gos. Univer.* **22** (1982), 63 - 67 (russ.)
- /FIL 83/ Filippov, V.K., Fedorov, Yu.A. und Charykov, N.A.  
Solubility in the  $\text{NaCl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  Systems at 25 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **28** (1983), 1795 - 1797
- /FIL 85/ Filippov, V.K., Nokhrin, V.I. und Muzalevskaja, A.P.  
A Thermodynamic Study of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{ZnSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CdSO}_4-$   
 $\text{H}_2\text{O}$  Systems at 25 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **30** (1985), 1372 - 1374
- /FIL 86/ Filippov, V.K., Barkov, D.S. und Fedorov, Y.A.  
Application of the Pitzer Equations to the Solubility of Ternary Aqueous  
Nitrate Solutions at 25 Degrees C.  
*J. Solution Chem.* **15** (1986), 611-619
- /FIL 87/ Filippov, V.K., Charykov, N.A. und Rummyantsev, A.V.  
Application of Pitzer's Method to Water-Salt Systems with Complex  
Formation in Solution  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR (engl. Ausgabe)* **296** (1987), 936 - 938

- /GOL 81/ Goldberg, R.N.  
 Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: Bi-univalent compounds of zinc, cadmium, and Ethylene bis(trimethylammonium) chloride and iodide  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** (1981), 1-55
- /HAG 95/ Hagemann, S.  
 Verfahren zur Charakterisierung schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle und ihre Auslaugung durch hochsalinare Lösungen  
 Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 139 S., 1995
- /HAR 80/ Harvie, C. E. und Weare, J. H.  
 The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O from zero to high concentration at 25°C  
*Geochimica et Cosmochimica Acta* **44** (1980), 981 - 997
- /HAR 82/ Harvie, C. E., Eugster, H. P. und Weare, J. H.  
 Mineral equilibria in the six-component seawater system Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C. II: Compositions of the saturated solutions  
*Geochimica et Cosmochimica Acta* **46** (1982), 1603 - 1618.
- /HAR 84/ Harvie, C. E., Møller, N. und Weare, J. H.  
 The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C  
*Geochimica et Cosmochimica Acta* **48** (1984), 723 - 751
- /HAU 89/ Haung, H.  
 Estimation of Pitzer's Ion Interaction Parameters for Electrolytes Involved in Complex Formation Using a Chemical Equilibrium Model  
*J. Solution Chem.* **18** (1989), 1069 - 1084
- /HER 36/ Hering, H.  
*Ann. Chim.* **11** (1936), 483
- /HOM 91/ Hommel, G.  
 Handbuch der gefährlichen Güter, 2. Aufl.  
 Springer Verlag, Berlin, 1991
- /HUD 64/ Hudgins, C.M.  
 Solubility and Density Studies of the CaCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System at 0° and 25 °C  
*J. Chem. Eng. Data* **9** (1964), 434 - 436
- /KIM 88/ Kim, H.-T., Frederick Jr., W.J.  
 Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25 °C. 1. Single Salt Parameters  
*J. Chem. Eng. Data* **33** (1988), 177 - 184

- /KOP 05/ Koppel, J.  
Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze  
*Z. phys. Chem.* **52** (1905), 413 - 436
- /KRU 94/ Krupkova, D. und Sosnowski, R.  
Löslichkeit von Calciumsulfat in Zinkelektrolyten und Tests für die kontrollierte Trennung von Gips aus ihnen.  
*Rudy Metale* **39** (1994), 39 - 42 (poln.)
- /LIP 16/ Lipscomb, G.F. und Hulett, G.A.  
A Study of Double Salts in Standard Cells  
*J. Phys. Chem.* **20** (1916), 75 - 82
- /LPG 94/ Li, J., Polka, H.-M. und Gmehling, J.  
A  $g^E$  Model for Single and Mixed Solvent Electrolyte Systems.  
I. Model and Results for Strong Electrolytes  
*Fluid Phase Equilibria* **94** (1994), 89 - 114
- /MER 84/ Merian, E.  
Metalle in der Umwelt  
Verlag Chemie, Weinheim, 1984
- /MIL 84/ Millero, F.J. und Byrne, R.H.  
Use of the Pitzer Equations to Determine the Medium Effect on the Formation of Lead Chloro Complexes  
*Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, (1984), 1145 - 1150
- /MUE 95/ Mühlenweg, U.  
private Mitteilung (1995)
- /NOE 79/ Nölle, G.  
Technik der Glasherstellung, Verlag Harri Deutsch, Thun, 1979.
- /OIK 76/ Oikova, T., Balarev, Chr. und Makarov, L.L.  
Thermodynamic Properties of the Magnesium Sulphate - Cobalt Sulphate - Water and Magnesium Sulphate - Zinc Sulphate - Water Systems at 25.0 °C  
*Russ. J. Phys. Chem.* **50** (1976), 205 - 208
- /OIK 80/ Oikova, T. und Barkov, D.  
Über die Veränderung der mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten der Komponenten in Dreistoffsystemen, aus denen reine Salze kristallisieren  
*Z. anorg. allg. Chem.* **460** (1980), 235 - 240
- /PIT 73a/ Pitzer, K.S.  
Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations  
*J. Phys. Chem.* **77** (1973), 268-277

- /PIT 73b/ Pitzer, K.S. und Mayorga, G.  
Thermodynamics of electrolytes II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent  
*J. Phys. Chem.* **77** (1973), 2300-2308
- /PIT 74a/ Pitzer, K.S. und Kim, J.J. (1974)  
Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes  
*J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5701-5708
- /PIT 74b/ Pitzer, K.S. und Mayorga, G.  
Thermodynamics of electrolytes III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes  
*J. Solution Chem.* **3** (1974), 539-546
- /PIT 75/ Pitzer, K.S.  
Thermodynamics of electrolytes V. Effects of higher-order electrostatic terms  
*J. Solution Chem.* **4** (1975), 249-265
- /PIT 91/ Pitzer, K.S.  
Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation. - Kap.3 in "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Edition", Ed.: K.S. Pitzer, CRC Press, Boca Raton, p. 75 - 153, 1991
- /POL 94/ Polka, H.-M., Li, J. und Gmehling, J.  
A  $g^E$  Model for Single and Mixed Solvent Electrolyte Systems.  
II. Results and Comparison with Other Models  
*Fluid Phase Equilibria* **94** (1994), 115 - 127
- /RAR 89/ Rard, J.A. und Miller D.G.  
Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of  $ZnCl_2(aq)$  at 298,15 K  
*J. Chem. Thermodynamics* **21** (1989), 463-482
- /REI 95/ Reichelt, C., Brasser, T. Bahadir, M., Fischer, R., Lorenz, W. und Petersen, C.  
Auswahl und Untersuchung UTD-relevanter Abfallarten - Abschlußbericht  
GSF-Bericht 31/95, 376 S., Neuherberg, 1995
- /ROB 70/ Robinson, R.A. und Stokes, R.H.  
Electrolyte Solutions, Second Edition (revised)  
Butterworths & Co., London, England, 1970

- /SCH 93/ Schreiber, D.R., Huebner, J. und Rahmani, S.  
Thermodynamic Properties of Transition Metals in Aqueous Solution: 3.  
The Heats of Mixing Aqueous Solutions of CdCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> and ZnCl<sub>2</sub> with  
NaCl at Varying Ionic Strength at 25 °C  
*J. Solution Chem.* **22** (1993), 457 - 467
- /SHE 67/ Shevchuk, V.G. und Kost, L.L.  
The MgSO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System at 25 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **12** (1967), 562 - 564
- /SHE 69/ Shevchuk, V.G. und Moshinskii, A.S.  
The ZnCl<sub>2</sub>-ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and NaCl-ZnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Systems at 25 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **14** (1969), 1316 - 1318
- /SHE 70/ Shevchuk, V.G. und Moshinskii, A.S.  
The 2NaCl + ZnSO<sub>4</sub> = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O at 25 °C  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **15** (1970), 112 - 113
- /SIL 78/ Silvester, K.S. und Pitzer, K.S.  
Thermodynamics of Electrolytes. X. Enthalpy and the Effect of  
Temperature on the Activity Coefficients.  
*J. Solution Chem.* **7** (1978), 327-337
- /STO 48/ Stokes, R.H.  
A Thermodynamic Study of Bivalent Metal Halides in Aqueous Solution.  
Part XVI – Complex Ion Formation in Zinc Halide Solutions  
*Trans. Faraday Soc.* (1948), 137 - 141
- /TSC 36/ Tschischikov, D.M. und Schachov, A.S.  
Untersuchung der Löslichkeit im System Bleichlorid-Calciumchlorid-  
Zinkchlorid im wässrigen Medium  
*Zhur. Priklad. Khim.* **9** (1936), 1387 - 1393 (russ.)
- /UBA 94/ Umweltbundesamt  
Daten zur Umwelt 1992/93, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1994.
- /VOS 40/ Vosburgh, W.C., Dibeler, V.H., Parks, H.C. und Miller, W.J.  
The System Magnesium Sulfate, Cadmium Sulfate and Water at 25 and  
40 °  
*J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940), 1472 - 1474
- /WOL 83/ Wolery, T. J.  
EQ3NR: A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-  
Solubility Calculations. User's Guide and Documentation  
Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 1983

/WOL 92a/ Wolery, T. J.  
EQ3NR: A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-  
Solubility Calculations. Theoretical Manual, User's Guide, and Related  
Documentation (Version 7.0)  
Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 1992

/WOL 92b/ Wolery, T. J. und Daveler, S. A.  
EQ6: A Computer Code for Reaction-Path Modeling of Aqueous  
Geochemical Systems. Theoretical Manual, User's Guide, and Related  
Documentation (Version 7.0)  
Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 1992

**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1  
**50667 Köln**  
Telefon +49 221 2068-0  
Telefax +49 221 2068-888

Forschungsinstitute  
**85748 Garching b. München**  
Telefon +49 89 32004-0  
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200  
**10719 Berlin**  
Telefon +49 30 88589-0  
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4  
**38122 Braunschweig**  
Telefon +49 531 8012-0  
Telefax +49 531 8012-200

**[www.grs.de](http://www.grs.de)**

Arbeitstitel für den Buchrücken