



Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH

## **Geochemische Barriereeffizienz im anaeroben Deponienahfeld einer UTD**

Thomas Brassler  
Dagmar Schönwiese  
Cathrin Hühne

Oktober 2009

### **Anmerkung:**

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02 C 1254 gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

**GRS-A-3517**

An der Durchführung des Vorhabens, das vorliegendem Bericht zugrunde liegt, waren folgende Institutionen und Personen beteiligt:

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH  
Fachbereich Endlagersicherheitsforschung  
Dr. Thomas Brassler, Dr. Dagmar Schönwiese, Dr. Sven Hagemann  
Theodor-Heuss-Straße 4  
38122 Braunschweig

Technische Universität Braunschweig  
Leichtweiß-Institut für Wasserbau  
Prof. Dr. Günter Meon, Dr. Cathrin Hühne, Dr. Dagmar Schönwiese  
Beethovenstraße 51a  
38106 Braunschweig

Technische Universität Braunschweig  
Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik  
Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Müfit Bahadir, Dr. Hubertus Wichmann, Brigitte Brinkmann  
Hagenring 30  
38106 Braunschweig

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeines.....	3
2.2	Stand von Wissenschaft und Technik .....	4
2.3	Gesamtziele des Vorhabens .....	6
<b>3</b>	<b>Problemstellung und Zielsetzung.....</b>	<b>7</b>
3.1	Allgemeines.....	7
3.2	Zielsetzung.....	7
<b>4</b>	<b>Übersichtsscreening.....</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Untersuchung der bakteriostatischen Wirkung und Charakterisierung organischer Inhaltsstoffe von festen Abfällen .....</b>	<b>23</b>
5.1	Aufgabenstellung .....	23
5.2	Methodik.....	23
5.3	Untersuchte Abfallproben.....	24
5.4	Ergebnisse .....	25
5.4.1	Proben mit Eigenaktivität .....	26
5.4.2	Proben mit Eigenaktivität nach Adaptionsphase .....	27
5.4.3	Toxisch wirkende Proben.....	29
<b>6</b>	<b>Untersuchungsprogramm und Analytik.....</b>	<b>33</b>
6.1	Homogenisierung und Korngrößenfraktionierung .....	33
6.2	Eingesetzte Geräte .....	33
6.3	Herstellung der Presstabletten mittels Handpresse .....	36
6.4	Herstellung der synthetischen Standards 1 und 2.....	38
6.5	Durchführung der Batchversuche .....	40
6.6	Aufbereitung der Proben nach dem Batchversuch .....	42

<b>7</b>	<b>Messungen und Ergebnisse.....</b>	<b>43</b>
7.1	Voruntersuchungen .....	43
7.1.1	Übersichts-Screening zur Auswahl geeigneter Abfallsysteme .....	43
7.1.2	Ausgewählte Abfallsysteme für Detailuntersuchungen .....	43
7.1.3	Beschreibung der ausgewählten Abfallsysteme.....	46
7.2	Analyseergebnisse der Eluate aus Batchversuchen .....	47
7.2.1	Analyseergebnisse der Eluate von Standard 1 .....	47
7.2.2	Analyseergebnisse der Eluate von Standard 2 .....	51
7.2.3	Analysenergebnisse der Abfalleluate .....	55
7.2.4	Analyseergebnisse Hauptelemente .....	69
7.2.5	Ergebnisse der Batchversuche .....	82
7.3	Messung der Feststoffe.....	85
7.3.1	Laserparameter für die Messung der NIST-Standards .....	85
7.3.2	Laserparameter zur Messung der Originalabfälle und Bodenkörper aus den Batchversuchen .....	89
7.4	Ausblick und Anmerkungen .....	90
<b>8</b>	<b>Geochemische Modellierung .....</b>	<b>91</b>
8.1	Anpassung von SM-Gehalten aus der geochemischen Modellierung an experimentelle Ergebnisse.....	91
8.2	Veränderungen der Schwermetalllöslichkeiten mit dem pH-Wert .....	94
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>97</b>
9.1	Allgemein .....	97
9.2	Speziell.....	100
9.3	EPA-Berichte zum Thema 'Immobilisation' .....	114

## **Abbildungsverzeichnis**

## **Tabellenverzeichnis**

**Anhang**                      Messvorschrift LA-ICP-MS

**Datenanhang**              Auf beigefügter CD





# 1 Zusammenfassung

Die im Rahmen des FuE-Vorhabens „Geochemische Barriereeffizienz im anaeroben Depositionsfeld einer Untertagedeponie“ durchgeführten Arbeiten tragen dazu bei, insbesondere redoxsensitive Mobilisierungsprozesse in komplexen salinaren Stoffsystemen besser verstehen zu können. Zu diesem Zweck wurden zunächst geeignete reale, UTD-relevante Abfälle ausgewählt. Das Mobilisierungsverhalten der in diesen Abfällen enthaltenen Schadstoffe wurde danach mittels Batchversuchen unter Verwendung verschiedener Fluide, wie synthetische Grundwässer und Salzlösungen sowie in unterschiedlichen geochemischen Milieus (aerob / anaerob) untersucht. Darauf aufbauend wurde eine geochemisch-analytische Methode zur speziesanalytischen Bestimmung redoxsensitiver Schwermetalle unter Verwendung des Laserablations-ICP-MS (LA-ICP-MS) zur entsprechenden Analytik der Originalabfälle sowie der festen Rückstände aus Batchversuchen entwickelt.

Bereits das zunächst durchgeführte Übersichtsscreening an einer Vielzahl von prinzipiell in Frage kommenden Abfällen hat verdeutlicht, dass sich das im Versuchsverlauf einstellende Redoxmilieu bei praktisch allen ausgewählten Abfällen in Abhängigkeit von aerober bzw. anaerober Versuchsdurchführung signifikant unterscheidet.

Mittels Untersuchung der bakteriostatischen Wirkung der ausgewählten Abfälle wurde überprüft, ob neben den bekannten bzw. zu erwartenden Schwermetallgehalten auch weitere, insb. organische Abfallinhaltsstoffe zum Gefährdungspotenzial dieser Abfälle beitragen. Mittels dieser Vorgehensweise konnten die Abfälle drei verschiedenen Gruppen zugeordnet werden: a) Abfälle, die eine biologische Eigenaktivität zeigen, b) Abfälle, die Eigenaktivität erst nach einer Adaptionsperiode zeigen und c) Abfälle, die unmittelbar toxisch wirken. Zu letzterer Gruppe gehören insbesondere Braunkohlenflugasche sowie verschiedene Rückstände aus der Abfallbehandlung (z. B. Flugasche, Filterstaub, Schlacke).

Die Batchversuche wurden mit Verbrennungsschlacke, Rost- und Kesselasche, Braunkohlenflugasche sowie zwei synthetischen Standardproben durchgeführt. Als Solventen dienten das sogenannte VG-Wasser (das ein Grundwasser mit geringem Mineralisierungsgrad repräsentiert), GW2-Wasser (entspricht einem höher mineralisierten Tiefengrundwasser) und IP9-Lösung (salinare Lösung). Berücksichtigt wurden zusätzlich zwei verschiedene Kornfraktionen ( $< 63 \mu\text{m}$  und  $63\text{-}500 \mu\text{m}$ ) sowie zwei unterschiedliche Elutionszeiten (Entnahme nach einem Tag und nach drei Tagen Elutionsdauer).

Nach Erarbeitung eines geeigneten Probenaufbereitungsverfahrens sowie der langwierigen Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von stabilen Pulverpräparaten (Presstabletten) für die Untersuchung der Feststoffe mittels LA-ICP-MS konnte im Rahmen des Vorhabens anhand von Messungen an NIST-Industriestandards und einer Abfallprobe eine Messmethode zur Analytik der Abfallfeststoffe entwickelt und festgelegt werden.

Die Analytik der Lösungen aus den Batchversuchen ergab, dass die Lösungen der synthetischen Standardproben bei oxidativen Eh-Werten (475-595 mV) pH-Werte im sauren Bereich aufweisen, während die Lösungen der Abfallproben bei einem etwas geringeren Eh-Wert (235-345 mV) basische pH-Werte aufweisen. Die Lösungen, der unter anaeroben Bedingungen eluierten Abfallproben weisen mit 100-200 mV die geringsten Eh-Werte bei basischen pH-Werten auf.

Die höheren Eh-Werte der Lösungen mit IP9-Lösung als Solvent korrespondieren bei den synthetischen Standardproben und dem Abfall CA 520 (Verbrennungsschlacke) mit den höchsten Elementgehalten.

Mittels der in einem parallel durchgeführten FuE-Vorhaben ("Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in Untertagedeponien" /HER 09/) entwickelten Anpassung von experimentell ermittelten Schwermetallgehalten an die geochemische Modellierung (EQ3/6) konnte gezeigt werden, dass die rechnerische Prognose des Mobilisierungsverhaltens am Beispiel der Elemente Blei, Zink und Cadmium zwar möglich ist, aber sehr stark von der Abfallzusammensetzung selbst, den verwendeten Fluiden, den Druck- und Temperaturbedingungen sowie Art und Dauer der Versuchsdurchführung abhängt und deshalb über Experimente begleitet und bestätigt werden muss.

Eine deutliche Schwermetallreduzierung ist insbesondere durch Veränderung der pH-Bedingungen möglich. Die praktische Umsetzung dieses Effektes ist, wie beispielhafte Untersuchungen an einer Flugasche gezeigt haben, durch Zumischung eines weiteren Abfalls, wie z. B. von Braunkohlenflugasche möglich.

Die praktische Anwendung von LA-ICP-MS zur Bestimmung der Verteilung redoxsensitiver Spezies in einem Abfall (bzw. einem Elutionsrückstand) erfordert - aufbauend auf der entwickelten Messmethode - weitere FuE-Aktivitäten.



## **2 Einleitung**

### **2.1 Allgemeines**

Mit der Stilllegung einer Untertagedeponie müssen nach TA Abfall Maßnahmen durchgeführt werden, die einen sicheren Abschluss der abgelagerten Abfälle vom Biozyklus gewährleisten. Ein entsprechender Nachweis ist in der Praxis aber bislang nur eingeschränkt zu erbringen, da - über lange geologische Zeiträume - ein Eindringen salinärer Lösungen oder von Grundwasser in eine UTD und nachfolgend ein Schadstoffaustrag und -transport im Deckgebirge nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden können. Dies gilt insbesondere für die gegenwärtig ausschließlich praktizierte Nutzung von Hohlräumen, die im Rahmen eines Gewinnungsbergbaues entstanden und infolgedessen in Hinblick auf die Wirksamkeit natürlicher geologischer Barrieren nicht optimiert sind.

Im Rahmen des so genannten Multibarrierenkonzeptes können unterschiedliche, natürlich vorhandene oder auch technisch hergestellte Barrieren aufgrund ihrer hydraulischen Dichtigkeit und / oder ihrer geochemischen (z. B. immobilisierenden) Eigenschaften wesentliche Beiträge zur Schadstoffrückhaltung leisten. Bei einer standortbezogenen Sicherheitsbeurteilung müssen deshalb alle auf einem potenziellen Ausbreitungsweg vorhandenen Barrieren sowie Ereignisabläufe im Gesamtsystem betrachtet und bewertet werden.

Neben technischen Barrieren kann aber auch bereits bei Ablagerung von Abfällen unmittelbar im Nahfeld einer UTD - ggf. nach Durchführung geeigneter Maßnahmen, wie z. B. Zugabe reduzierender Additive - eine weitgehende Immobilisierung von Schadstoffen, insb. Schwermetallen erfolgen bzw. herbeigeführt werden. Diesbezügliche Untersuchungen haben aber in der Vergangenheit meist die Tatsache zu wenig berücksichtigt, dass nach Abschluss einer UTD der anfänglich vorhandene Sauerstoff nach kurzer Zeit durch Sauerstoffzehrung (anorganisch durch Oxidations- sowie ggf. organisch durch Zersetzungsvorgänge) verbraucht ist und sich im Deponienahfeld anaerobe Verhältnisse einstellen. Dieser Sachverhalt muss bei der Bewertung der Langzeitsicherheit eines UTD-Systems aber berücksichtigt werden, da mit der Sauerstoffzehrung sowie weiteren Redoxvorgängen entscheidende geochemische Veränderungen verbunden sein können. Das Mobilisierungsverhalten von Schwermetallen und die langfristige Entwicklung des geochemischen Milieus unter solchen, sich verändernden Bedingungen konnten bisher nur unzureichend abgeschätzt werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Vorhabens „Geochemische Barriereeffizienz im anaeroben Deponienahfeld einer UTD“ (FKZ: 02C06088) (1998-2001) sind deshalb ergänzende Untersuchungen erforderlich, um die bereits in o. g. Vorhaben analysierten Vorgänge und Effekte zu vertiefen (UTD-relevante Abfallarten).

Untersuchungen, mit denen sich Reaktionsmechanismen von Schwermetallen unter anaeroben UTD-Bedingungen aufklären, nachvollziehen und darstellen lassen, stellen eine verbesserte wissenschaftliche Grundlage zur Beurteilung der Mobilität von schädlichen Abfallinhaltsstoffen dar und verbessern so die Bewertungsmöglichkeiten für das von untertägig abgelagerten Abfällen ausgehende Gefährdungspotential. Darüber hinaus lassen sich auch technische Maßnahmen zur Verbesserung der Langzeitsicherheit untertägiger Deponiesysteme ableiten.

## **2.2 Stand von Wissenschaft und Technik**

Untersuchungen zur Barrierewirksamkeit im Nahfeld einer UTD bei Zutritt salinärer Lösungen bzw. von Grundwasser (Milieuentwicklung, Wechselwirkungsreaktionen) wurden bislang weitgehend unter aeroben Versuchsbedingungen durchgeführt. Im Rahmen jüngster geochemischer Arbeiten zu bestimmten Entsorgungsoptionen, wie z. B. der Verfüllung von Bruchhohlräumen bei der Steinkohlegewinnung im Ruhrkohlenbergbau ist begonnen worden, den Einfluss sauerstofffreier Systeme auf Wechselwirkungsreaktionen zwischen Gestein und schwermetallhaltigen Wässern zu analysieren. Die dabei erzielten Ergebnisse sind jedoch noch nicht hinreichend aussagekräftig.

Spezifische experimentelle Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen in sauerstofffreien Systemen (Abfall - Fluid) sind im Zeitraum 1998 – 2001 erstmalig im Rahmen des Vorhabens „Geochemische Barriereeffizienz im anaeroben Deponienahfeld einer UTD“ am Fachbereich Endlagersicherheitsforschung der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt worden. Dabei sind Abfälle aus Abfall- bzw. Sonderabfallverbrennungsanlagen in Kontakt mit unterschiedlichen salinaren Lösungen und Grundwasser eingesetzt worden.

Die in diesem Vorhaben erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Je nach Art der Versuchsdurchführung (aerob / anaerob) weisen die gemessenen Redoxpotenziale deutliche Unterschiede von bis zu 350 mV auf. Unter Anaerob-Bedingungen werden insgesamt niedrigere Redoxspannungen gemessen.
- Eine quantitative Fällung von Schwermetallen als Sulfide konnte bislang nicht bestätigt werden.
- Unter anaeroben Versuchsbedingungen werden in der Mehrzahl geringere Konzentrationen gelöster Schwermetalle (Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Sn, Hg, Pb) in den Lösungen ermittelt, d. h. reduzierende Bedingungen haben mehrheitlich eine geringere Mobilisierung zur Folge.
- Teilweise werden aber auch gegenteilige Effekte festgestellt; so sind die Konzentrationen von Mn, Cr und Hg u.a. in den Systemen CA302-Ko und CA302-IP9 (s. Anhang) unter anaeroben Versuchsbedingungen deutlich höher als in denen unter aerober Versuchsdurchführung. Die Konzentrationen an Mn in Lösung korrelieren mit denen von Cr und Hg. Eine Aussage zu den vorherrschenden Bindungsformen (Fällung, Mitfällung, Komplexbildung oder Sorption) ist dabei bisher nur eingeschränkt möglich.
- Der Zuschlag von pulverisiertem Pyrit als Reduktionsmittel führte zwar zu einer Erniedrigung der Redoxspannung, aber zu keiner merklichen Immobilisierung der Schwermetalle.

Insgesamt haben die Ergebnisse ein sehr heterogenes Bild ergeben, das verdeutlicht, dass die wesentlichen abgelaufenen Prozesse noch nicht vollständig verstanden worden sind. Die überwiegend untersuchten Verbrennungsrückstände stellen außerdem zwar die (für die untertägige Entsorgungspraxis) mengenmäßig bedeutendsten Abfälle dar, so dass die insgesamt geringen festgestellten Unterschiede im Verhalten dieser Abfälle unter aeroben bzw. anaeroben Ablagerungsbedingungen ein wichtiges Ergebnis für die Bewertung ihres langfristigen Verhaltens darstellen. Aufgrund des durchlaufenen intensiven Oxidationsprozesses mit Bildung schwerlöslicher Verbindungen sind die durchgeführten Untersuchungen und die erzielten Ergebnisse aber möglicherweise nicht repräsentativ für die gesamte Bandbreite der untertägig zu entsorgenden Abfälle. Auch die geochemische Modellierung hat in der Vergangenheit noch nicht über ein ausreichendes Instrumentarium verfügt, um experimentelle Lücken vollständig schließen und belastbare Prognosen erstellen zu können.

Aufbauend auf den Ergebnissen des bereits durchgeführten Vorhabens sind deshalb ergänzende Untersuchungen erforderlich, um die analysierten Vorgänge und Effekte zu vertiefen.

### **2.3 Gesamtziele des Vorhabens**

Die bislang durchgeführten Untersuchungen zum Auslaugverhalten von chemisch-toxischen Abfällen durch salinare Lösungen und Tiefengrundwässer unter anaeroben bzw. aeroben Bedingungen haben gezeigt, dass die Redoxbedingungen einen deutlichen Einfluss auf die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen haben. Dieser Einfluss ist abfallspezifisch und bedeutet nicht zwingend eine Abnahme der Löslichkeit unter anaeroben Bedingungen, sondern kann, wie gezeigt worden ist, auch das Gegenteil - eine Konzentrationszunahme - bewirken. Eine Deutung oder gar Prognose redoxabhängiger Mobilisierungs- und Rückhaltungsprozesse ist auf der Basis der bislang vorliegenden Versuchsergebnisse jedoch nicht oder nur ansatzweise möglich. Zusätzlich erschwerend hat sich das Fehlen geeigneter thermodynamischer Daten für die unter Beobachtung stehenden redoxsensitiven Elemente ausgewirkt.

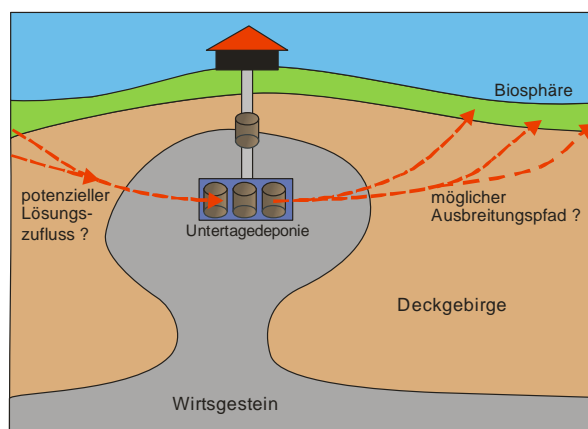
Für ein vertieftes Verständnis besonders der unter anaeroben Bedingungen ablaufenden chemischen Vorgänge werden weitergehende Informationen benötigt, die im Zuge vertiefter Laboruntersuchungen gewonnen werden sollen. So sollen Laboruntersuchungen den Einfluss der Umgebungsbedingung (anaerob/aerob) auf die Oxidationsspeziationen redoxsensitiver Elemente bestimmen. Dazu ist vorgesehen gewesen, geochemische Gleichgewichte zu identifizieren, welche die Konzentrationen von Schwermetallen unter anaeroben Bedingungen bestimmen und zu ermitteln, welche redoxpuffernden Zuschlagstoffe zur Fixierung von Schwermetallen beitragen können. Als wichtige Voraussetzung hierfür sollte der Schwermetallgehalt von eluierten Abfallproben (anaerob) identifizierten redoxsensitiven Phasen zugeordnet werden.

Um zu erproben, ob die Laser-Ablation ein geeignetes Instrumentarium darstellt, wurde der Schwerpunkt des Vorhabens darauf gelegt, geeignete Abfälle auszuwählen, zu beschaffen, unter aerobem und anaerobem Milieu zu eluieren und sowohl Abfälle wie auch feste Elutionsrückstände mittels Laserablation zu analysieren.

### 3 Problemstellung und Zielsetzung

#### 3.1 Allgemeines

Die meisten Untertagedeponien (UTD) für chemisch-toxische Abfälle in Deutschland befinden sich in Salzformationen. Für die sichere Lagerung dieser Abfälle ist es notwendig, im Vorfeld durch Modellrechnungen und Experimente darlegen zu können, dass eine Gefährdung der Umwelt durch ausgelaugte Schadstoffe nicht zu befürchten ist (Abb. 1). Dafür müssen Daten vorliegen, die es gestatten, die Löslichkeit von Schwermetallsalzen und die Speziationen von gelösten Elementen für eine Vielzahl von salzhaltigen Lösungen berechnen und bewerten zu können. Die Löslichkeit von Schwermetallsalzen werden stark vom chemischen Milieu, insbesondere den vorliegenden pH- und Eh-Bedingungen beeinflusst. Diese Parameter sind in salinaren Lösungen bisher noch nicht im erforderlichen Umfang messbar und berechenbar. Während die grundlegenden Reduktions- und Oxidationsprozesse gut verstanden sind, besteht bei der Messung und Interpretation von Eh- und pH-Werten in komplexen salinaren Stoffsystemen, z. B. aus industriellen Abfällen und salinaren Tiefwässern, noch erheblicher Klärungsbedarf.



**Abb. 1** Szenarium eines möglichen Lösungsdurchflusses durch eine UTD, schematische Darstellung

#### 3.2 Zielsetzung

Innerhalb des Forschungsvorhabens „Geochemische Barriereeffizienz im anaeroben Depo- nienahfeld einer Untertagedeponie, Förderkennzeichen 02 C 1254“ sollen neue analytische Methoden angewandt werden, um redoxsensitive Prozesse in komplexen salinaren Systeme-

men besser messen, bewerten und voraussagen zu können. Hauptaufgabe ist die Entwicklung einer geochemisch-analytischen Methode für reale Abfall-Lösungssysteme und deren Anwendung auf unterschiedliche Abfallsysteme.

Das Forschungsvorhaben beinhaltet folgende Aufgabenbereiche:

- Durchführung von Batchversuchen an realen Industrieabfällen mit unterschiedlichen Salzlösungs- und Feststoff-Verhältnissen, sowie die Analytik der Lösungen
- Geochemisch-analytische Methodenentwicklung zur speziesanalytischen Bestimmung redoxsensitiver Schwermetalle unter Verwendung des Laserablations-ICP-MS (LA-ICP-MS) an den Abfallfeststoffen
- Untersuchung der Retardation redoxsensitiver Schwermetalle (u.a. Fe, Cu, As, Cr, Hg) durch Feststoffe der Abfallmatrix (Rückhaltung von Elementen an der Abfallmatrix) mit Hilfe des LA-ICP-MS. Für die Apparatur werden unter Berücksichtigung des jeweils vorhandenen Phasenstandes geeignete Verfahren zur Kalibration mit Hilfe von NIST-Industriestandards entwickelt.
- Erstellung von Verfahrensanweisungen zur Präparation von Abfallproben, zur Identifikation der Abfallphasen und zur Bestimmung der gebundenen Spurenelemente.

## 4 Übersichtsscreening

Der Schwerpunkt der Arbeiten zu diesem Arbeitspaket lag in einem Übersichts-Screening unterschiedlicher Abfallarten und umfasste im Wesentlichen nachfolgende Einzelschritte.

- Test und Wartung der Glove-Box
- Auswahl und Beschaffung von 15 Abfallproben
- Homogenisierung / Mischung der Abfallproben
- Aufschluss der homogenisierten bzw. gemischten Abfallproben und Feststoffanalytik
- Herstellung synthetischer Lösungen (Grundwasser und saline Lösung)
- Entgasung von Abfallproben und Lösungen für die Anaerob-Versuche in der Glove-Box (ca. 7 Tage), Belüftung der Proben und Lösungen für die Aerob-Versuche
- Batch-Versuche (ca. 7 Tage mit pH- und Redox-Kontrolle)
- Analytik der Lösungen

Vorangegangen ist zunächst eine Umschlüsselung der in der TA Abfall nach LAGA-Katalog ausgewiesenen UTD-relevanten Abfallarten auf die Systematik der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV). Diese entspricht zwar bei vielen Abfällen bereits dem Europäischen Abfallkatalog (für den es „Umsteigekataloge“ gibt), weist aber auch etliche Änderungen auf. Die auf der Umschlüsselung basierende Tab. 1 demonstriert die heute größere Differenzierung der Abfälle nach ihren Entstehungsprozessen.

**Tab. 1** Umschlüsselung UTD-relevanter Abfallarten (LAGA90 - EAK97 - AVV02)

AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	54111	Sonstige PCB-haltige Abfälle
010407	Gefährliche Stoffe enthaltende Abfälle aus der physikalischen und chemischen Weiterverarbeitung von nichtmetallhaltigen Bodenschätzen	bü	010404	Abfälle aus der Verarbeitung von Kali- und Steinsalz	39903	Steinsalzurückstände (Gangart)
010411	Abfälle aus der Verarbeitung von Kali- und Steinsalz mit Ausnahme derjenigen, die unter 010407 fallen	n-ü	010404	Abfälle aus der Verarbeitung von Kali- und Steinsalz	39903	Steinsalzurückstände (Gangart)
020108	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	020105	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft	51507	Düngemittelreste
020108	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	020105	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
020109	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft mit Ausnahme derjenigen, die unter 020108	n-ü	020105	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft	51507	Düngemittelreste

AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
	fallen					
020109	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft mit Ausnahme derjenigen, die unter 020108 fallen	n-ü	020105	Abfälle von Chemikalien für die Landwirtschaft	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
020110	Metallabfälle	n-ü	160205	andere gebrauchte Geräte	59304	Mit Chemikalien verunreinigte Betriebsmittel
030201	halogenfreie organische Holzschutzmittel	bü	030201	halogenfreie organische Holzkonservierungsmittel	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
030202	chlororganische Holzschutzmittel	bü	030202	chlororganische Holzkonservierungsmittel	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
030203	metallorganische Holzschutzmittel	bü	030203	metallorganische Holzkonservierungsmittel	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
030204	anorganische Holzkonservierungsmittel	bü	030204	anorganische Holzkonservierungsmittel	51504	Imprägniersalzabfälle
030204	anorganische Holzschutzmittel	bü	030204	anorganische Holzkonservierungsmittel	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
030205	andere Holzschutzmittel, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	061301	anorganische Pestizide, Biozide und Holzschutzmittel	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
030205	andere Holzschutzmittel, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	061301	anorganische Pestizide, Biozide und Holzschutzmittel	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
040199	Abfälle a.n.g.	n-ü	040199	Abfälle a.n.g.	51505	Lederchemikalien, Gerbstoffe
040216	Farbstoffe und Pigmente, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	040213	Farbstoffe und Pigmente	55515	Farbmittel (Pigmente und Farbstoffe), anorganisch
040217	Farbstoffe und Pigmente mit Ausnahme derjenigen, die unter 04 02 16 fallen	ü	040213	Farbstoffe und Pigmente	55515	Farbmittel (Pigmente und Farbstoffe), anorganisch
050699	Abfälle a. n. g.	n-ü	050699	Abfälle a.n.g.	39904	Gasreinigungsmasse, Rohrstaub aus Gasleitungen
060311	feste Salze und Lösungen, die Cyanid enthalten	bü	060402	Metallsalze (außer 060300)	51531	Aluminiumsulfat-, Aluminiumphosphatrückstände
060311	feste Salze und Lösungen, die Cyanid enthalten	bü	060311	Salze und Lösungen, cyanidhaltig	51533	Salze, cyanidhaltig
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51502	Häutesalze
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060307	Phosphate und verwandte feste Salze	51503	Natrium- und Kaliumphosphatabfälle
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060301	Carbonate (außer 020402 und 191003)	51508	Alkalicarbonate
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060310	feste Salze, die Ammonium enthalten	51509	Salmiak (Ammoniumchlorid)
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51512	Ammoniumhydrogenfluorid
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060310	feste Salze, die Ammonium enthalten	51512	Ammoniumhydrogenfluorid
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060303	feste Salze, die Sulfate, Sulfite oder Sulfide enthalten	51517	Natriumsulfat (Glaubersalz)
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51518	Natriumbromid
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51519	Eisenchlorid
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060303	feste Salze, die Sulfate, Sulfite oder Sulfide enthalten	51520	Eisensulfat (Grünsalz)
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51523	Natriumchlorid



AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51526	Calciumchlorid
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51527	Magnesiumchlorid
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060303	feste Salze, die Sulfate, Sulfite oder Sulfide enthalten	51528	Alkali- und Erdalkalisulfide
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060402	Metallsalze (außer 060300)	51531	Aluminiumsulfat-, Aluminiumphosphat-rückstände
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060308	Salzlösungen, die Nitrate und verwandte Verbindungen enthalten	51534	Salze, nitrat- oder nitrithaltig
060313	feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten	bü	060312	Salze und Lösungen, die organische Bestandteile enthalten	54206	Metallseifen
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51502	Häutesalze
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060307	Phosphate und verwandte feste Salze	51503	Natrium- und Kaliumphosphatabfälle
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060202	Natriumcarbonat	51508	Alkalicarbonate
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060310	feste Salze, die Ammonium enthalten	51509	Salmiak (Ammoniumchlorid)
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51512	Ammoniumhydrogenfluorid
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060310	feste Salze, die Ammonium enthalten	51512	Ammoniumhydrogenfluorid
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060303	feste Salze, die Sulfate, Sulfite oder Sulfide enthalten	51517	Natriumsulfat (Glaubersalz)
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51518	Natriumbromid
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51519	Eisenchlorid
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060303	feste Salze, die Sulfate, Sulfite oder Sulfide enthalten	51520	Eisensulfat (Grünsalz)
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51523	Natriumchlorid
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51526	Calciumchlorid
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060305	feste Salze, die Chloride, Fluoride und andere Halogene enthalten	51527	Magnesiumchlorid
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060303	feste Salze, die Sulfate, Sulfite oder Sulfide enthalten	51528	Alkali- und Erdalkalisulfide
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060402	Metallsalze (außer 060300)	51531	Aluminiumsulfat-, Aluminiumphosphat-rückstände
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060308	Salzlösungen, die Nitrate und verwandte Verbindungen enthalten	51534	Salze, nitrat- oder nitrithaltig
060314	feste Salze und Lösungen mit Ausnahme derjenigen, die unter 060311 und 060313 fallen	ü	060312	Salze und Lösungen, die organische Bestandteile enthalten	54206	Metallseifen

AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
060315	Metalloxide, die Schwermetalle enthalten	bü	060401	Metalloxide	51310	Sonstige Metalloxide und Metallhydroxide ohne Eisen- und Aluminiumoxide und -hydroxide
060316	Metalloxide mit Ausnahme derjenigen, die unter 060315 fallen	n-ü	060401	Metalloxide	51310	Sonstige Metalloxide und Metallhydroxide ohne Eisen- und Aluminiumoxide und -hydroxide
060399	Abfälle a.n.g.	n-ü	060399	Abfälle a.n.g.	51511	Salzbadabfälle
060399	Abfälle a.n.g.	n-ü	060399	Abfälle a.n.g.	51538	Boraxrückstände
060403	arsenhaltige Abfälle	bü	060403	arsenhaltige Abfälle	51539	Arsenverbindungen
060404	quecksilberhaltige Abfälle	bü	060404	quecksilberhaltige Abfälle	31632	Bariumsulfatschlamm, quecksilberhaltig
060404	quecksilberhaltige Abfälle	bü	060404	quecksilberhaltige Abfälle	35326	Quecksilber, quecksilberhaltige Rückstände, Quecksilberdampfampfen, Leuchtstoffröhren
060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	bü	060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	51521	Bleisulfat
060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	bü	060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	51524	Bleisalze
060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	bü	060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	51525	Bariumsalze
060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	bü	060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	51529	Schwermetallsulfide
060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	bü	060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	51530	Kupferchlorid
060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	bü	060405	Abfälle, die andere Schwermetalle enthalten	51535	Vanadiumsalze
060703	quecksilberhaltige Bariumsulfatschlämme	bü	060404	quecksilberhaltige Abfälle	31632	Bariumsulfatschlamm, quecksilberhaltig
061002	Abfälle, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	061001	Abfälle aus der Stickstoffchemie und Herstellung von Düngemitteln	51507	Düngemittelreste
061199	Abfälle a.n.g.	n-ü	061199	Abfälle a.n.g.	55515	Farbstoffe (Pigmente und Farbstoffe), anorganisch
061301	anorganische Pflanzenschutzmittel, Holzschutzmittel und andere	bü	061301	anorganische Pestizide, Biozide und Holzschutzmittel	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
061301	anorganische Pflanzenschutzmittel, Holzschutzmittel und andere	bü	061301	anorganische Pestizide, Biozide und Holzschutzmittel	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070107	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070107	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	59705	Anorganische Destillationsrückstände
070108	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070108	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	59705	Anorganische Destillationsrückstände
070207	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070207	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	59705	Anorganische Destillationsrückstände
070208	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070208	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	59705	Anorganische Destillationsrückstände
070307	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070307	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	59705	Anorganische Destillationsrückstände
070308	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070308	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	59705	Anorganische Destillationsrückstände
070401	wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	bü	070401	wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070403	halogenorganische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	bü	070403	organische halogenierte Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070404	andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	bü	070404	andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070407	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070407	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070407	halogenierte Reaktions- und	bü	070407	halogenierte Reaktions- und	59705	Anorganische Destillationsrückstände

AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
	Destillationsrückstände			Destillationsrückstände		
070408	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070408	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070408	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070408	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	59705	Anorganische Destillationsrückstände
070499	Abfälle a.n.g.	n-ü	070499	Abfälle a.n.g.	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070499	Abfälle a.n.g.	n-ü	070499	Abfälle a.n.g.	53104	Produktionsabfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
070501	wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	bü	070501	wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
070503	halogenorganische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	bü	070503	organische halogenierte Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
070504	andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	bü	070504	andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
070507	Halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070507	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
070508	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	bü	070508	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
070599	Abfälle a.n.g.	n-ü	070599	Abfälle a.n.g.	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
080201	Abfälle von Beschichtungspulver	n-ü	080104	Farben in Pulverform	55515	Farbmittel (Pigmente und Farbstoffe), anorganisch
100403	Calciumarsenat	bü	100403	Calciumarsenat	51513	Arsenkalk
100804	Teilchen und Staub	n-ü	100804	andere Teilchen und Staub	35307	Berylliumhaltige Abfälle
109203	vorgemischte Abfälle, die ausschließlich aus nichtgefährlichen Abfällen bestehen	n-ü	190202	vorgemischte Abfälle zur Ablagerung	59604	Vorgemischte Abfälle zum Zweck der Ablagerung
110107	alkalische Beizlösungen	bü	110107	Laugen a.n.g.	51516	Brüniersalzabfälle
110301	cyanidhaltige Abfälle	bü	110301	cyanidhaltige Abfälle	31628	Härtereischlamm, cyanidhaltig
110302	andere Abfälle	bü	110302	andere Abfälle	31629	Härtereischlamm, nitrat-, nitrithaltig
120103	NE-Metallfeil- und -drehspäne	n-ü	120103	NE-metallhaltige Späne und Abschnitte	35307	Berylliumhaltige Abfälle
120116	Strahlmittelabfälle, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	120201	verbrauchter Strahlsand	31440	Strahlmittelrückstände mit schädlichen Verunreinigungen
120117	Strahlmittelabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 120116 fallen	ü	120201	verbrauchter Strahlsand	31440	Strahlmittelrückstände mit schädlichen Verunreinigungen
130101	Hydrauliköle, die PCB enthalten	bü	130101	Hydrauliköle, die PCB oder PCT enthalten	59901	Polychlorierte Biphenyle (PCB)
130301	Isolier- und Wärmeübertragungsöle, die PCB enthalten	bü	130301	Isolier- und Wärmeübertragungsöle oder -flüssigkeiten, die PCB oder PCT enthalten	59901	Polychlorierte Biphenyle (PCB)
160209	Transformatoren und Kondensatoren, die PCB enthalten	bü	160201	Transformatoren und Kondensatoren, die PCB oder PCT enthalten	54110	PCB-haltige Geräte und Betriebsmittel
160210	gebrauchte Geräte, die PCB enthalten oder damit verunreinigt sind, mit Ausnahme derjenigen, die unter 16 02 09 fallen	bü	160205	andere gebrauchte Geräte	59304	Mit Chemikalien verunreinigte Betriebsmittel
160213	gefährliche Bestandteile enthaltende gebrauchte Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter 160209 bis 160212 fallen	bü	160205	andere gebrauchte Geräte	59304	Mit Chemikalien verunreinigte Betriebsmittel
160215	aus gebrauchten Geräten entfernte gefährliche Bestandteile	bü	160205	andere gebrauchte Geräte	59304	Mit Chemikalien verunreinigte Betriebsmittel

AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
160506	Laborchemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten, einschließlich Gemische von Laborchemikalien	bü	160502	andere Abfälle mit anorganischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59301	Feinchemikalien
160506	Laborchemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten, einschließlich Gemische von Laborchemikalien	bü	160503	andere Abfälle mit organischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59301	Feinchemikalien
160506	Laborchemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten, einschließlich Gemische von Laborchemikalien	bü	160503	andere Abfälle mit organischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59302	Laborchemikalienreste, organisch
160506	Laborchemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten, einschließlich Gemische von Laborchemikalien	bü	160502	andere Abfälle mit anorganischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59303	Laborchemikalienreste, anorganisch
160507	gebrauchte anorganische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	160502	andere Abfälle mit anorganischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59301	Feinchemikalien
160507	gebrauchte anorganische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	160502	andere Abfälle mit anorganischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59303	Laborchemikalienreste, anorganisch
160508	gebrauchte organische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	160503	andere Abfälle mit organischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59301	Feinchemikalien
160508	gebrauchte organische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	160503	andere Abfälle mit organischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59302	Laborchemikalienreste, organisch
160509	gebrauchte Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 160506, 160507 oder 160508 fallen	n-ü	160502	andere Abfälle mit anorganischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59301	Feinchemikalien
160509	gebrauchte Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 160506, 160507 oder 160508 fallen	n-ü	160503	andere Abfälle mit organischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59301	Feinchemikalien
160509	gebrauchte Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 160506, 160507 oder 160508 fallen	n-ü	160503	andere Abfälle mit organischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59302	Laborchemikalienreste, organisch
160509	gebrauchte Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 160506, 160507 oder 160508 fallen	n-ü	160502	andere Abfälle mit anorganischen Chemikalien, z.B. Laborchemikalien a.n.g.	59303	Laborchemikalienreste, anorganisch
160602	Ni-Cd-Batterien	bü	160602	Nickel-Cadmium-Batterien	35323	Nickel-Cadmium-Akkumulatoren
160603	Quecksilber enthaltende Batterien	bü	160603	Quecksilbertrockenzellen	35324	Batterien, quecksilberhaltig
160604	Alkalibatterien (außer 160603)	n-ü	160604	Alkalibatterien	35325	Trockenbatterien (Trockenzellen)
160801	gebrauchte Katalysatoren, die Gold, Silber, Rhenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin enthalten (außer 16 08 07)	n-ü	050301	verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160801	gebrauchte Katalysatoren, die Gold, Silber, Rhenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin enthalten (außer 16 08 07)	n-ü	061201	verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160801	gebrauchte Katalysatoren, die Gold, Silber, Rhenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin enthalten (außer 16 08 07)	n-ü	070105	verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160801	gebrauchte Katalysatoren, die Gold, Silber, Rhenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin enthalten (außer 16 08 07)	n-ü	070205	verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160802	gebrauchte Katalysatoren, die gefährliche Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten	bü	050302	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen

AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
160802	gebrauchte Katalysatoren, die gefährliche Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten	bü	061202	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160802	gebrauchte Katalysatoren, die gefährliche Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten	bü	070206	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160803	gebrauchte Katalysatoren, die Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten	ü	050302	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160803	gebrauchte Katalysatoren, die Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten	ü	061202	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160803	gebrauchte Katalysatoren, die Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten	ü	070206	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160804	gebrauchte Katalysatoren von Crackprozessen (außer 160807)	ü	050302	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160804	gebrauchte Katalysatoren von Crackprozessen (außer 160807)	ü	061202	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160804	gebrauchte Katalysatoren von Crackprozessen (außer 160807)	ü	070206	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160805	gebrauchte Katalysatoren, die Phosphorsäure enthalten	bü	050302	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160805	gebrauchte Katalysatoren, die Phosphorsäure enthalten	bü	061202	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160805	gebrauchte Katalysatoren, die Phosphorsäure enthalten	bü	070206	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160807	gebrauchte Katalysatoren, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind	bü	050302	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160807	gebrauchte Katalysatoren, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind	bü	061202	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160807	gebrauchte Katalysatoren, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind	bü	070106	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
160807	gebrauchte Katalysatoren, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind	bü	070206	andere verbrauchte Katalysatoren	59507	Katalysatoren und Kontaktmassen
180106	Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	180105	gebrauchte Chemikalien und Medizinprodukte	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
180106	Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	180105	gebrauchte Chemikalien und Medizinprodukte	59302	Laborchemikalienreste, organisch
180106	Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	180105	gebrauchte Chemikalien und Medizinprodukte	59303	Laborchemikalienreste, anorganisch
180107	Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 18 01 06 fallen	n-ü	180105	gebrauchte Chemikalien und Medizinprodukte	53502	Abfälle aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen
180107	Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 18 01 06 fallen	n-ü	180105	gebrauchte Chemikalien und Medizinprodukte	59302	Laborchemikalienreste, organisch
180107	Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 18 01 06 fallen	n-ü	180105	gebrauchte Chemikalien und Medizinprodukte	59303	Laborchemikalienreste, anorganisch
180205	Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	180204	gebrauchte Chemikalien	59302	Laborchemikalienreste, organisch
180205	Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten	bü	180204	gebrauchte Chemikalien	59303	Laborchemikalienreste, anorganisch
180206	Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 18 02 05	n-ü	180204	gebrauchte Chemikalien	59302	Laborchemikalienreste, organisch

AVV-02	Bezeichnung	ÜB	EAK-97	Bezeichnung	LAGA-90	Bezeichnung
000000			000000	Zuordnung im Einzelfall	51540	Sonstige Salze, löslich
	fallen					
180206	Chemikalien mit Ausnahme derjenigen, die unter 18 02 05 fallen	n-ü	180204	gebrauchte Chemikalien	59303	Laborchemikalienreste, anorganisch
190105	Filterkuchen aus der Abgasbehandlung	bü	190105	Filterkuchen aus der Gasreinigung	31312	Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen
190105	Filterkuchen aus der Abgasbehandlung	bü	190105	Filterkuchen aus der Gasreinigung	31313	Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Sonderabfallverbrennungsanlagen
190107	feste Abfälle aus der Abgasbehandlung	bü	190107	feste Abfälle aus der Gasreinigung	31312	Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen
190107	feste Abfälle aus der Abgasbehandlung	bü	190107	feste Abfälle aus der Gasreinigung	31313	Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Sonderabfallverbrennungsanlagen
190110	gebrauchte Aktivkohle aus der Abgasbehandlung	bü	190110	verbrauchte Aktivkohle aus der Rauchgasreinigung	31312	Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen
190110	gebrauchte Aktivkohle aus der Abgasbehandlung	bü	190110	verbrauchte Aktivkohle aus der Rauchgasreinigung	31313	Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Sonderabfallverbrennungsanlagen
190113	Filterstaub, der gefährliche Stoffe enthält	bü	190103	Flugasche	31309	Filterstäube aus Abfallverbrennungsanlagen
190113	Filterstaub, der gefährliche Stoffe enthält	bü	190199D1	Flugasche aus der Sonderabfallverbrennung	31311	Filterstäube aus Sonderabfallverbrennungsanlagen
190114	Filterstaub mit Ausnahme desjenigen, der unter 190113 fällt	n-ü	190103	Flugasche	31309	Filterstäube aus Abfallverbrennungsanlagen
190115	Kesselstaub, der gefährliche Stoffe enthält	bü	190104	Kesselstaub	31309	Filterstäube aus Abfallverbrennungsanlagen
190116	Kesselstaub mit Ausnahme desjenigen, der unter 190115 fällt	n-ü	190104	Kesselstaub	31309	Filterstäube aus Abfallverbrennungsanlagen
190117	Pyrolyseabfälle, die gefährliche Stoffe enthalten	bü	190108	Pyrolyseabfälle	31316	Feste Pyrolyserückstände
190118	Pyrolyseabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 190117 fallen	n-ü	190108	Pyrolyseabfälle	31316	Feste Pyrolyserückstände
200119	Pestizide	bü	200119	Pestizide	53103	Altbestände und Reste von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
200121	Leuchtstoffröhren und andere quecksilberhaltige Abfälle	bü	200121	Leuchtstoffröhren und andere quecksilberhaltige Abfälle	35326	Quecksilber, quecksilberhaltige Rückstände, Quecksilberdampfampfen, Leuchtstoffröhren
200133	Batterien und Akkumulatoren, die unter 160601, 160602 oder 160603 fallen, sowie gemischte Batterien und Akkumulatoren, die solche Batterien enthalten	bü	200120	Batterien	35323	Nickel-Cadmium-Akkumulatoren
200133	Batterien und Akkumulatoren, die unter 160601, 160602 oder 160603 fallen, sowie gemischte Batterien und Akkumulatoren, die solche Batterien enthalten	bü	200120	Batterien	35324	Batterien, quecksilberhaltig
200133	Batterien und Akkumulatoren, die unter 160601, 160602 oder 160603 fallen, sowie gemischte Batterien und Akkumulatoren, die solche Batterien enthalten	bü	200120	Batterien	35325	Trockenbatterien (Trockenzellen)
200134	Batterien und Akkumulatoren mit Ausnahme derjenigen, die unter 200133 fallen	n-ü	200120	Batterien	35323	Nickel-Cadmium-Akkumulatoren
200134	Batterien und Akkumulatoren mit Ausnahme derjenigen, die unter 200133 fallen	n-ü	200120	Batterien	35324	Batterien, quecksilberhaltig
200134	Batterien und Akkumulatoren mit Ausnahme derjenigen, die unter 200133 fallen	n-ü	200120	Batterien	35325	Trockenbatterien (Trockenzellen)

## Tabellenlegende (Tab. 1):

ÜB	Überwachungsbedürftigkeit
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
EAK	Europäischer Abfallkatalog
AVV	Abfallverzeichnisverordnung
<b>bü</b>	besonders überwachungsbedürftig zur Beseitigung und Verwertung
<b>ü</b>	überwachungsbedürftig zur Beseitigung und Verwertung
<i>n-ü</i>	nicht überwachungsbedürftig zur Verwertung, aber überwachungsbedürftig zur Beseitigung

Die Beschaffung neuer Abfallproben wurde unter Einbeziehung und Vermittlung der Niedersächsischen Gesellschaft zur Endablagerung von Sonderabfall mbH (NGS) durch eine Reihe von Industriebetrieben unterstützt.

- Baerlocher, Lingen
- Braunschweiger Kohlen-Bergwerke AG, Helmstedt
- Chemetall GmbH, Langelsheim
- Comte Galvanotechnik GmbH & Co. KG, Sulingen
- Elektrorecycling GmbH, Goslar
- Enertec GmbH, Hameln
- GMA mbH & Co. KG, Wangerland
- Konzelmann GmbH & Co. KG, Hannover
- rcm GmbH, Uetze
- RWE Umwelt SonderAbfallwirtschaft GmbH, Bramsche

Darüber hinaus standen noch weitere Abfallproben aus anderen Vorhaben zur Verfügung. Die Auswahl von ca. 10-15 Proben für das Übersichts-Screening erfolgte letztlich nach folgenden Kriterien:

- Verfügbarkeit / Beschaffungsmöglichkeit von Probenmaterial
- UTD-Relevanz (gem. Abfallschlüssel und/oder Entsorgungspraxis)
- Unterschiedliche Abfallschlüssel
- Gehalt an relevanten (insb. redoxsensitiven) Elementen (As, Cu, Fe, Mn, S, auch Cd, Co, Cr, Ni, Pb, TOC) auf Basis bereits vorliegender Übersichtsanalysen]
- Ausreichende Probenmenge

Die aus diesem Auswahlprozess resultierenden Proben sind in Tab. 2 aufgelistet, wobei letztlich die in Fettdruck dargestellten Proben weiterverwendet worden sind. Die Auswahl erfolgte, wie bereits erwähnt, auf Grundlage vorhandener Informationen zu den jeweiligen Abfällen und hat insbesondere deren Gehalt an redoxsensitiven Elementen sowie die Einstufung als gefährlicher Abfall und die Zuordnung zum Entsorgungspfad Untertagedeponie berücksichtigt.

**Tab. 2** Für das Übersichts-Screening ausgewählte Abfallarten

CA-Nr.	Abf-Schl	Bezeichnung	Menge [kg]	Gehalt >MW	Sonst. wichtige Elemente	Gefährl	UTD	Bemerkung
(501)	060313	Amm-Sulfat	7,5	Co, Ni, S	-	X	X	2. Priorität
<b>503</b>	060399	Härtesalz	3,5	Fe, Mn	TOC	X	X	Typ. UTD-Abfall
<b>545</b>	060404	Elektrol.Rückst.	6,5	Hg??	Fe	X	X	
<b>400</b>	100102	BK-Flugasche	37,0	Al	Fe, S, TOC	(X)	(X)	Breite UT-Verwendung
<b>620</b>	100323	Abgasbeh. Al-Metallurgie	16,0	nn		X	(X)	Zielitz-Abfall
<del>553</del>	120114	Schleif-Schlamm	17,5	Fe, Mn, Cr, TOC		X	-	Schlüssel doppelt, 1 Probe →600
<b>600</b>	120114	Schleif-Schlamm	34,5	Fe, Mn, TOC		X	-	
<b>519</b>	120116	Strahlsand	7,0	As, S	TOC!	X	X	UTD-Abfall
<b>515</b>	190105	Filterkuchen RGR	5,0	Cd, Cu, Pb, S	Ni	X	X	UTD-Abfall
<del>529</del>	190107	Gasreinigung	2,5	Cu, Cd, Pb, S, TOC		X	X	Schlüssel doppelt, 1 Probe → 621
<del>605</del>	190107	Filterstaub MVA	48,5	Pb, S	TOC	X	X	
<b>621</b>	190107	Abgasbeh. MVA	11,0	nn		X	X	
<b>520</b>	190111	VA-Schlacke	5,5	Cr, Cu, Fe, Mn, TOC		X	-	Schlüssel doppelt → 1 Asche, 1 Schlacke, →520, 527
<b>527</b>	190111	Rostasche	7,0	Cu, Fe	TOC	X	-	
<del>608</del>	190111	Kesselasche	57,5	Co, Cr, Mn, Ni, Pb	S, Fe	X	-	
<del>640</del>	190111	Schlacke	11,0	Fe, Co, Cr, Mn, TOC		X	-	
<b>508</b>	190113	Flugasche SAV	6,0	Cu, S, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb	Fe, TOC	X	X	Bedeutendster UTD-Abfall Schlüssel doppelt → Asche, Staub, → 508, 541, 602
<del>544</del>	190113	E-Filterstaub	4,0	As, Cu, Fe, Cd, Co, Pb, S	Zn	X	X	
<del>524</del>	190113	Glührückstand	6,5	Cu, Fe, Cr, Ni	TOC	X	X	
<del>528</del>	190113	Flugasche	8,5	Fe, Cu, Mn, Pb	S	X	X	
<del>536</del>	190113	Filterstaub	2,5	Cr, Mn, Pb	S	X	X	
<del>539</del>	190113	Filterstaub	10,5	Cd, Co, Mn, Pb, S				
<del>540</del>	190113	Filterstaub	3,0	Cu, Cd, Pb, S		X	X	
<del>541</del>	190113	Filterstaub	4,5	Cd, Cu, Pb		X	X	
<b>602</b>	190113	Filterstaub SAV	6,0	Cr, Cu, Ni, Pb, S	Fe, TOC	X	X	
<del>525</del>	190205	Fe-hydrox. Schlamm	12,5	Fe	As??	X	-	
<b>526</b>	190205	Me-hydr.-Schlamm	9,5	Cr, Cu, Ni, S	Fe, TOC	X	-	



Die Probenvorbereitung erfolgte gemäß nachfolgendem Schema.

- Entnahme von jeweils 3 Teilproben und Herstellen einer Mischprobe
- Einfüllen in die Batch-Behälter (Centrex-Röhrchen)
- Durchführung der einen Hälfte der Versuche unter Anaerob-Bedingungen in der Glove-Box, die andere Hälfte unter „normalen“ (aeroben) Laborbedingungen
- Verbringung der Anaerob-Proben in eine Glove-Box, vor Versuchsbeginn eine Woche lang 1-2 mal täglich aufschütteln oder umrühren (zur weitgehenden Entfernung der Porenluft)
- Die andere Hälfte der Proben verbleibt ebenfalls eine Woche unter Laboratmosphäre (1-2 mal täglich aufschütteln oder umrühren). Diese Proben werden zusätzlich 1 mal täglich belüftet
- Mit den beiden Fluiden wird analog verfahren (Entgasung in einer Glove-Box bzw. Belüftung unter Labor-Atmosphäre)

Die eigentliche Versuchsmatrix für die Durchführung von Auslaugversuchen unter aeroben und anaeroben Bedingungen ist in Tab. 3 dargestellt.

**Tab. 3** Versuchsmatrix für das Übersichtsscreening

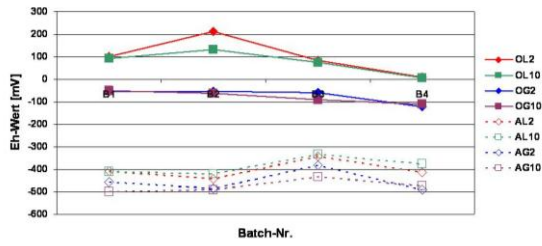
	VG <sup>1)</sup>	VG	VG	VG	IP9 <sup>2)</sup>	IP9	IP9	IP9
Abfälle <sup>7)</sup>	F/S 2:1 <sup>3)</sup>	F/S 10:1 <sup>4)</sup>	F/S 2:1	F/S 10:1	F/S 2:1	F/S 10:1	F/S 2:1	F/S 10:1
	aerob <sup>5)</sup>	aerob	anaerob <sup>6)</sup>	anaerob	aerob	aerob	anaerob	anaerob

Tabellenlegende (Tab. 3):

- 1) Synthetisches Grundwasser (VG-Wasser)
- 2) von der „Auftrittswahrscheinlichkeit“ her relevanter als IP21
- 3) möglichst geringe Wassermenge zur Simulation des UTD-Nahbereichs
- 4) höhere Wassermenge zur Simulation von „verdünnten“ Bereichen
- 5) Schüttelapparatur unter normaler Laboratmosphäre
- 6) Schüttelapparatur in Glove-Box
- 7) Auswahl entsprechend obigen Angaben

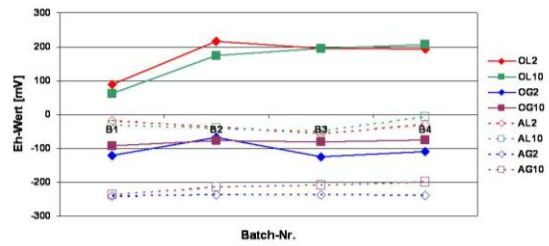
Im Ergebnis hat sich gezeigt, dass das sich im Versuchsverlauf einstellende Redoxmilieu bei praktisch allen ausgewählten Abfallarten signifikante Unterschiede bei aerober und anaerober Versuchsdurchführung aufweist (Abb. 2).

CA400-Eh



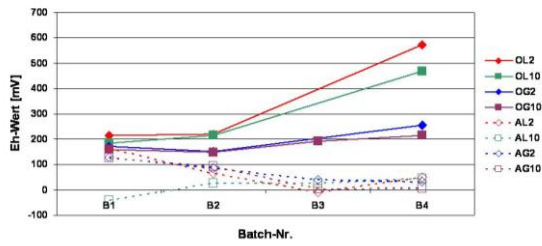
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA503-Eh



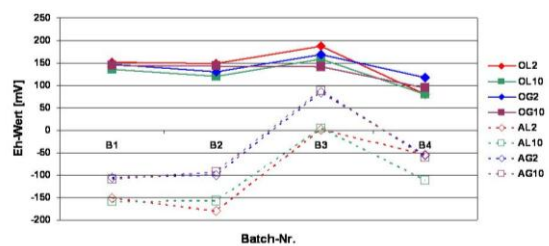
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA508-Eh



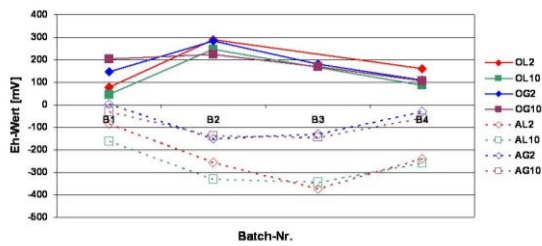
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA515-Eh



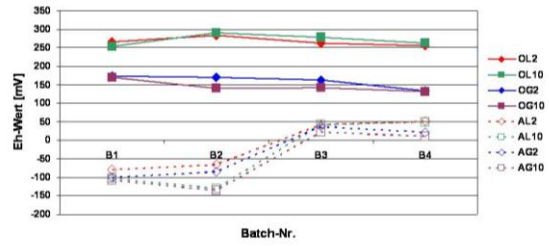
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA519-Eh



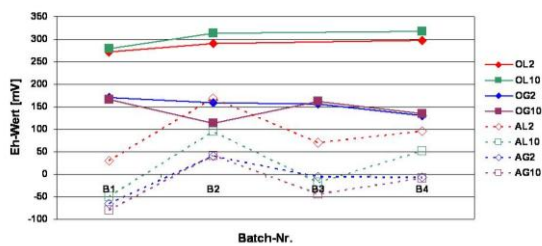
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA520-Eh



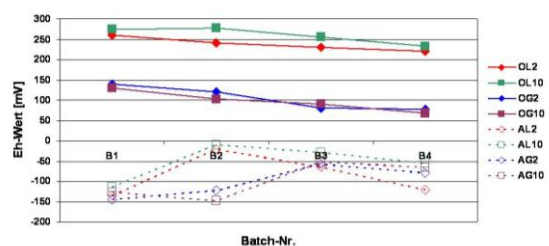
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA526-Eh



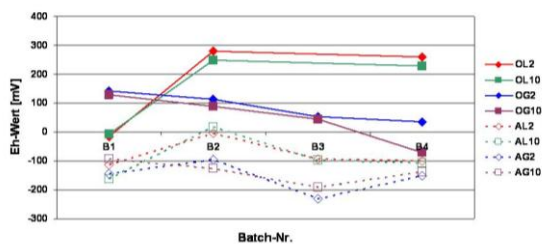
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA527-Eh



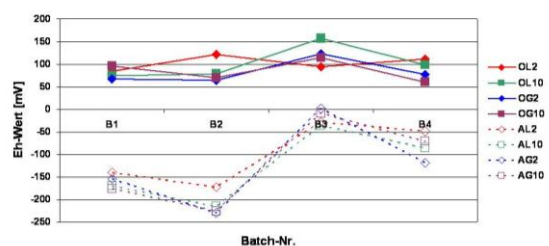
O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA541-Eh

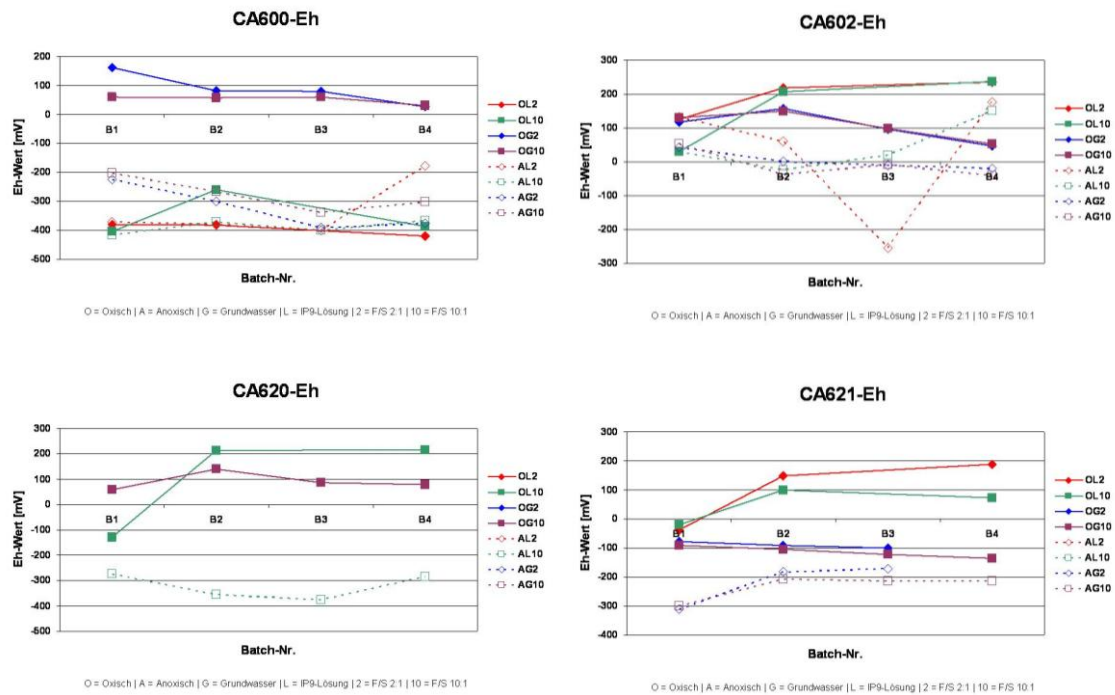


O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1

CA545-Eh



O = Ovisch | A = Anoxisch | G = Grundwasser | L = IP9-Lösung | 2 = F/S 2.1 | 10 = F/S 10.1



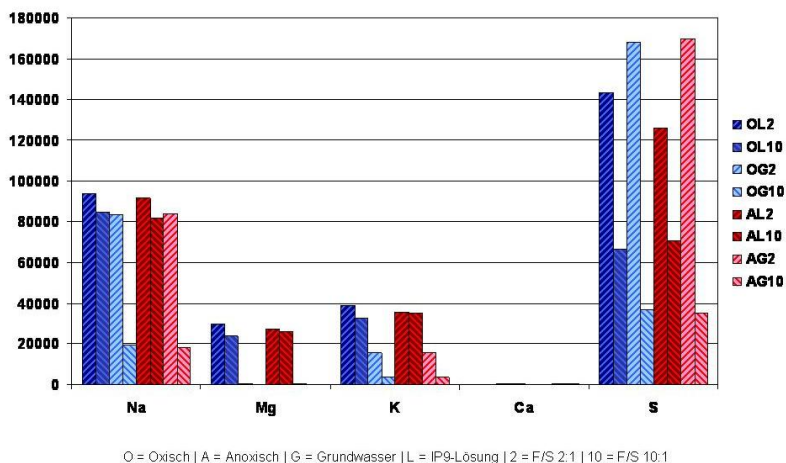
**Abb. 2:** Entwicklung der Eh-Werte bei aerober und anaerober Versuchsdurchführung

Darüber hinaus machen sich auch besonders die Unterschiede im verwendeten Fluid (IP9-Lösung bzw. Grundwasser) bemerkbar.

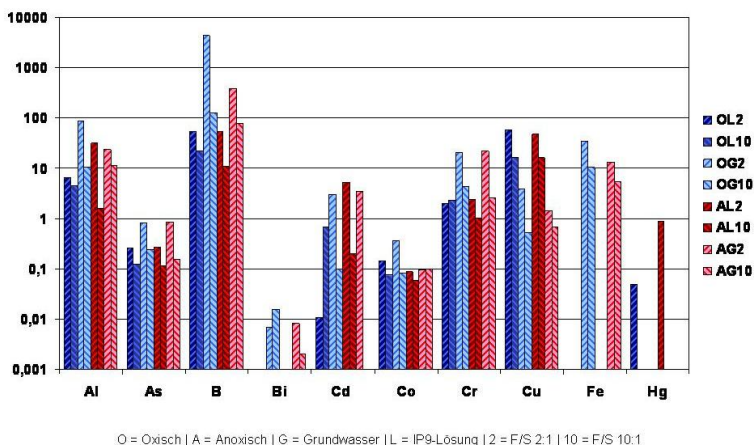
In der Darstellung der chemischen Eluatanalysen sind die Messwerte der unter aeroben Bedingungen durchgeführten Versuche in blau, die der unter anaeroben Bedingungen durchgeführten Versuche in rot dargestellt. An vielen Beispielen ist erkennbar, dass die gemessenen Werte in erster Linie vom Feststoff-/Lösungsverhältnis dominiert sind.

Beispielhaft sind an dieser Stelle die Ergebnisse für den Abfall CA508 (Flugasche SAV) in Abb. 3 dargestellt.

CA508 – Flugasche SAV (Eluat – mg/l)



CA508 – Flugasche SAV (Eluat – mg/l)



CA508 – Flugasche SAV (Eluat – mg/l)

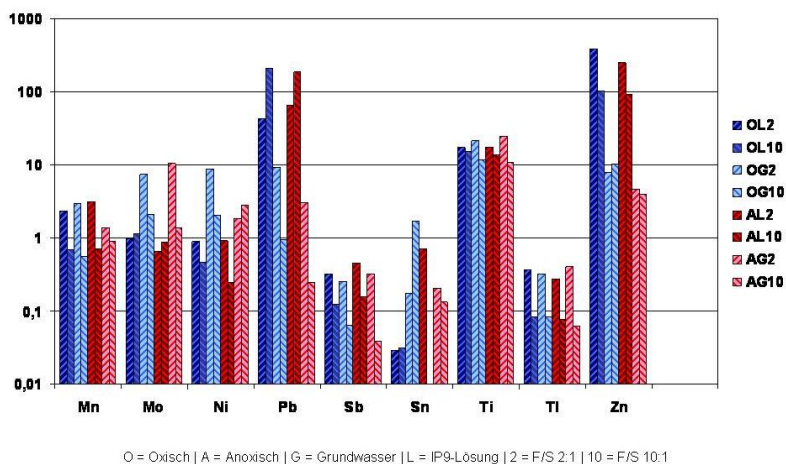


Abb. 3: Eluatanalysen des Abfalls CA508 (Flugasche SAV)

## **5 Untersuchung der bakteriostatischen Wirkung und Charakterisierung organischer Inhaltsstoffe von festen Abfällen**

### **5.1 Aufgabenstellung**

Im Rahmen dieses Kapitels bestand die Aufgabe darin, die langzeitliche Veränderung von Abfällen in UTDs anhand der Bioverfügbarkeit oder der bakterientoxischen Wirkung der Abfallproben zu bestimmen und mit Probenextrakten gaschromatographisch / massenspektrometrisch (GC/MS) Übersichtsanalysen durchzuführen, um Hinweise auf die chemische Zusammensetzung des TOC der Proben zu erlangen.

Die bakterientoxischen Wirkungen der Abfälle wurden in Anlehnung an die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs in fünf Tagen (BSB<sub>5</sub>) nach Warburg untersucht. Die Methode beruht auf der Messung des Druckabfalls in der über der Wasserprobe befindlichen Gasphase, der durch Sauerstoffzehrung hervorgerufen wird. Es werden gegenüber der Atmosphäre dicht abgeschlossene und lediglich mit einem Manometer in Verbindung stehende Reaktionsgefäße verwendet. Der durch die Aktivität der Mikroorganismen entzogene Sauerstoff wird durch den Rührvorgang ständig aus dem Luftraum über der Probe ergänzt. Das durch die Atmung der Mikroorganismen entstehende Kohlendioxid bleibt entweder im Wasser gelöst oder wird in den Luftraum abgegeben und dort durch Absorption an Natriumhydroxid quantitativ entfernt. Somit entsteht ein dem Sauerstoffverbrauch proportionaler Druckabfall, der ein direktes Maß für den BSB darstellt. Hieraus lässt sich das biologische Abbauverhalten einer Probe direkt erkennen und als Funktion der Zeit darstellen.

### **5.2 Methodik**

In Abwandlung dieser normalerweise für die Untersuchung von Wasserproben eingesetzten Methode wurden jeweils 1 g fester Abfall eingewogen und mit 250 ml dest. Wasser versetzt. Nach Zugabe von Impfwasser (gereinigtes Abwasser) und Nährsalzen wurde mittels NaOH- bzw. HCl-Lösungen pH 7 eingestellt. Damit waren die Bedingungen für einen Abbau organischer Substanzen durch Mikroorganismen gegeben. Allerdings muss angemerkt werden, dass durch die notwendige pH-Einstellung die Löslichkeit von potentiell bakteriostatischen Salzen beeinflusst wird. Parallel zu den o.g. Ansätzen wurden mit den Proben weitere Ansätze hergestellt, die zusätzlich ein für die Abwasserbakterien schnell verfügbares Substrat (Pepton) enthielten.

Zusätzlich hergestellte Blindproben enthielten nur 250 ml dest. Wasser, Nährsalze, eine definierte Menge Pepton und Impfwasser mit den Bakterien. Letztere können dort unbeeinflusst durch Probenmaterial das Substrat nutzen und dabei Sauerstoff verbrauchen, was zu einem Druckabfall im Testgefäß führte (Angabe in „Digit“ entsprechend einem Druckabfall von 3,55 hPa pro 1 Digit). Die Endwerte der Blindproben nach fünf Tagen lagen zwischen 12 und 15 Digits. Die Streuung der Messergebnisse ist typisch für diese Experimente mit lebenden Organismen. Wurde nun in den weiteren Ansätzen 1 g der jeweiligen Probe hinzugefügt, dann konnte diese toxisch wirken (die Bakterien nutzten auch das Pepton kaum noch oder gar nicht - Druckabfall geringer als beim Blindwert), die Bakterien nicht beeinflussen (Druckabfall wie beim Blindwert) oder zusätzlich Substrat liefern, das die Bakterien nutzen konnten (stärkerer Sauerstoffverbrauch/Druckabfall als bei den Blindproben). Es ist bekannt, dass Pepton als leicht verfügbares Substrat z. T. die Verstoffwechslung von schwerer zugänglichem Substrat fördern kann. Da hier ein Standardverfahren für die BSB<sub>5</sub>-Bestimmung abgewandelt wurde (Einwaage festen Probenmaterials), werden nachfolgend die Ergebnisse in Digits (Druckabfall) angegeben, und nicht als O<sub>2</sub>-Verbrauch in [mg/l].

Für die GC/MS-Screening Untersuchungen wurden jeweils 5 g Probe eingewogen und einer 16-stündigen Soxhlet-Extraktion unterzogen. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Hexan und Aceton im Verhältnis 2:1 verwendet, um einen möglichst weiten Löslichkeitsbereich abzudecken. Die Extrakte wurden auf 2,0 ml eingengt. Für die Messungen wurden Aliquote der Extrakte 1:100 bzw. 1:10 verdünnt. Bei einem GC/MS-Screening werden unselektiv alle während eines Messlaufes auftretenden Signale registriert. Anschließend werden die, zu deutlich im Chromatogramm auftretenden Peaks gehörenden Massenspektren aufgerufen. Per EDV wird in einer Spektrenbibliothek nach Referenzspektren definierter Substanzen mit möglichst hoher Übereinstimmung (angegeben als Quality [%]) gesucht. Auf diese Weise werden erste Hinweise auf das Vorhandensein bestimmter Substanzen erhalten, die aber keineswegs abgesichert sind. GC/MS-Screening Untersuchungen bieten die Möglichkeit, eine Übersicht über das in einer Probe vorhandene Stoffspektrum zu erlangen. Es wurden 12 der 14 Proben auf diese Weise untersucht. Die Proben CA 508 und CA 621 wurden ausgenommen, da von ihnen nicht ausreichend Material zur Verfügung stand.

### **5.3      Untersuchte Abfallproben**

Es wurden insgesamt 14 Proben unterschiedlicher Abfälle mit nachfolgenden Bezeichnungen untersucht:

CA 400 – Braunkohlenflugasche  
CA 503 – Verbrauchte Härtesalze, nitrat-/nitrit-haltig  
CA 508 – Flugasche (SAV)  
CA 515 – Filterkuchen aus Rauchgasreinigungsanlage  
CA 519 – Verbrauchter Strahlsand  
CA 520 – VA-Schlacke  
CA 526 – Metallhydroxidschlämme  
CA 527 – Rost- und Kesselaschen und –schlacken  
CA 541 – Filterstaub konditioniert  
CA 545 – Hg-haltige Abfälle – Elektrolyserückstände  
CA 600 – Schleifschlamm, ölhaltig  
CA 602 – E-Filterstaub SAV  
CA 620 – Feste Abfälle Abgasbehandlung (Al-Metalle) + gefährliche Stoffe  
CA 621 – Feste Abfälle Abgasbehandlung

Die Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung (Zerkleinerung / Homogenisierung) untersucht. Die Ergebnisse von Element-Übersichtsanalysen sowie Feststoff-TOC und -TIC Werte wurden im GRS-Labor ermittelt. Demnach waren die Probenmatrices überwiegend anorganischer Natur. Mit einer Ausnahme (CA 519, TOC 34,8%) lagen die TOC-Werte im unteren einstelligen Prozentbereich. Nur in einem Fall konnte der TIC bestimmt werden (CA 503, TIC 1,66%).

#### **5.4 Ergebnisse**

Gemäß der festgestellten biologischen Aktivität können die Proben in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Proben, die Eigenaktivität zeigen,
- Proben, die Eigenaktivität erst nach einer Adaptionsperiode zeigen und
- Proben, die toxisch wirken.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen unter Berücksichtigung bereits vorliegender Analysen (TOC, TIC) für jede Probe einzeln dargestellt, wobei der obigen Gruppeneinteilung gefolgt wird.

## **5.4.1 Proben mit Eigenaktivität**

### **5.4.1.1 CA 503 – Verbrauchte Härtesalze, nitrat-/nitritartig**

TOC 0,25%; TIC 1,66%

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 7, 8, 9, 10, 9

mit Pepton: 1, 2, 10, 11, 12

GC/MS-Screening: Hinweise auf längerkettige Alkane und Alkene (C<sub>18</sub> bis C<sub>40</sub>).

Auch ohne Substrat war Sauerstoffverbrauch festzustellen. Es ist bei dieser Probe nicht auszuschließen, dass unter den aeroben Bedingungen von Bakterien auch Nitrit zu Nitrat umgesetzt wurde (Teilschritt in der Oxidationskette der Nitrifikation). Der niedrige TOC-Wert hätte sonst eher eine geringere Aktivität erwarten lassen.

### **5.4.1.2 CA 527 – Rost- und Kesselaschen und -schlacken**

TOC 1,92%; TIC nicht bestimmbar (n.b.)

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 2, 4, 3, 6

mit Pepton: 0, 0, 6, 13, 12

GC/MS-Screening: Hinweise auf Alkane (C<sub>21</sub> bis C<sub>27</sub>) und Phthalsäureester.

Es wurde eine schwache Eigenaktivität festgestellt. Hinweise auf organische Schadstoffe wurden nicht gefunden. Alkane sind mäßig gut biologisch abbaubar.

### **5.4.1.3 CA 600 – Schleifschlamm, ölhaltig**

TOC 4,57%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 4, 10, 20, 26

mit Pepton: 10, 47, 50, 55, 65



GC/MS-Screening: Hinweise auf Alkane, cyclische Alkane, Alkene, Alkohole, 1,2-Ethandiol und eine Fettsäure.

Der TOC-Wert ist vergleichsweise hoch und entspricht einem konventionell entölten Schleifschlamm. Die biologische Eigenaktivität war hoch. Dies ist in Einklang mit den Hinweisen auf z.T. leicht biologisch abbaubare Substanzen. Eine bakteriostatische Wirkung ging von diesem Probenmaterial offenbar nicht aus.

#### **5.4.1.4 CA 620 – Feste Abfälle Abgasbehandlung (Al-Metalle) + gefährliche Stoffe**

TOC 5,19%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 4, 4, 5, 6, 5

mit Pepton: 5, 6, 7, 8, 7

GC/MS-Screening: Viele Hinweise auf längerkettige Alkane, aromatische Verbindungen (Benzolderivat, Biphenyl, o-Terphenyl, p-Terphenyl) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe / PAK (Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Fluoren, Fluorenderivat, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren).

Der TOC-Wert ist vergleichsweise hoch. Dennoch konnte nur eine schwache Eigenaktivität festgestellt werden. Der Sauerstoffverbrauch beim Ansatz mit Pepton war geringer als bei der Blindprobe. Dies weist auf eine bakteriostatische Wirkung hin. Aromatische Verbindungen und insbesondere PAK(-Derivate) sind häufig schlecht biologisch abbaubar.

#### **5.4.2 Proben mit Eigenaktivität nach Adaptionphase**

##### **5.4.2.1 CA 526 – Metallhydroxidschlämme**

TOC 2,00%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 1, 1, 1, 1

mit Pepton: 1, 1, 5, 9, 11

GC/MS-Screening: Hinweise auf Alkane (C<sub>22</sub> bis C<sub>27</sub>) und Fettsäureester.

Ohne Zusatz von Substrat war im Versuchszeitraum kaum Aktivität zum Abbau der TOC-Fracht festzustellen. Bei Zusatz von Pepton setzte ein verstärkter Abbau nach einer Adaptionsperiode von zwei Tagen ein. Das Material wirkte bakteriostatisch, wobei sich ein Teil der Organismen an die Bedingungen anpassen konnte.

#### **5.4.2.2 CA 515 – Filterkuchen aus Rauchgasreinigungsanlage**

TOC 1,60%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 1, 1, 0, 0

mit Pepton: 0, 1, 1, 2, 10

GC/MS-Screening: Hinweise auf Alkane (C<sub>20</sub> bis C<sub>30</sub>), Alkene und Schwefel (S<sub>8</sub>).

Bei diesem bakteriostatischen Material mit vergleichsweise niedrigem TOC setzte eine biologischen Aktivität nur im substratversetzten Ansatz erst nach einer langen Anpassungsphase von vier Tagen ein. Möglicherweise konnte neben dem Pepton auch der Schwefel oxidierend angegriffen werden.

#### **5.4.2.3 CA 519 – Verbrauchter Strahlsand**

TOC 34,8%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 0, 1, 1, 1

mit Pepton: 1, 2, 11, 14, 15

GC/MS-Screening: Hinweise auf Hexadecansäure, Octadecansäure, Fettsäurebutylester und Alkane als gaschromatographierbare organische Inhaltsstoffe dieser Probe.

Dieses Material besteht zu einem Drittel aus organischen Verbindungen. Allerdings ist zu vermuten, dass es sich um Altanstriche und damit um organische Polymere handelt, die einem biologischen Abbau nicht ohne weiteres zugänglich sind. Nur in dem Ansatz mit Peptonzusatz stieg der Sauerstoffverbrauch nach zwei Tagen Adaption merklich an.

#### **5.4.2.4 CA 545 – Hg-haltige Abfälle – Elektrolyserückstände**

TOC 1,47%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 0, 0, 0, 0

mit Pepton: 1, 11, 13, 14, 15

GC/MS-Screening: Hinweise auf Phthalsäureester, Fettsäuremethylester, Alkohole, langkettige Alkane und Alkene.

Die voraussichtlich enthaltenen organischen Stoffe sind z.T. leicht biologisch abbaubar. Dennoch stieg in dem Beobachtungszeitraum von fünf Tagen nur in dem Ansatz mit Substrataddition die biologische Aktivität nach einem Tag Adaption deutlich an.

#### **5.4.3 Toxisch wirkende Proben**

##### **5.4.3.1 CA 400 – Braunkohlenflugasche**

TOC 1,49%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 1, 2, 2, 1

mit Pepton: 2, 1, 1, 2, 2

GC/MS-Screening: Keine Hinweise mit guter Übereinstimmung gegenüber Referenzmassenspektren. Möglicherweise waren die TOC-bildenden Substanzen nicht gaschromatographierbar.

Das Material war gegenüber Abwasser-Mikroorganismen toxisch. Auch Pepton wurde innerhalb von fünf Tagen nicht abgebaut.

##### **5.4.3.2 CA 508 – Flugasche (SAV)**

TOC 2,93%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 0, 1, 1, 1, 1

mit Pepton: 0, 0, 1, 0, 1

GC/MS-Screening: nicht durchgeführt

Das Material war gegenüber Abwasser-Mikroorganismen toxisch. Auch das Substrat Pepton wurde innerhalb von fünf Tagen nicht abgebaut.

#### **5.4.3.3 CA 520 – VA-Schlacke**

TOC 3,43%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 0, 1, 1, 0, 0

mit Pepton: 0, 0, 0, 0, 0

GC/MS-Screening: Hinweise auf Alkane (C<sub>12</sub> bis C<sub>40</sub>), Alkene, Naphthalin, Benzoessäureamid, Phthalsäureester und Schwefel (S<sub>8</sub>).

Trotz eines vergleichsweise hohen TOC-Wertes war das Material gegenüber Abwasser-Mikroorganismen toxisch. Auch das Substrat Pepton wurde innerhalb von fünf Tagen nicht abgebaut.

#### **5.4.3.4 CA 541 – Filterstaub konditioniert**

TOC 2,08%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 0, 0, 1, 1, 1

mit Pepton: 1, 1, 2, 1, 1

GC/MS-Screening: Hinweise lediglich auf aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Das Material war gegenüber Abwasser-Mikroorganismen toxisch. Auch das Substrat Pepton wurde innerhalb der Beobachtungszeit nicht abgebaut.

#### **5.4.3.5 CA 602 – E-Filterstaub SAV**

TOC 2,64%; TIC n.b. 8

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 0, 0, 0, 0, 0

mit Pepton: 1, 1, 1, 1, 2

GC/MS-Screening: Hinweise auf Alkane (C<sub>21</sub> bis C<sub>34</sub>) und Phthalsäureester.

Das Material war gegenüber Abwasser-Mikroorganismen toxisch. Auch das Substrat Pepton wurde innerhalb der Beobachtungszeit nicht abgebaut. Allerdings war beim Ansatz mit Pepton ein leicht verstärkter Druckabfall am fünften Versuchstag zu beobachten. Dies könnte auch auf eine besonders lange Adaptionsperiode hinweisen.

#### **5.4.3.6 CA 621 – Feste Abfälle Abgasbehandlung**

TOC 2,57%; TIC n.b.

Biologische Aktivität in Digits an fünf Versuchstagen:

ohne Pepton: 1, 1, 1, 1, 1

mit Pepton: 1, 1, 1, 1, 1

GC/MS-Screening: nicht durchgeführt

Das Material war gegenüber Abwasser-Mikroorganismen toxisch. Auch das Substrat Pepton wurde innerhalb der Beobachtungszeit nicht abgebaut.

Offenbar haben, wie zu erwarten, auch die wasserlöslichen Bestandteile des anorganischen Anteils der Probenmatrices Einfluss auf die biologische Aktivität in den wässrigen Suspensionen. Diese Effekte von z.B. S<sub>8</sub> (CA 515, CA 520) oder Weißpigment (TiO<sub>2</sub>; CA 519) sollten in eine Bewertung aus biologischer Sicht mit einbezogen werden.



## **6 Untersuchungsprogramm und Analytik**

### **6.1 Homogenisierung und Korngrößenfraktionierung**

Die für die Batchversuche ausgewählten chemisch-toxischen Abfälle wurden zunächst homogenisiert und durch Sieben in drei Kornfraktionen ( $<63\ \mu\text{m}$ ,  $63\text{-}500\ \mu\text{m}$  und  $>500\ \mu\text{m}$ ) getrennt.

Zur Homogenisierung des Abfallmaterials wurden die Abfälle zunächst im großen Originalfass und danach in einem kleineren Probenbehälter gerollt. Von jeder Probe erfolgte anschließend die Materialentnahme aus dem Bodenbereich, aus dem zentralen Bereich und aus dem Topbereich des Probenbehälters.

Der anschließende Siebvorgang erfolgte mit einer Laborsiebmaschine der Firma Retsch GmbH (Analysensiebe nach DIN ISO 3310/1) bei einer Frequenz von 0,80 Hz. Die Siebdauer pro Durchgang lag je nach Probe zwischen 20 und 30 Minuten. Da sich die Siebe, insbesondere das Sieb mit der kleinsten Maschenweite, durch den Siebvorgang nach und nach zusetzten, wurden die Siebe regelmäßig im Ultraschallbad gesäubert.

### **6.2 Eingesetzte Geräte**

Die Messung der Haupt- und Spurenelemente in den unterschiedlichen Lösungen erfolgte mittels ICP-MS („X-Series 2“ der Firma Thermo Fisher Scientific, Abb. 4) und OES. Bei den Voruntersuchungen wurden zunächst die Konzentrationen der Haupt- und Spurenelemente der inhomogenen und homogenisierten Abfallproben nach verschiedenen Gesamtaufschlussverfahren (Säure- und Mikrowellenaufschluss) bestimmt. Zudem wurde die Zusammensetzung der Ausgangslösungen (VG-Wasser, GW2-Wasser und IP9-Lösung) chemisch charakterisiert. Die Hauptuntersuchungen hatten zum Ziel, die Elementkonzentration der Eluate aus den Batchversuchen zu bestimmen.

Für die Untersuchung von Abfall-Prestabletten wurde die Laser-Ablationseinheit „New Wave UP 213 deep-UV YAG Laser Ablation System“ der Firma New Wave Research verwendet (Abb. 5). An die Laser-Ablationseinheit wurde das bereits oben genannte ICP-MS Gerät „X-Series 2“ der Firma Thermo Fisher Scientific angeschlossen. Um Verunreinigungen und andere Irritationen bei einem Wechsel zwischen Feststoff- und Lösungsanalytik zu vermeiden,

sollten zwei unterschiedliche Gerätesätze aus Sampler und Skimmer eingesetzt werden, die vor der jeweiligen Anwendung ausgetauscht werden.

Die Programmierung der Messexperimente erfolgte mit zwei unterschiedlichen Software-Anwendungen. Für das Laser-Ablationssystem wurde das Programm „MEO“ der Firma New Wave Research verwendet und für das ICP-MS-System das Programm „Thermo Plasma-Lab“ von der Firma Thermo Fisher Scientific.



**Abb. 4** ICP-MS Gerät „X-Series 2“ der Firma Thermo Fisher Scientific



**Abb. 5** Laser Ablations System „New Wave UP 213 Deep-UV YAG“ der Firma New Wave Research

Die Durchführung der Batchversuche erfolgte sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen. Die Glove-Box ermöglicht die Durchführung von Versuchen unter einer Sauerstoff-freien Atmosphäre. Alle Materialien, die für die Durchführung der Versuche benö-



tigt werden, werden durch ein Schleusensystem in die Edelstahlbox eingebracht. Für die Durchführung der Batchversuche unter anaeroben Bedingungen wurde bis Dezember 2008 eine Glove-Box der Firma Ganuk verwendet (Abb. 6). Ab Januar 2009 wurden die Versuche in einer kleineren Glove-Box der Firma PlasLabs durchgeführt (Abb. 7).



**Abb. 6** Glove-Box der Firma Ganuk



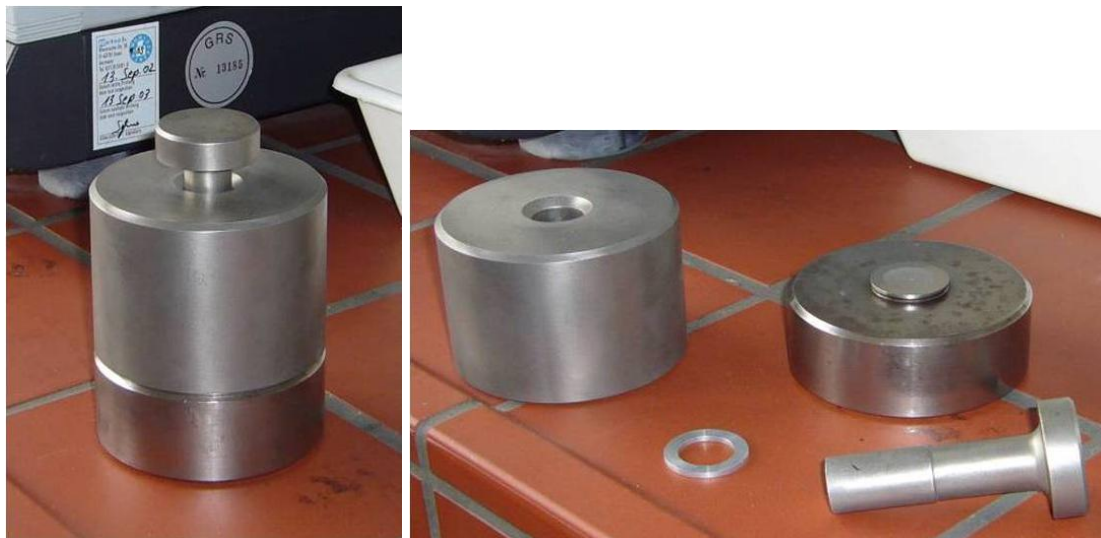
**Abb. 7** Glove-Box der Firma PlasLabs

### 6.3 Herstellung der Presstabletten mittels Handpresse

Zur Herstellung der Presstabletten wurde eine hydraulische Laborpresse der Firma Herzog, Typ TP20, Serial Nr. 1-221-122, Baujahr 1987 verwendet (Abb. 8). Alle Presswerkzeuge bestehen aus gehärtetem Edelstahl. Der Stempeldurchmesser beträgt 15 mm, die Stempellänge 70 mm (Abb. 9).



**Abb. 8** Hydraulische Presse der Firma Herzog



**Abb. 9** Presswerkzeuge aus Edelstahl

Die Herstellung der Presstabletten für die Messung der Originalabfallproben, der Vergleichsmessungen mit zwei synthetischen Standards und der Bodenkörper aus den Batch-

versuchen mittels La-ICP-MS ist aufgrund der Konsistenz der Trägerstoffe nicht ohne Zugabe eines Bindemittels realisierbar.

Ein Bindemittel dient zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der Presstabletten und somit zur Überführbarkeit der Probe in die LA-ICP-MS-Kammer. Jedoch können Bindemittel auch zu unerwünschten Kontaminationen, zusätzlichen Interferenzen und, aufgrund der Verdünnung der Probe, zu schlechteren Nachweisgrenzen führen. Die prozentuale Zugabe von Bindemittel sollte daher stets auf ein Minimum beschränkt werden.

Um für die Herstellung der Presstabletten die ideale Bindemittelmenge festzulegen, wurde zunächst eine Testreihe mit unterschiedlichen gewichtsprozentualen Beimengungen von Cellulose (Firma Riedel de Haen) durchgeführt. Nach Festlegung der optimalen Bindemittelkonzentration von 15 % wurden zwei synthetische Standardpulver hergestellt, die Quarz p. a. relevante redoxsensitive Elemente in unterschiedlichen Konzentrationen und das Bindemittel enthalten. Für die Probenherstellung wurde ebenfalls Cellulosepulver mit einem prozentualen Anteil von 15 % verwendet.

Der Probenring wird auf den Probenhalter gelegt und der Einfüllzylinder passgenau auf die Vorrichtung gesetzt. Dann wird ca. 1 g der Probe eingefüllt und der Stempel eingesetzt. Der zusammengesetzte Presszylinder (Abb. 9) wird auf der Handpresse platziert und mit Hebelwirkung ein Druck von 120-150 kN auf die Probe ausgeübt. Nach ca. 1 bis 2 Minuten Wartezeit erfolgte die Entnahme der Presswerkzeuge inklusive Presstablette. Die fertige Presstablette sollte auf dem Probenhalter liegen bleiben. Der Probenring und somit die hergestellte Presstablette ist 2,0 mm dick (Abb. 10).



**Abb. 10** Presstablette für die LA-ICP-MS-Analyse (Durchmesser 17 mm) am Beispiel einer Standardprobe. Die Reinigung der Presswerkzeuge mit verdünnter Orthophosphorsäure im Ultraschallbad führte zur Anlösung der Oberfläche. Daher wurden die Gerätschaften herkömmlich mit milden Tensiden gereinigt

Zur Herstellung der Presstabletten kamen insgesamt folgende Geräte und Materialien zum Einsatz:

- Handpresse der Firma Herzog, Typ TP20, Serial Nr. 1-221-122
- Kolben und Stempel (Stempeldurchmesser: 15 mm, Stempellänge: 70 mm)
- Plastik- und Aluminiumringe (Innendurchmesser: 17 mm, Außendurchmesser: 25 mm)
- Quartz p. a.; Merck 1.07536.0250; Charge. TA 1077836204
- Cellulosepulver D nativ; Riedel de Haen 33820; Charge: 8043
- 6 Abfallproben

#### **6.4 Herstellung der synthetischen Standards 1 und 2**

Die Herstellung unterschiedlicher Standards beruht auf den in der Screeningphase ermittelten Elementkonzentrationen der realen Abfälle. Gemessene Minimum- und Höchstkonzentrationen wurden berücksichtigt und entsprechend der jeweiligen Größenordnung für

- Standard 1 (niedrige Elementkonzentrationen) und
- Standard 2 (hohe Elementkonzentrationen)

ausgewählt. Als inerter Trägerstoff wurde Quarz p. a. verwendet. Die Schwermetalle wurden gemäß der in Tab. 4 aufgelisteten schwerlöslichen Salze hinzugefügt.

Die in den Standards verwendeten Schwermetalle und deren Einwaagen in die beiden Standards sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Die nachfolgend eingefügten graphischen Darstellungen der Spurenelementanalyse sind einschließlich der zugrundeliegenden Messergebnisse auf der beigefügten CD unter der Datei

*Daten\_SE\_BV\_Fluide.xls*

abgespeichert.

**Tab. 4** Zusammenstellung der für die Standards verwendeten Chemikalien

Verwendete Chemikalien	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar, LOT: H19112; CAS: 1237-53-3; UN 1561
CrO <sub>3</sub>	Alfa Aesar, LOT 22665; CAS: 1333-82-0 ; UN 1561
Cu-Pulver	Merck p. a.; Art.Nr.: 2703- 70310058
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Arcos 193260500- CAS: 1309-37-1
HgSO <sub>4</sub>	Merck 1.04480.0050- A 486580 335
CaSO <sub>4</sub> *2 H <sub>2</sub> O	Merck 2161.0500- TA584761 545
SeO <sub>2</sub>	Riedel de Haen_ CAT 10117_LOT 31205-109
SnSO <sub>4</sub>	Merck p. a.- 31245356
Cellulose	Riedel de Haen Cellulosepulver D nativ 33820, Ch.: 8043
Quarz p.a.	Merck, 1.07536.0250, TA 1077836204

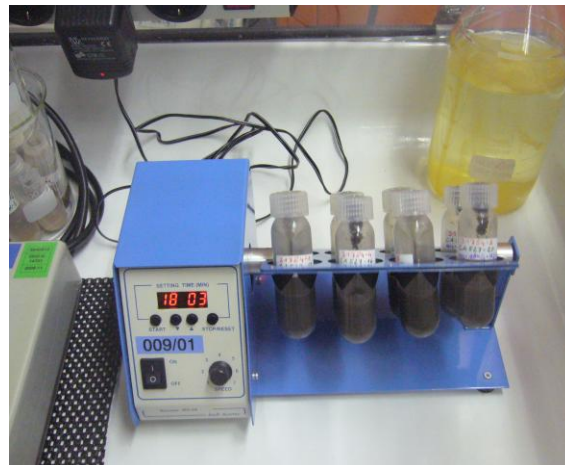
**Tab. 5** Konzentrationen redoxsensitiver Elemente sowie Träger- und Bindemittel der Standards 1 und 2 (aus Einwaage berechnet)

Element	Standard 1 [mg/kg = ppm]	Standard 1 [%]	Standard 2 [mg/kg = ppm]	Standard 2 [%]
As	115,71	0,012	931,18	0,093
Cr	1.132,47	0,113	48.345,35	4,835
Cu	258,13	0,026	28.059,92	2,806
Fe	1.351,53	0,135	220.590,27	22,059
Hg	118,52	0,012	2.756,12	0,276
SO <sub>4</sub>	1.604,54	0,160	501.243,53	50,124
Se	307,05	0,031	624,13	0,062
Sn	245,28	0,025	3.097,11	0,310
Cellulose (Bindemittel)	151.063,06	15,106	145.378,68	14,538
Quarz (Trägerstoff)	843.803,71	84,380	48.973,72	4,897
Summe	100.0000,00	100,00	100.0000,00	100,000

## 6.5 Durchführung der Batchversuche

Die Durchführung der Batchversuche erfolgte sowohl unter anaeroben als auch unter aeroben Bedingungen. Verwendet wurden die Kornfraktionen  $< 63 \mu\text{m}$  und  $63\text{-}500 \mu\text{m}$ . Alle Proben innerhalb und außerhalb der Glove-Box wurden an drei Tagen hintereinander entgast, in dem sie zunächst geschüttelt und mindestens eine halbe Stunde offen stehen gelassen wurden. Auch eine für alle Versuche ausreichende Menge der Fluide, d. h. VG-Wasser, GW2-Wasser und IP9-Lösung (= Basislösungen) wurde in die Glove-Box eingeschleust und in der gleichen Weise wie der Feststoff entgast.

Die Versuche erfolgten mit einer Einwaage von 1,2 g Abfall und 12,0 g Fluid (Verhältnis Feststoff/Fluid = 1:10) in einen 30 ml PE-Zentrifugenbehälter der Firma Nalgen. Daraus ergibt sich eine Mindestmenge an Probenmaterial von 28,8 g pro Abfallprobe, 14,4 g pro synthetischem Standard und eine Fluidmenge von ca. 2 Litern pro Basislösung. Anschließend erfolgte der Batchversuch mittels Überkopfschüttler (Abb. 11). Eine Entnahme der überstehenden Lösungen erfolgte nach einem bzw. drei Tagen.



**Abb. 11** Überkopfschüttler in der Glove-Box

Der zeitliche Ablauf (Kalenderdaten), die Gewichte der Probenbehälter und die Einwaagen, die Entnahme- und Messparameter sowie Eh- und pH-Messungen sind in Versuchsprotokollen dokumentiert. Diese sind auf der beigefügten CD unter der Datei

*Versuchsprotokolle\_Batchversuche\_2008-2009.xls*

abgespeichert.

Aus den beiden unterschiedlichen Redoxbedingungen, den beiden Versuchslaufzeiten, den beiden Kornfraktionen (= KF) und den drei unterschiedlichen Basislösungen ergeben sich 24 Teilproben pro Abfallprobe. Zusätzlich wurden die zwei synthetisch hergestellten Standardproben unter den gleichen Versuchsbedingungen untersucht. Pro synthetischem Standard ergeben sich 12 Teilproben, da die Standards in nur einer Kornfraktion hergestellt wurden (Tab. 6). Die chemische Zusammensetzung der drei Basislösungen ist in Tab. 7 zusammengefasst.

**Tab. 6** Versuchsmatrix für die Durchführung der Batchversuche an den 6 ausgewählten Abfällen und der zwei synthetischen Abfälle

<b>6 Original-Abfälle + 2 synthetische Abfälle</b>	<b>GW<sup>1)</sup></b>	<b>GW</b>
	F/S 10:1 <sup>4)</sup>	F/S 10:1
	aerob <sup>5)</sup>	anaerob <sup>6)</sup>
	KF: <63 µm und 63-500 µm	KF: <63 µm und 63-500 µm
	Dauer: 1 d; 3 d	Dauer: 1 d; 3 d
<b>6 Original-Abfälle + 2 synthetische Abfälle</b>	<b>VG<sup>2)</sup></b>	<b>VG</b>
	F/S 10:1	F/S 10:1
	aerob	anaerob
	KF: <63 µm und 63-500 µm	KF: <63 µm und 63-500 µm
	Dauer: 1 d; 3 d	Dauer: 1 d; 3 d
<b>6 Original-Abfälle + 2 synthetische Abfälle</b>	<b>IP9<sup>3)</sup></b>	<b>IP9</b>
	F/S 10:1	F/S 10:1
	aerob	anaerob
	KF: <63 µm und 63-500 µm	KF: <63 µm und 63-500 µm
	Dauer: 1 d; 3 d	Dauer: 1 d; 3 d

Tabellenlegende (Tab. 6)

- 1) synthetisches Grundwasser (GW = GW Ruhrkohle; 1000 m Teufe)
- 2) synthetisches Grundwasser (VG = Verträgliche Gesellschaft Stollen Freiberg, gering mineralisiert)
- 3) IP9-Lösung = Natrium / Polyhalit gesättigte Salzlösung
- 4) höhere Wassermenge zur Simulation von „verdünnten“ Bereichen
- 5) Schüttelapparatur unter normaler Laboratmosphäre
- 6) Schüttelapparatur unter sauerstofffreier Atmosphäre (Glove-Box)

**Tab. 7** Chemische Zusammensetzung der verwendeten Basislösungen

Komponenten	VG-Wasser Gehalt [mg/l]	GW2-Wasser Gehalt [mg/l]	IP9-Lösung Gehalt [mg/l]
Na <sup>+</sup>	47,3	26970,0	70323,0
K <sup>+</sup>	10,9	366,1	31443,0
Ca <sup>2+</sup>	139,0	3821,0	245,0
Mg <sup>2+</sup>	48,9	583,5	22903,0
Cl <sup>-</sup>	112,0	50199,0	177667,0
S <sup>2-</sup>	182,0	214,9	35395,0
Sulfat (berechnet)		643,9	
<b>Physikalische Eigenschaften</b>			
pH-Wert	4,18		6,43
Eh-Wert [mV]	540,0		502,0
Dichte bei 25°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,9980	1,0543	1,2418

## 6.6 Aufbereitung der Proben nach dem Batchversuch

Nach den entsprechenden Versuchszeiten wurden die Zentrifugenbehälter stehen gelassen, damit sich der Feststoff absetzen konnte. Mittels einer 10 ml Einwegspritze wurde die Lösung von den Feststoffen abgezogen und durch einen 45 µm Spritzenfilter in ein Schnappdeckelglas überführt. Der Feststoff wurde bei 25°C im Trockenschrank bzw. in der Glove-Box getrocknet. Die Messung des pH- und Eh-Wertes der Lösung erfolgte mit einem tragbaren pH- und Eh-Meter (Gerät: MultiLab 540, Firma WTW, Geräte-Nr. 264/01; Eh-Elektrode: Ω Metrohm 6.0451.100; Pt-Ring / -5...80°C; 3 M KCl; pH-Elektrode: Ω Metrohm 6.0233.100; pH 0...14 / 0...80°C; 3 M KCl).



## **7 Messungen und Ergebnisse**

### **7.1 Voruntersuchungen**

#### **7.1.1 Übersichts-Screening zur Auswahl geeigneter Abfallsysteme**

Das den weiteren Arbeiten zugrunde liegende Übersichts-Screening ist in Kapitel 4 eingehend beschrieben. Die Analysedaten zu den Originalabfallproben sind auf der beigefügten CD unter der Datei

*Barriereeffizienz\_2005-044\_CA-Ausgangsmaterial\_010307.xls*

abgespeichert.

#### **7.1.2 Ausgewählte Abfallsysteme für Detailuntersuchungen**

Anhand der Übersichts-Screeninguntersuchungen wurden von den 14 vorausgewählten Abfallproben sechs geeignete Abfälle zur Durchführung eines detaillierteren Untersuchungsprogramms ausgesucht.

Ausschlaggebend für die Auswahl eines bestimmten Abfalls war neben dem Aspekt einer möglichst breiten Streuung verschiedenster Abfallarten eine deutlich zu unterscheidende Konzentrationsentwicklung zwischen aerober und anaerober Behandlung im Rahmen des Übersichts-Screenings. Als Bewertungsmaßstab wurden die gemessenen Elementkonzentrationen der letzten Elutionsstufe [nach 7d bzw. 10d] verwendet und die anaeroben mit den aeroben Elementkonzentrationen ins Verhältnis zueinander gesetzt. Für jedes Element einer Abfallprobe ergeben sich daraus aufgrund der verwendeten Lösungskonzentrationen und deren unterschiedliches F/S-Verhältnisse insgesamt vier Verhältniszahlen.

**Tab. 8**

Anzahl der Konzentrationsverhältnisse [anaerob/aerob] im Eluat, die unter 0,75 und über 1,75 liegen sowie deren Gesamtsumme je Abfall

	CA400	CA503	CA508	CA515	CA519	CA520	CA526
Al	4	1	3	2	2	2	3
As	2	2	1	1	1	2	2
B	2	2	2	1	1	1	3
Bi	3		1	2			
Cd	1	1	2				
Co	4	2	2	1	3	4	3
Cr	1		2	2	3	3	2
Cu	3	3	1	4	2	4	4
Fe			3	1	3	3	3
Hg	2	1	1	1			
Mn	2	1	1		2	1	4
Mo	1	1	1		1	2	1
Ni	1	4	2	1	3	1	4
Pb	1	3	2	1	3	2	4
Sb	1	2	1		4	2	4
Sn	2	2	2			1	
SO <sub>4</sub>	1	1			1		
Ti	1					3	1
Tl	1	1		3	1		
Zn			3	2	1	2	3
<b>Summe</b>	<b>33</b>	<b>27</b>	<b>30</b>	<b>22</b>	<b>31</b>	<b>33</b>	<b>41</b>

	CA527	CA541	CA545	CA600	CA602	CA620	CA621
Al	3	2	2	3	3	1	2
As	2	1	1				1
B	3		3	1	1	1	2
Bi				1	2		
Cd	1	2	1	2	1		1
Co	1	1	1		1		1
Cr	4	3	3	1	2	1	4
Cu	2	3	1	3	2	1	3
Fe	2	2	3	2	3		3
Hg	2	1	3	4	4		2
Mn	2	1	2	1	1	1	2
Mo	1	1	2	3	2	1	1
Ni	3	3	3		3	1	3
Pb	3	1	4	3	2		3
Sb	2	2		2	2	1	
Sn	2	1	2	1	2		1
SO <sub>4</sub>			1				2
Ti	1	1					
Tl							
Zn	1	2	2	2			
<b>Summe</b>	<b>35</b>	<b>27</b>	<b>34</b>	<b>29</b>	<b>31</b>	<b>8</b>	<b>31</b>

Zur Wertung kamen die Konzentrationsverhältnisse, die unterhalb des Wertes 0,75 und oberhalb von 1,75 liegen (Tab. 8). Damit soll sichergestellt werden, dass im Detailuntersuchungsprogramm eine deutliche Unterscheidung der zwei Redoxbedingungen möglich ist. In die nähere Auswahl gelangten Abfallsysteme, die in der Summe mehr als 30 Konzentrationsverhältnisse ober- oder unterhalb der festgelegten Verhältniszahlen aufweisen.

Noch signifikantere Bewertungskriterien von Konzentrationsverhältnissen <0,5 und >2,00 sind in Tab. 9 berücksichtigt. Die auf Basis dieser Voruntersuchung ausgewählten Abfälle CA 400, CA 520, CA 526, CA 527, CA 545 und CA 621 sind in Tab. 9 beschrieben.

**Tab. 9** Anzahl der Konzentrationsverhältnisse [anaerob/aerob] im Eluat, die unter 0,50 und über 2,00 liegen sowie deren Gesamtsumme je Abfall

	CA400	CA503	CA508	CA515	CA519	CA520	CA526
Al	2		2				2
As							
B							3
Bi	2						
Cd							
Co	2				3	4	3
Cr					2	2	
Cu	2	3		4		4	4
Fe			3		3	3	3
Hg							
Mn							4
Mo							
Ni		4			3		4
Pb		3			3		4
Sb					4		4
Sn							
SO4							
Ti						3	
Tl				3			
Zn			3				3
<b>Summe</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>33</b>

	CA527	CA541	CA545	CA600	CA602	CA620	CA621
Al	2			2	2		
As							
B	3		3				
Bi							
Cd							
Co							
Cr	2	2	2				2
Cu		3		3			3
Fe			3		3		3
Hg			3	4	4		
Mn							
Mo				3			
Ni	3	3	3		3		3
Pb	3		4	3			3
Sb							
Sn							
SO4							
Ti							
TI							
Zn							
<b>Summe</b>	<b>13</b>	<b>8</b>	<b>18</b>	<b>15</b>	<b>12</b>		<b>14</b>

### 7.1.3 Beschreibung der ausgewählten Abfallsysteme

In der nachfolgenden Tab. 10 sind die wichtigsten Informationen zur allgemeinen Beschreibung der ausgewählten Abfälle zusammengefasst, wie Bezeichnung, AVV-Schlüssel, Charakterisierung und CA-Nummer.

**Tab. 10** Übersicht über die für das Detailuntersuchungsprogramm ausgewählten Abfälle

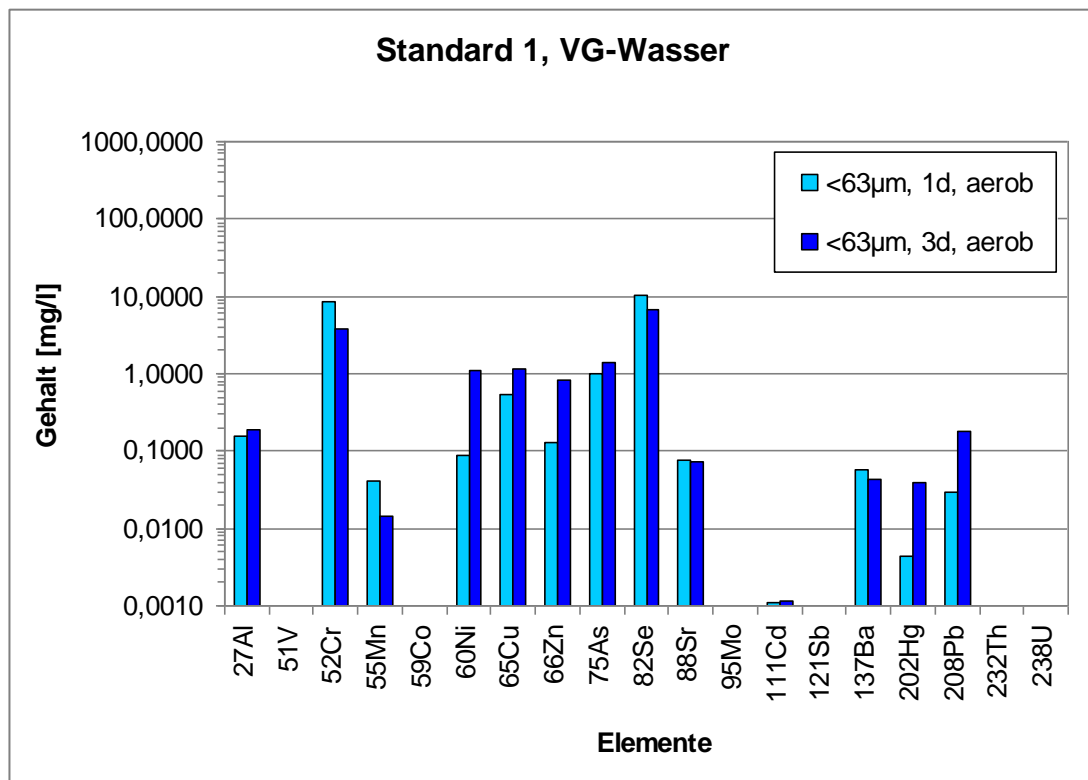
CA-Nr.	Erzeuger-Bezeichnung	AVV-Schlüssel	Beschreibung
400	Filterstäube aus der Kohlefeuerung	10 01 02	Braunkohleflugasche, braungrau, hoher C <sub>org</sub> -Gehalt, reduktive Eigenschaften, Fe-reich, sehr feines Pulver, geringer Anteil an gröberer Kornfraktion (enthält u. a.: Ti, SO <sub>4</sub> , Ca, S, B, Hg)
520	Rost- und Kesselaschen sowie Schlacken, die gefährliche Stoffe enthalten	19 01 11	Verbrennungsschlacke (VA-Schlacke), dunkel- bis schwarzgrau, hoher Si-, Mn- und Fe-Gehalt, feinkörnig, teilweise mittelkörnig und splittrig, max. Korngröße 5,0 mm
526	Schlämme aus der physikalisch-chemischen Behandlung, die gefährliche Stoffe enthalten (Metallhydroxidschlämme)	19 02 05	Metallhydroxidschlamm, gelbgrüne Farbe, pulvrig bis splittrig, enthält dunkelgraue Splitter und dunkle, flach eingerollte Komponenten, max. Korngröße 1,5 cm
527	Rost- und Kesselaschen und -schlacken	19 01 11	Hell- und dunkelgraue Komponenten, pulvrig bis grobkörnig, Korngröße 1,0 – 5,0 mm, enthält selten große verklebte Blättchen von 1,0 cm Durchmesser
545	Quecksilberhaltige Abfälle (Elektrolyserückstände)	06 04 04	Graugrüne, leicht bläuliche Farbe, feinkörnig bis grobkörnig, gröberes Material 1,0 bis 2,0 mm, Quecksilber nicht nachweisbar (evtl. entgast)
621	feste Abfälle aus der Abgasbehandlung	19 01 07	Filterstaub, hellgrau bis weißlich, pulvrig-flockiges Material, leicht, <1 % dunkle, blättchenförmige Bestandteile (Ø ~ 1,0 mm) - (Höhere Gehalte an Ca, B, V, Pb, Ba, Zn, Cd)

## 7.2 Analyseergebnisse der Eluate aus Batchversuchen

### 7.2.1 Analyseergebnisse der Eluate von Standard 1

#### 7.2.1.1 Standard 1 / VG-Wasser

Die für diesen Standard ermittelten Analysenwerte sind in Abb. 12 dargestellt.



**Abb. 12** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit VG-Wasser

Im VG-Wasser wurden die höchsten Gehalte von 10,28 und 8,625 mg/l für die Elemente Selen und Chrom gemessen. Dies entspricht 0,8 bzw. 3,3 % des Ausgangsmaterials. Arsen ist mit etwa 1 % des Ausgangswertes in vergleichbarer Menge in Lösung gegangen.

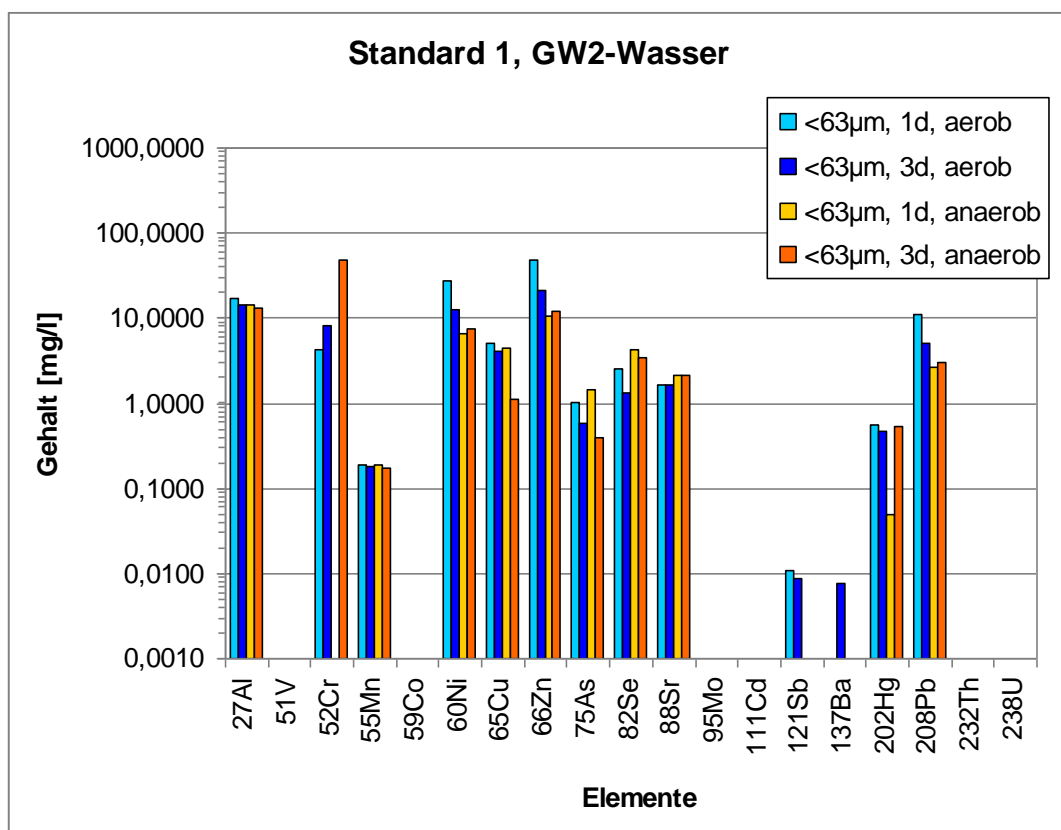
Messbare Werte ergaben sich für die Elemente Aluminium, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Selen, Strontium, Cadmium, Barium, Quecksilber und Blei. Die Elemente Aluminium, Mangan, Nickel, Zink, Strontium, Cadmium, Barium und Blei wurden allerdings nicht dem synthetischen Standard hinzugefügt.

Werden die Unterschiede der Löslichkeit für die zwei unterschiedlichen Schüttelzeiten verglichen, ergeben sich höhere Gehalte für die Elemente Chrom, Mangan, Selen und Barium nach einem Tag Schütteldauer. Die Elemente Aluminium, Kupfer, Zink, Arsen, Nickel, Quecksilber und Blei weisen nach drei Tagen Schütteldauer höhere Gehalte auf. Strontium und Cadmium zeigen für beide Schüttelzeiten etwa gleiche Gehalte.

Ein Vergleich mit äquivalenten Lösungen, die unter anaeroben Versuchsbedingungen bearbeitet wurden, kann aufgrund des unvollständigen Datensatzes nicht gezogen werden.

### 7.2.1.2 Standard 1 / GW2-Wasser

Die mit GW2-Wasser eluierten Abfälle weisen in den Eluatzen höhere Elementgehalte auf als dies für die Versuche mit VG-Wasser der Fall ist. Für Zink und Chrom wurden Gehalte von 49,2 mg/l (~ 4,4 %) nachgewiesen (Abb. 13). Nickel, Kupfer, Zink, Antimon, Barium, Quecksilber und Blei sind in der aeroben Versuchsdurchführung stärker in Lösung gegangen als in der anaeroben. Umgekehrt sind die Elemente Chrom, Arsen, Selen und Strontium unter anaeroben Versuchsbedingungen löslicher als unter aeroben Bedingungen. Etwa gleiche Gehalte unter den unterschiedlichen Oxidationsbedingungen zeigen Aluminium und Mangan. Zink, Nickel, Blei, Selen, Arsen und Antimon zeigen nach einem Tag Schütteldauer im aeroben Versuch deutlich höhere Gehalte als nach 3 Tagen, Chrom zeigt als einziges Element sowohl in der anaeroben als auch in der aeroben Versuchsdurchführung nach drei Tagen Schütteldauer höhere Gehalte als nach einem Tag. Nickel und Quecksilber wurden im Gegensatz zur aeroben Versuchsdurchführung unter anaeroben Bedingungen nach drei Tagen stärker eluiert als nach einem Tag.



**Abb. 13** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit GW2-Wasser

Die weiteren eluierten Elemente wie Aluminium, Mangan, Kupfer und Strontium sind für alle Versuchsabschnitte ähnlich in Lösung gegangen.

### **7.2.1.3 Standard 1 / IP9-Lösung**

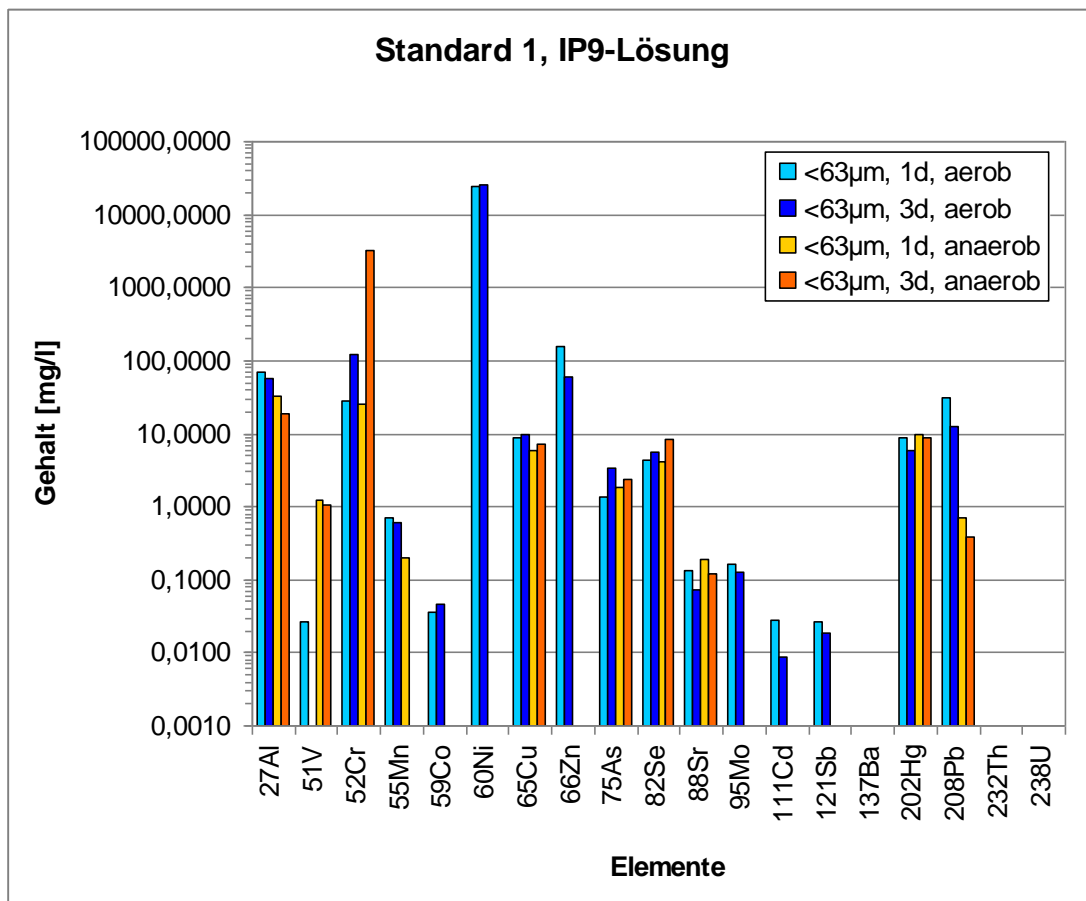
Die Batchversuche mit IP9-Lösung als Solvent führen für den Standard 1 zu den höchsten Elementkonzentrationen (Abb. 14). Mit 25.020,0 mg/l weist Nickel den höchsten Gehalt in aerober Lösung auf. Während jeweils 13 Elemente in VG-Wasser und GW2-Wasser angereichert wurden, konnten in der IP9-Lösung nur 16 Elemente nachgewiesen werden. Aluminium, Mangan, Kupfer, Blei, Cobalt, Nickel, Zink, Molybdän, Cadmium und Antimon sind unter aeroben Bedingungen stärker in Lösung gegangen als unter anaeroben Bedingungen. Die Elemente Cobalt, Nickel, Zink, Molybdän, Cadmium und Antimon liegen sogar ausschließlich in der aeroben Lösung vor. Nur die zwei Elemente Vanadium und Chrom wurden unter anaeroben Bedingungen stärker eluiert als unter aeroben Bedingungen. Relativ gleiche Konzentrationen in der aeroben und der anaeroben Lösung zeigen die Elemente Kupfer, Arsen, Selen, Strontium und Quecksilber.

Die Konzentration von Chrom im Eluat (aerob) beträgt 10,5 % der Ausgangskonzentration. Quecksilber wurde mit 7,3 % (aerob) bzw. 8,4 % (anaerob) ebenfalls deutlich angereichert. Chrom und Quecksilber sind die beiden Elemente mit der höchsten Löslichkeit von den Standard 1 zugefügten redoxsensitiven Elementen.

Die Gehalte der gelösten Elemente Aluminium, Mangan, Zink, Strontium, Molybdän, Cadmium, Antimon, Quecksilber und Blei sind nach einem Tag Schütteldauer unter aeroben und anaeroben Bedingungen höher als nach drei Tagen Schütteldauer.

Chrom zeigt signifikant höhere Gehalte nach 3 Tagen Elutionsdauer als nach einem Tag und dies sowohl unter anaeroben als auch unter aeroben Versuchsbedingungen. Die Konzentration von Kupfer im anaeroben Eluat liegt allerdings höher als die eigentliche Einwaage. Kupfer, Arsen, Selen sind ebenfalls nach 3 Tagen in der Lösung höher angereichert als nach einem, doch ist diese Anreicherung nicht so deutlich wie bei Chrom.





**Abb. 14** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit IP9-Lösung

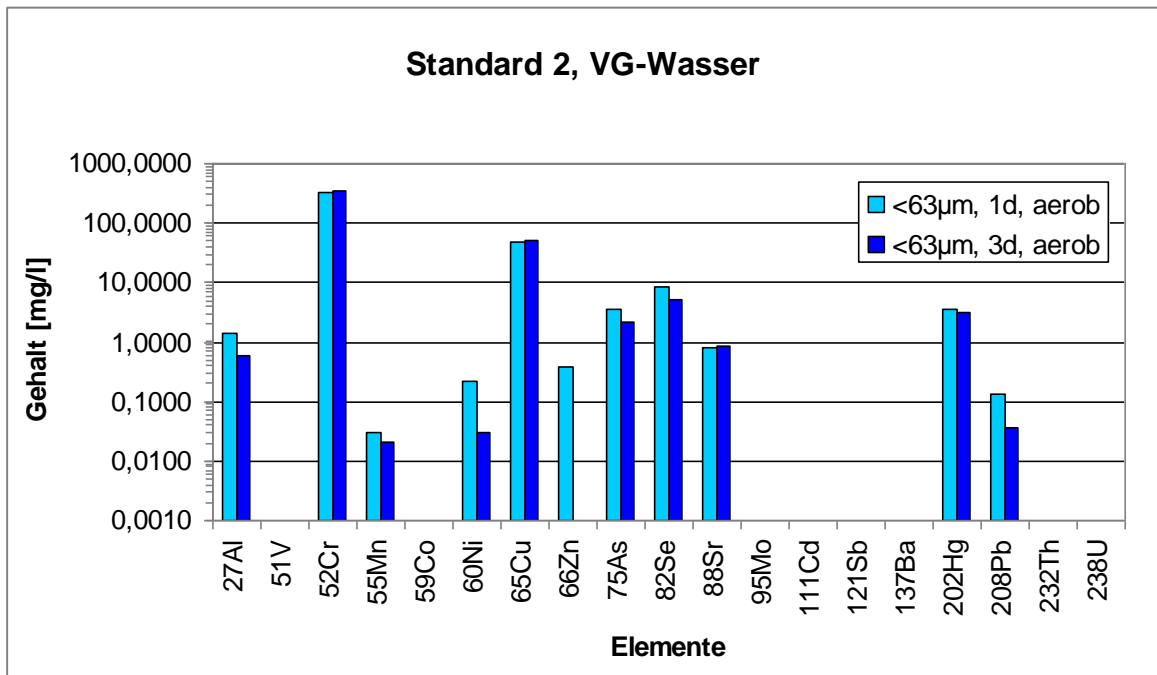
## 7.2.2 Analyseergebnisse der Eluate von Standard 2

### 7.2.2.1 Standard 2 / VG-Wasser

Für die Batchversuche Standard 2 mit VG-Wasser unter anaeroben Bedingungen liegen keine Datensätze vor. Die Analysedaten für die aerobe Behandlung sind in Abb. 15 dargestellt.

Im VG-Wasser wurden die Elemente Aluminium, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Selen, Strontium, Quecksilber und Blei angereichert. Wie bei Standard 1 sind Elemente nachgewiesen worden, die nicht der Zusammensetzung des Standards 2 entsprechen.

Den höchsten Gehalt weist Chrom mit 355,1 mg/l nach drei Tagen Elutionsdauer auf. Das sind 0,7 % des Ausgangswertes.



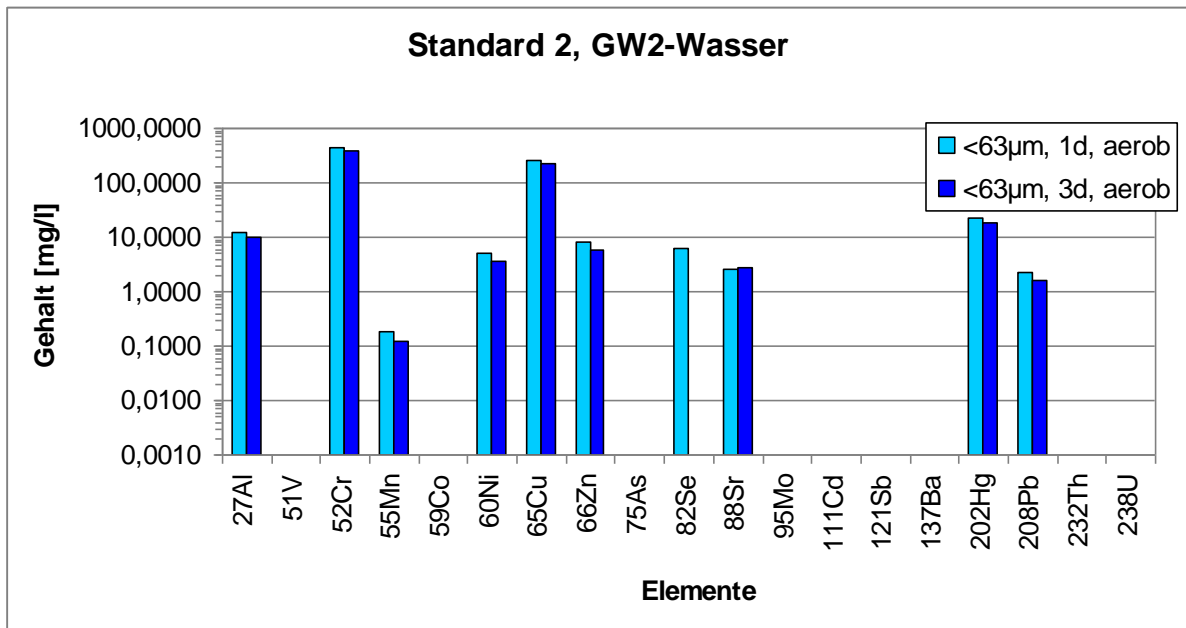
**Abb. 15** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit VG-Wasser

Die größere Anreicherung nach einem Tag Schüttelzeit als nach drei Tagen Schüttelzeit liegt bei den Elementen Aluminium, Mangan, Nickel, Zink, Arsen, Selen, Quecksilber sowie Blei vor. Das Element Zink konnte nach drei Tagen Schütteldauer nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Elemente Chrom und Kupfer weisen nach drei Tagen Schütteldauer höhere Gehalte im VG-Wasser auf als nach einem Tag Schütteldauer. Strontium zeigt keinen signifikanten Unterschied in der Anreicherung bei den beiden unterschiedlichen Elutionszeiten.

### 7.2.2.2 Standard 2 / GW2-Wasser

Angereichert wurden unter aeroben Bedingungen die Elemente Aluminium, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Strontium, Quecksilber und Blei. Wiederum zeigt Chrom mit 456,3 mg/l (nach einem Tag Elution) und 391,0 mg/l (nach drei Tagen Elution) die höchste Konzentration im aeroben Versuch. Chrom und Kupfer sind mit 0,9 % (nach einem Tag Elution) bzw. 0,8 % (nach drei Tagen Elution) die am meisten in Lösung gegangenen Elemente (Abb. 16).



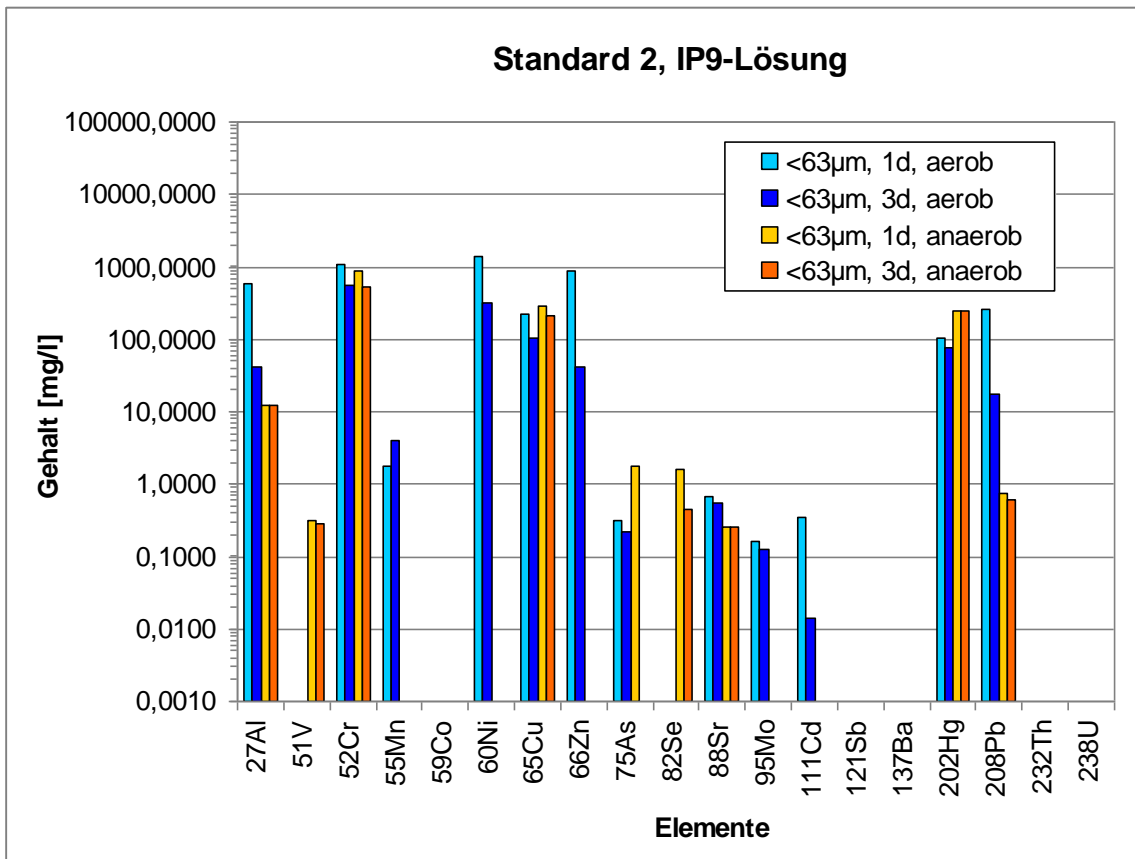
**Abb. 16** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit GW2-Wasser

Wiederum wurden die Elemente im GW2-Wasser durchschnittlich stärker gelöst als im VG-Wasser.

Bis auf Strontium liegen alle Elemente nach einem Tag Schütteldauer in höheren Konzentrationen in der Lösung vor als nach drei Tagen Schütteldauer. Doch auch Strontium weist nach 3 Tagen Elution mit ~ 0,1 mg/l nur einen geringfügig höheren Gehalt auf als nach einem Tag.

### 7.2.2.3 Standard 2 / IP9-Lösung

Bei den Batchversuchen mit Standard 2 und IP9-Lösung als Solvent zeigen die meisten Elemente die höchsten Gehalte in Lösung. Mit 1388,0 mg/l weist Nickel den höchsten Gehalt auf. Weitere gelöste Elemente sind Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kupfer, Zink, Arsen, Selen, Strontium, Molybdän, Cadmium, Quecksilber und Blei (Abb. 17).



**Abb. 17** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit IP9-Lösung

Bezogen auf die Ausgangskonzentrationen im Standard 2 sind Quecksilber zu 9,2 %, Chrom zu 2,2 % und Kupfer zu 1,0 % in Lösung gegangen.

Unter aeroben Laborbedingungen sind Aluminium, Mangan, Nickel, Zink, Strontium, Molybdän, Cadmium und Blei stärker in Lösung gegangen als unter anaeroben Bedingungen. Mangan, Nickel, Zink, Molybdän und Cadmium sind dabei ausschließlich unter aeroben Bedingungen angereichert worden.

Im Gegensatz dazu wurden Vanadium, Arsen, Selen und Quecksilber unter anaeroben Bedingungen intensiver angereichert. Vanadium ist ausschließlich unter anaeroben Bedingungen in Lösung gegangen. Relativ gleiche Konzentrationen in aerober und anaerober Lösung weisen Chrom und Kupfer auf.

Deutlich höhere Gehalte nach einem Tag Schütteldauer zeigen im aeroben Versuch Aluminium, Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Strontium, Molybdän, Cadmium, Quecksilber und

Blei. Im anaeroben Versuch zeigen Chrom, Kupfer, Arsen, Selen und Blei nach einem Tag Schütteldauer höher Gehalte als nach drei Tagen Schütteldauer.

Im Gegensatz dazu ist Mangan nach drei Tagen Schütteldauer im aeroben Versuch stärker angereichert als nach einem Tag Schütteldauer. Etwa in gleicher Konzentration nach beiden Schüttelzeiten unter anaeroben Bedingungen wurden Aluminium, Vanadium, Strontium, Quecksilber und Blei eluiert.

### **7.2.3      Analysenergebnisse der Abfalleluate**

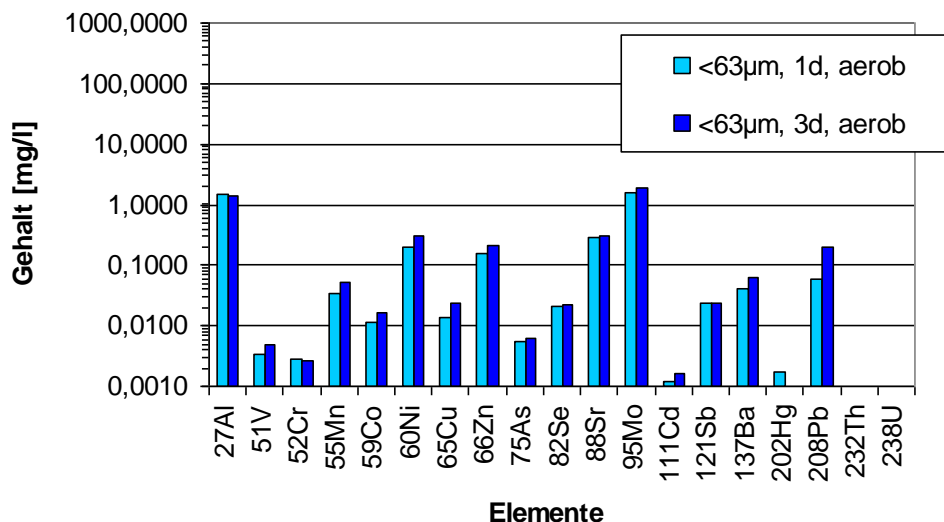
#### **7.2.3.1      Abfallprobe CA 520 (Verbrennungsschlacke) / VG-Wasser**

Die Analysenergebnisse der aeroben Batchversuche sind in Abb. 18 und Abb. 19 dargestellt. Der pH-Wert der aeroben Eluate ist mit 7,48 bis 7,63 leicht basisch. Der Eh-Wert liegt zwischen 221,0 und 241,0 mV. Im anaeroben Bereich sind die pH-Werte mit 7,56 und 8,04 mehr zum basischen Bereich verschoben, die Eh-Werte liegen niedriger (116,0 - 220,0 mV). Die Eh- und pH-Werte sind in Abb. 47 und Abb. 48 graphisch dargestellt.

Die in VG-Wasser gelösten Spurenelemente weisen einen Gehalt zwischen 0,001 und 1,6 mg/l auf. Aluminium und Molybdän zeigen die höchste Löslichkeit. Bei allen in VG-Wasser gelösten Elementen liegen die Gehalte bei der Korngröße von 63-500 µm (Abb. 19) höher als für die Korngröße bis 63 µm (Abb. 18).

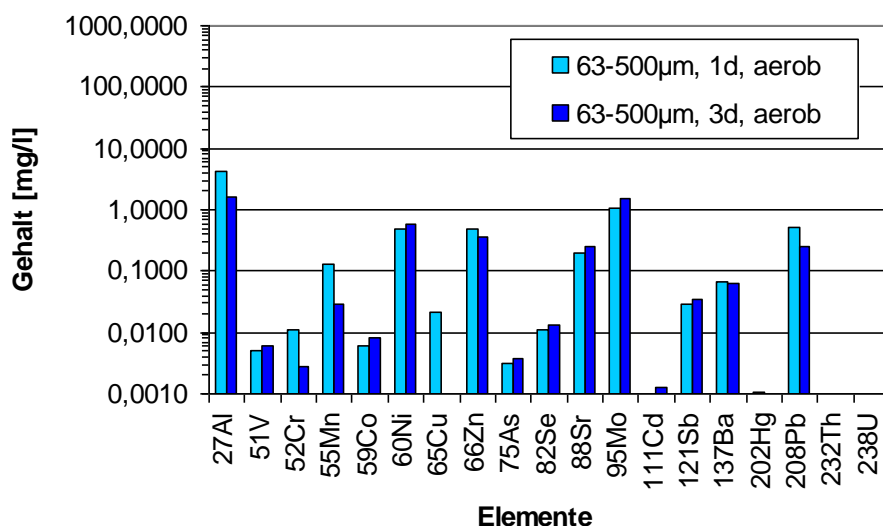
In den Eluaten der Korngröße <63 µm sind nach drei Tagen die Gehalte der meisten Elemente höher als nach einem Tag Schütteldauer. In den Eluaten der Korngröße 63-500 µm hingegen liegen die Gehalte der meisten Elemente nach einem Tag Schütteldauer höher als nach drei Tagen.

### CA 520, VG-Wasser, <63 µm



**Abb. 18** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit VG-Wasser, Korngröße <63 µm

### CA 520, VG-Wasser, 63-500µm



**Abb. 19** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit VG-Wasser, Korngröße 63-500 µm

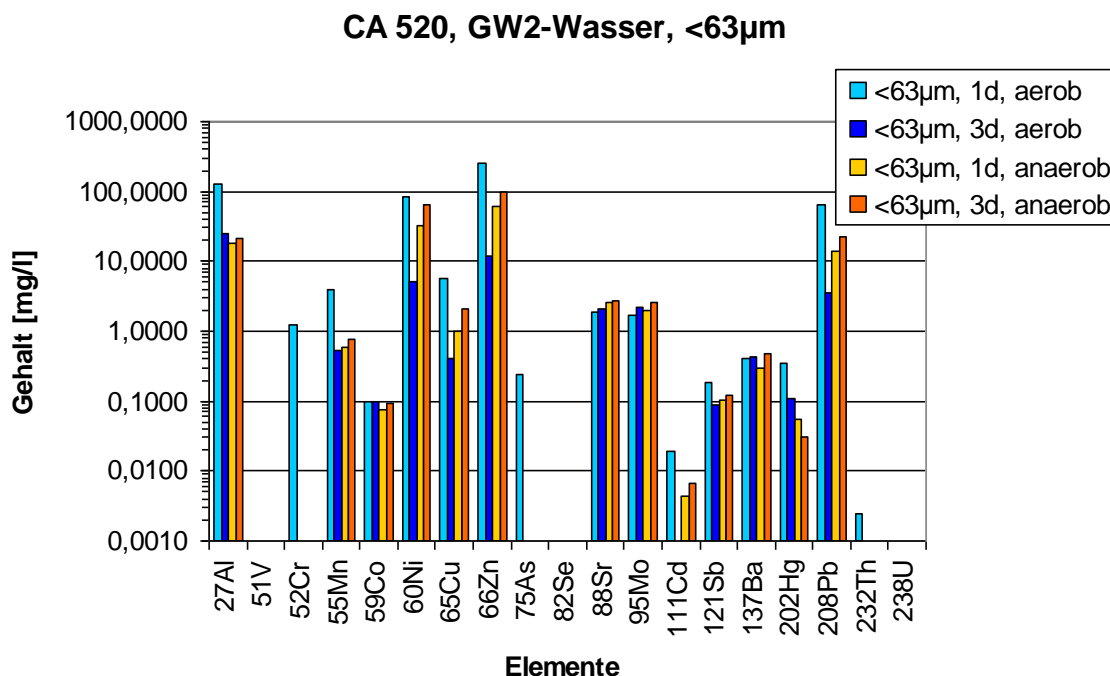
Der Anreicherungsfaktor der Elemente in den Basislösungen wird im Folgenden auch mit der Ausgangskonzentration der Elemente in den Originalabfallproben verglichen. Für den Ver-

gleich werden die Daten der Analyse vom 28. November 2007 verwendet (Datei *Ergebnisse CA\_Aufschlüsse\_28.11.2007\_Original*). Die Ergebnisse der Vollanalysen von März und November 2007 weichen teilweise von einander ab, da die Proben für die 2. Analyse homogenisiert wurden und die Probenahmen als Stichproben erfolgten und somit jede Probenahme eine andere Zusammensetzung des Abfalls beinhaltet. Es werden nur die Elemente mit den höchsten Konzentrationen betrachtet.

Der Anreicherungsfaktor der drei Elemente mit den höchsten Gehalten in den Eluaten betragen für die Kornfraktion <63 µm 2,08 % (Aluminium), 567 % (Molybdän) und 9,43 % (Nickel) und für die Kornfraktion 63-500 µm 5,65 % (Aluminium), 441 % (Molybdän) und 18,24 % (Nickel).

### 7.2.3.2 Abfallprobe CA 520 (Verbrennungsschlacke) / GW2-Wasser

Die pH-Werte liegen bei den aeroben Eluaten mit 7,14 bis 7,62 im neutralen bis leicht basischen Bereich, die Eh-Werte liegen zwischen 267,0 und 284,0 mV. Die pH-Werte der anaeroben Eluate decken mit 7,21 bis 7,41 den gleichen Bereich ab.

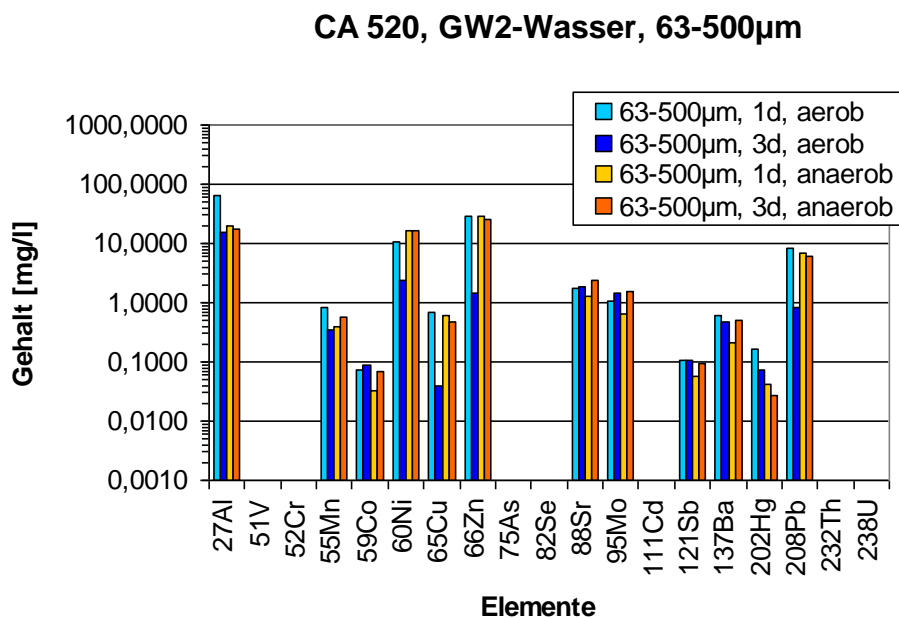


**Abb. 20** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit GW2-Wasser, Korngröße <63 µm

Die Eh-Werte der anaeroben Eluate sind mit 117,0 bis 143,0 mV etwas niedriger als das Redoxpotential der aeroben Proben.

Wie bei den Standards zeigt auch die Abfallprobe CA 520 in den Eluaten des GW2-Wassers höhere Elementgehalte als im VG-Wasser. Die Gehalte liegen im GW2-Wasser zwischen 0,0025 mg/l (Thoriumgehalt) und 258,0 mg/l (Zinkgehalt).

Unterhalb der Nachweisgrenze liegen im aeroben Datensatz die Gehalte von Vanadium, Selen und Uran. Im anaeroben Bereich liegen die Elementgehalte von Vanadium, Chrom, Arsen, Selen, Thorium und Uran unterhalb der Nachweisgrenze.



**Abb. 21** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit GW2-Wasser, Korngröße 63-500 µm

Im Gegensatz zur Elution mit VG-Wasser liegen die Elementgehalte in den Eluaten der Kornfraktion <63 µm (Abb. 20) höher als in den Eluaten der Kornfraktion 63-500 µm (Abb. 21). Die höchsten Elementgehalte weisen die Eluate der aeroben Versuchsdurchführung nach einem Tag Schütteldauer auf. Bei den Elementen Mangan, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei fallen die Gehalte nach drei Tagen Schütteldauer deutlich ab. Während in den aeroben Eluaten mehr Elemente höhere Gehalte nach einem Tag Schütteldauer aufweisen, sind viele Elemente in den anaeroben Eluaten nach drei Tagen Schütteldauer stärker angerei-



chert als nach einem Tag. Eine Ausnahme ist der Quecksilbergehalt. Auch der Unterschied zwischen den beiden Schüttelzeiten ist nicht so deutlich wie im aeroben Versuch.

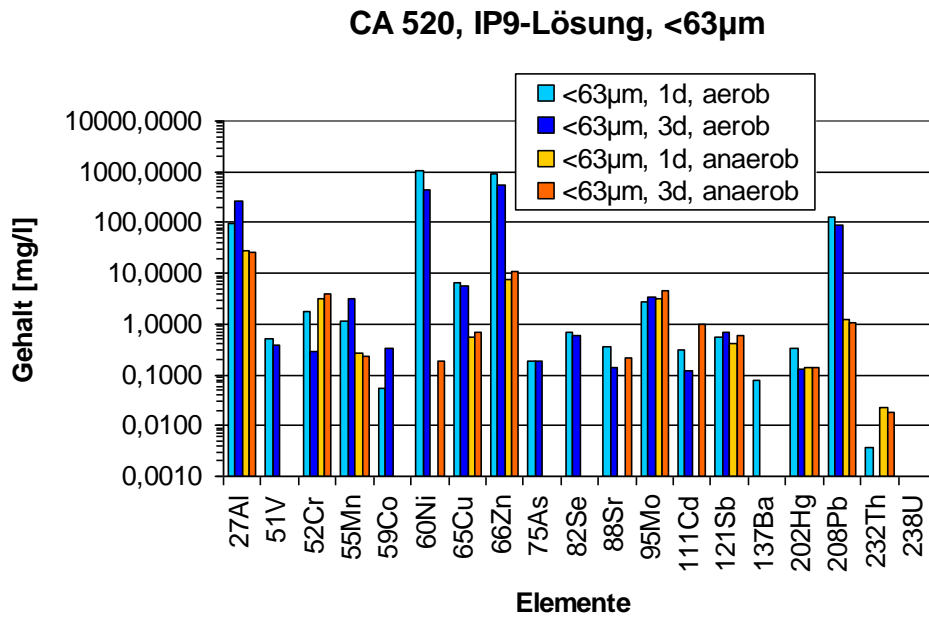
Die Eluate der gröberen Kornfraktion zeigen die gleichen Charakteristika wie die Eluate der Kornfraktion <63 µm. Hohe Gehalte in den aeroben Eluaten nach einem Tag Schütteldauer und starker Konzentrationsabfall nach drei Tagen Schütteldauer bei den Elementen Aluminium, Mangan, Nickel, Kupfer, Zink und Blei. Cadmium ist in den Eluaten der Kornfraktion 63-500 µm nicht mehr nachweisbar.

Die Anreicherung der Elemente ist deutlich. Sie beträgt zum Teil ein Vielfaches der Analysewerte von November 2007. Der Analysewert für Zink beträgt z. B. 4,44 mg/l, während die Eluate eine Zinkkonzentration bis zu 258,0 mg/l aufweisen. Dies weist auf eine zusätzliche Quelle der Elemente hin, die hier allerdings nicht näher bestimmt werden kann (evtl. verwendeter Spatel).

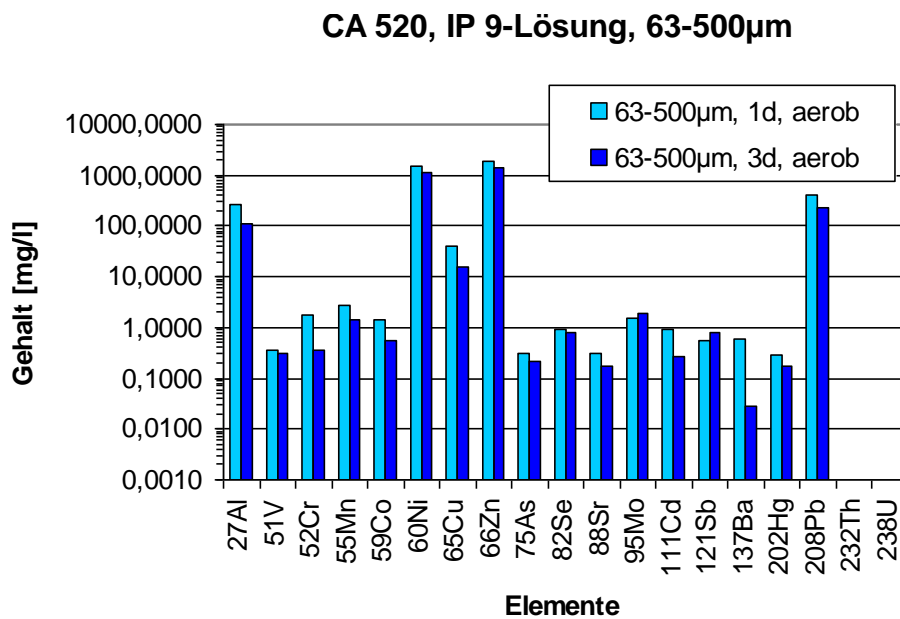
### **7.2.3.3 Abfallprobe CA 520 (Verbrennungsschlacke) / IP9-Lösung**

Für die Proben, die mit IP9-Lösung versetzt wurden, liegen die pH-Werte mit 6,9 bis 7,05 der aeroben Eluate im neutralen Bereich, während die pH-Werte der Eluate der anaeroben Lösungen in den leicht basischen Bereich übergehen (7,14 - 7,70). Das Redoxpotential ist in den aeroben Eluaten mit 297,0 - 309,0 mV deutlich höher als in den anaeroben Eluaten (99,0 - 184,0 mV).

Die Eluate der mit IP9-Lösung angesetzten Batchversuche weisen die höchsten Elementgehalte der drei Basislösungen auf. Die Gehalte reichen von 0,004 mg/l (Thorium, Kornfraktion <63 µm, Abb. 22) bis 1.897,0 mg/l (Zink). In der IP9-Lösung wurden die meisten Elemente gelöst. Unterhalb der Nachweisgrenze liegen die Konzentrationen von Uran und Thorium (Kornfraktion 63-500 µm, Abb. 23).



**Abb. 22** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit IP9-Lösung, Korngröße <63 µm



**Abb. 23** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit IP9-Lösung, Korngröße 63-500 µm

Die Elementgehalte in den Eluaten der beiden untersuchten Kornfraktionen zeigen keine eindeutige Tendenz.

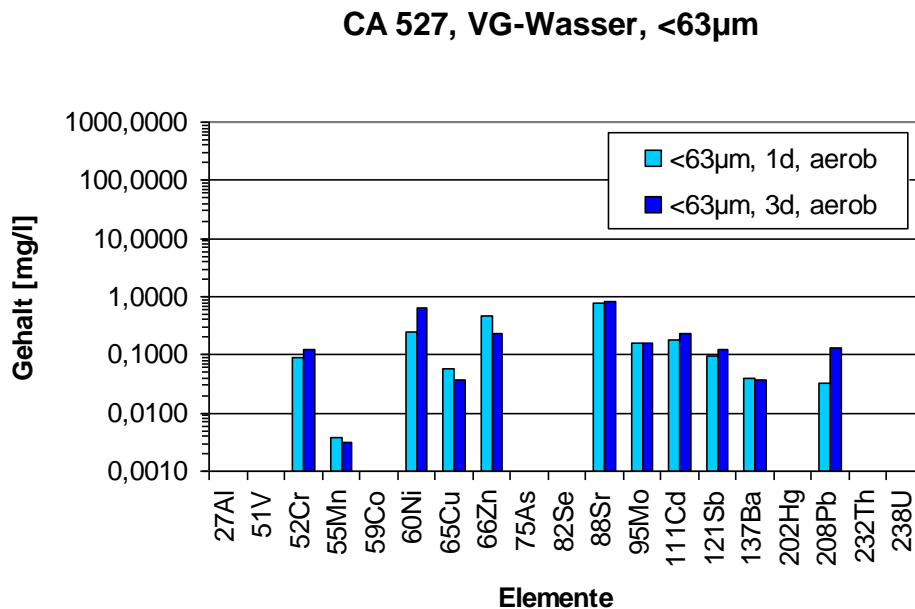
Die aeroben Eluate der groben Fraktion sind einzig dadurch charakterisiert, dass die Konzentrationen der meisten der untersuchten Elemente nach einem Tag Schütteldauer höher sind, als nach drei Tagen. Ausnahmen bilden Molybdän und Antimon, die nach drei Tagen höhere Gehalte zeigen als nach einem Tag Schütteldauer. Bei den Eluaten der Kornfraktion <63 µm ist dies außer bei Molybdän und Antimon auch bei Aluminium, Mangan und Cobalt zu sehen.

Die anaeroben Eluate von Kornfraktion <63 µm weisen nach drei Tagen Schütteldauer bei mehr Elementen höhere Gehalte auf als nach einem Tag (Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Strontium, Molybdän, Cadmium und Antimon).

Wiederum zeigt eine Reihe von Elementen in den Eluaten deutlich höhere Konzentrationen, die bei der Analyse der Originalproben nicht nachgewiesen wurden. Ansonsten bewegt sich der Anreicherungsfaktor zwischen 0,3 % (Barium) und über 90 % (z. B. Kupfer).

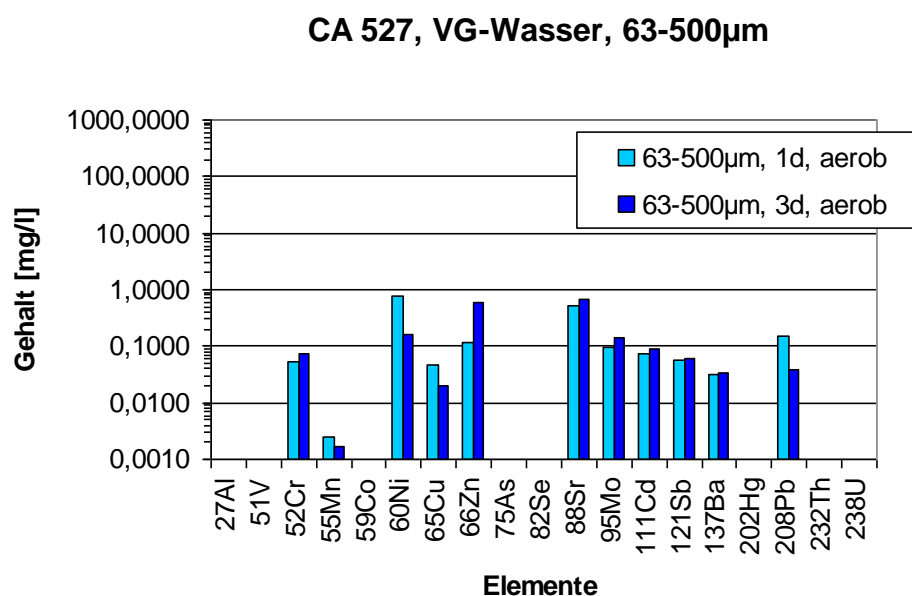
#### 7.2.3.4 Abfallprobe CA 527 (Rost- und Kesselaschen und -schlacken) / VG-Wasser

Die aeroben Proben weisen einen basischen pH-Wert von 8,61 bis 8,97 auf. Der Eh-Wert liegt zwischen 311,0 und 345,0 mV.



**Abb. 24** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit VG-Wasser, Korngröße <63 µm

Entsprechend der Ausgangszusammensetzung des Abfalls CA 527 wurden im VG-Wasser nur wenige Elemente in geringen Konzentrationen gelöst. Die Elementgehalte der Eluate liegen für beide Kornfraktionen (Abb. 24 und Abb. 25) zwischen 0,002 und 0,9 mg/l. Die höchsten Gehalte weisen Strontium, Nickel und Zink auf. Der Strontiumgehalt, ebenso wie die Gehalte von Molybdän und Antimon, liegen in den Eluaten höher als in der Ausgangsanalyse, während die Anreicherung von Zink zwischen 1,8 % (Kornfraktion 63-500 µm, 1 Tag Schütteldauer) und 8,9 % (Kornfraktion 63-500 µm, 3 Tage Schütteldauer) liegt. In den Eluaten beider Kornfraktionen wurden Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Zink, Strontium, Molybdän, Cadmium, Antimon, Barium und Blei gelöst.



**Abb. 25** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit VG-Wasser, Korngröße 63-500 µm

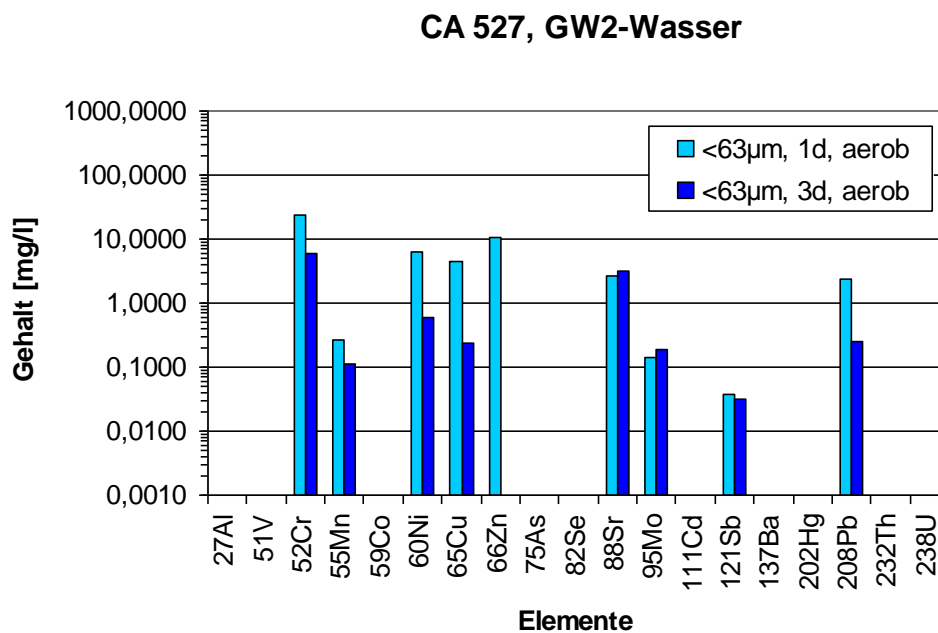
Die Eluate der Kornfraktion <63 µm weisen nach einem Tag Schütteldauer die Elemente Mangan (zu geringen Gehalten), Kupfer, Zink und Barium auf. Nach drei Tagen Schütteldauer wurden die Elemente Chrom, Nickel, Strontium, Cadmium, Antimon und Blei zu höheren Gehalten als nach einem Tag Schütteldauer nachgewiesen. Molybdän weist etwa gleiche Gehalte nach beiden Schüttelzeiten auf.

Die Eluate der Kornfraktion 63-500 µm zeigen gegenüber der feineren Kornfraktion abweichende Tendenzen. So weisen Nickel und Blei, neben Mangan und Kupfer, in der gröberen Kornfraktion nach einem Tag Schütteldauer höhere Gehalte als nach drei Tagen. Umgekehrt

ist das Eluat nach drei Tagen stärker an Zink und Molybdän angereichert als die Eluate der feinen Fraktion.

### 7.2.3.5 Abfallprobe CA 527 (Rost- und Kesselaschen und -schlacken) / GW2-Wasser

Der pH-Wert von 7,96 bis 8,16 der aeroben Eluate fällt wiederum in den leicht basischen Bereich. Das Redoxpotential liegt zwischen 270,0 und 293,0 mV.

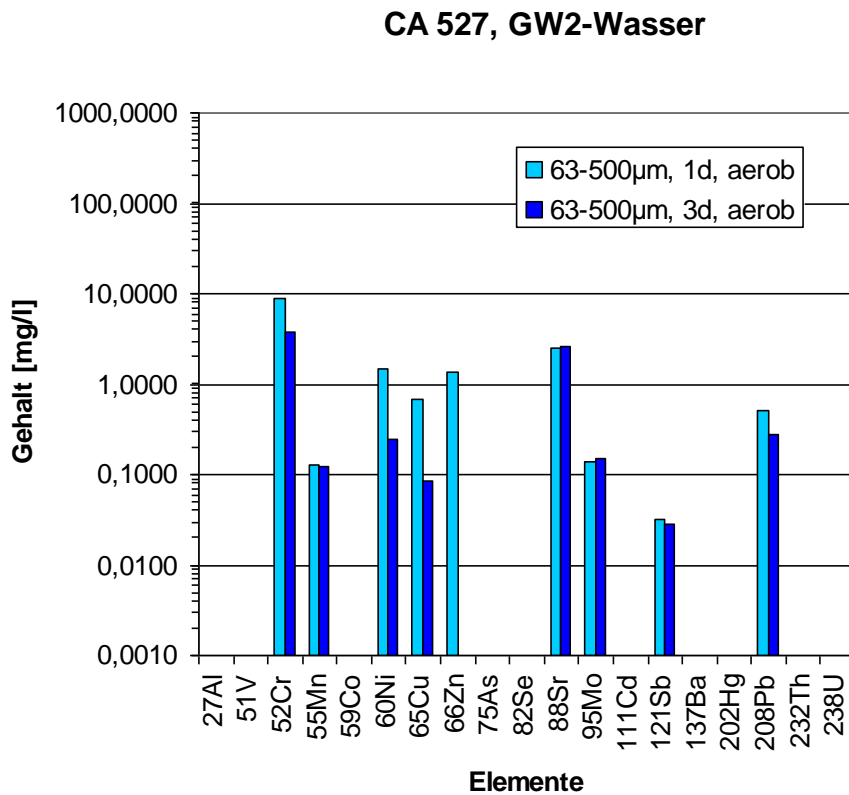


**Abb. 26** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit GW2-Wasser, Korngröße <63 µm

Die Gesamtgehalte der gelösten Elemente sind höher als die Gehalte im VG-Wasser. Allerdings sind noch weniger Elemente in Lösung gegangen. Die Antimongehalte sind am geringsten und liegen abhängig von der Korngröße zwischen 0,03 und 0,035 mg/l. Die Anreicherung im Vergleich zur Ausgangskonzentration beträgt für Antimon jedoch zwischen 40 und 47 %. Die höchsten Gehalte in den Eluaten mit 23,4 mg/l (Kornfraktion <63 µm, Abb. 26) bzw. 8,8 mg/l (Kornfraktion 63-500 µm, Abb. 27) weist Chrom auf. In GW2-Wasser gelöste Elemente sind Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Zink, Strontium, Molybdän, Antimon und Blei.

Die Verteilung der Elementgehalte ist in den Eluaten von beiden Kornfraktionen gleich, allerdings weisen die Eluate der feinen Kornfraktion deutlich höhere Elementgehalte auf. Diese

liegen für die Elemente Chrom, Zink, Strontium, Molybdän und Blei wiederum höher als die Gehalte der Ausgangsanalyse.



**Abb. 27** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit GW2-Wasser, Korngröße 63-500 µm

Chrom, Nickel, Kupfer, Antimon und Blei sind in den Eluaten nach einem Tag Schütteldauer stärker angereichert als nach drei Tagen, während Strontium und Molybdän geringfügig höhere Gehalte nach drei Tagen Schütteldauer aufweisen. Zinkgehalte wurden nach drei Tagen Schütteldauer in den Eluaten beider Kornfraktionen nicht mehr nachgewiesen, obwohl ein relativ hoher Gehalt nach einem Tag Schütteldauer im Eluat gemessen wurde. Die Zinkgehalte betragen 10,87 mg/l (Kornfraktion <63 µm) und 1,37 mg/l (Kornfraktion 63-500 µm).

### 7.2.3.6 Abfallprobe CA 527 (Rost- und Kesselaschen und -schlacken) / IP9-Lösung

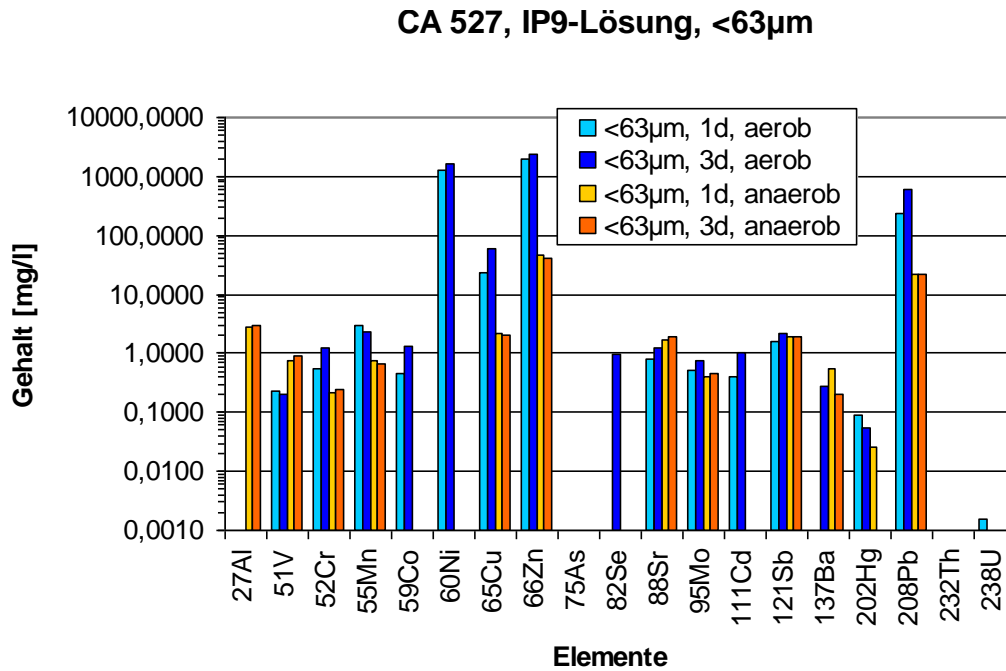
Die pH-Werte der aeroben IP9-Eluate sind die niedrigsten der Abfallprobe CA 527. Sie liegen zwischen 7,30 und 7,50 und fallen damit in den leicht basischen Bereich. Die Eh-Werte liegen zwischen 291,0 und 301,0 mV.

Von der Abfallprobe CA 527 wurden in IP9-Lösung deutlich mehr Elemente gelöst als in den beiden anderen Basiswässern. Von den 19 betrachteten Spurenelementen wurden nur Arsen und Thorium nicht gelöst. Uran wurde nur in dem Eluat der feinen Kornfraktion und einem Tag Schütteldauer nachgewiesen. Uran und Quecksilber weisen mit 0,016 mg/l bzw. 0,0885 mg/l die geringsten Gehalte in den Lösungen auf. Die stärkste Anreicherung in den Eluaten zeigen Nickel (bis 1.592,0 mg/l), Zink (bis 2.379,0 mg/l) und Blei (bis 614,7 mg/l). Die Gehalte liegen ein vielfaches über der Ausgangskonzentration des Abfalls CA 527.

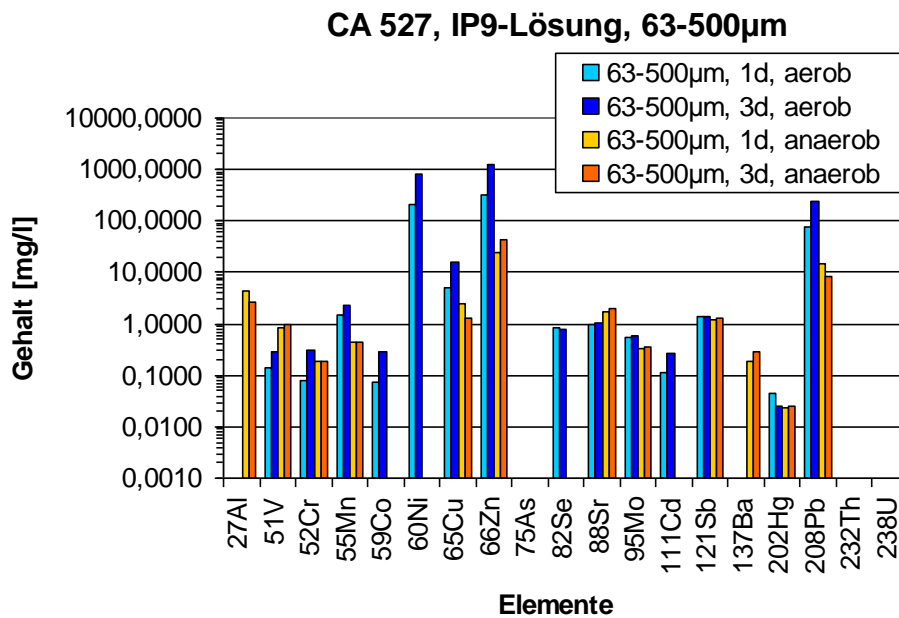
Ein Vergleich der Elementgehalte in den Eluaten der beiden unterschiedlichen Kornfraktionen zeigt erwartungsgemäß, dass die Eluate der Kornfraktion bis 63 µm (Abb. 28) bei den meisten Elementen (Aluminium, Chrom, Mangan, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Molybdän, Cadmium, Antimon, Barium, Quecksilber, Blei und Uran) höhere Gehalte aufweisen als die Eluate der Kornfraktion 63-500 µm (Abb. 29).

Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Cadmium und Blei weisen entweder deutlich höhere Gehalte in den aeroben Eluaten auf oder konnten in den anaeroben Eluaten gar nicht nachgewiesen werden. Dies ist bei beiden Kornfraktionen feststellbar. In den anaeroben Eluaten beider Kornfraktionen sind hingegen Aluminium, Vanadium, Strontium und Blei verstärkt in Lösung gegangen.

Deutlich mehr Elemente sind nach drei Tagen Schütteldauer in den Eluaten angereichert als nach einem Tag. Dies gilt sowohl für beide Kornfraktionen als auch für beide Oxidationsstufen. Die Unterschiede sind allerdings meistens sehr gering.



**Abb. 28** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit IP9-Lösung, Korngröße <63 µm

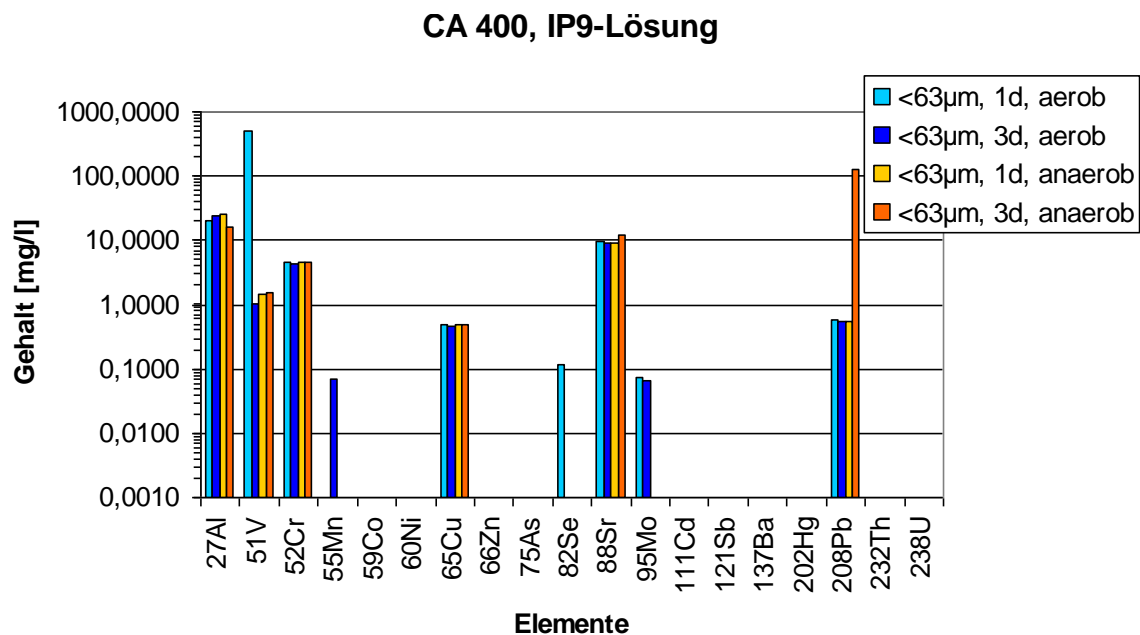


**Abb. 29** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit IP9-Lösung, Korngröße 63-500 µm



### 7.2.3.7 Abfallprobe CA 400 (Braunkohleflugasche) / IP9-Lösung

Von der Abfallprobe CA 400 wurden in IP9-Lösung weniger Elemente angereichert als von den anderen untersuchten Proben. Es wurden Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Strontium, Molybdän und Blei nachgewiesen (Abb. 30 und Abb. 31).

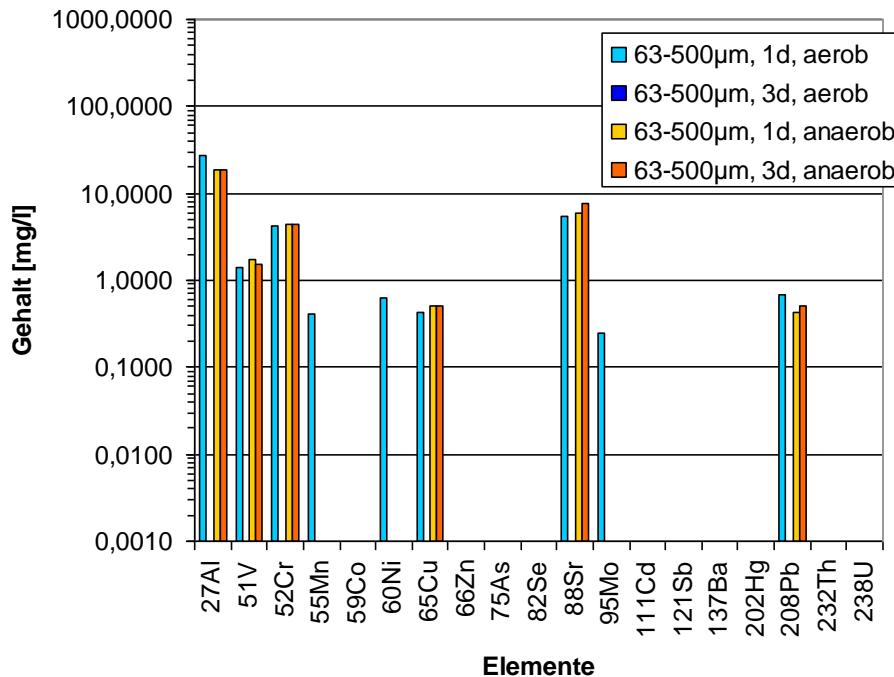


**Abb. 30** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit IP9-Lösung, Korngröße <63 µm

Die Elementgehalte für die Eluate der Korngröße <63 µm (Abb. 30) liegen zwischen 0,06 mg/l (Molybdän) und 494,6 mg/l (Vanadium). Aluminium, Vanadium, Chrom, Kupfer, Strontium und Blei wurden sowohl in den aeroben als auch in den anaeroben Eluaten gelöst. Die Elemente Mangan, Selen und Molybdän konnten nur in den aeroben Eluaten nachgewiesen werden.

Aluminium, Chrom, Kupfer und Strontium zeigen in den verschiedenen Eluaten keine prägnanten Konzentrationsunterschiede. Vanadium ist im aeroben Eluat und nach einem Tag Schütteldauer am stärksten gelöst worden, während Blei im anaeroben Versuch und nach drei Tagen Schütteldauer die stärkste Anreicherung zeigt. Für Mangan, Selen und Molybdän konnten nur im aeroben Versuch nachweisbare Gehalte ermittelt werden.

## CA 400, IP9-Lösung



**Abb. 31** Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit IP9-Lösung, Korngröße 63-500 µm

Die Elementgehalte der Eluate von der Korngröße 63-500 µm (Abb. 31) liegen zwischen 0,246 mg/l (Molybdän) und 26,7 mg/l (Aluminium). Die hohen Gehalte von Vanadium im aeroben Versuch und von Blei im anaeroben Versuch konnten in den Eluaten der groben Kornfraktion nicht nachgewiesen werden. Auch liegen nur die Gehalte von Strontium und Molybdän deutlich höher als bei der Kornfraktion <63 µm. Die Gehalte der anderen Elemente unterscheiden sich nicht signifikant.

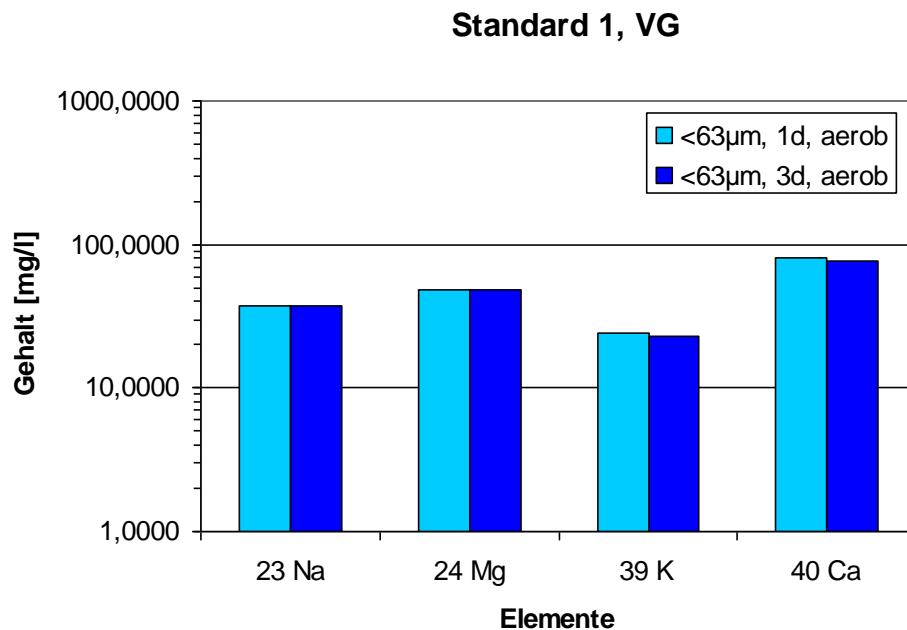
Die Elementgehalte von Chrom, Kupfer, Strontium und Molybdän liegen höher als die der Gesamtanalyse der Abfallprobe CA 400. In der Gesamtanalyse wurden die Elemente Vanadium, Nickel, Selen und Blei nicht bestimmt, daher kann über die Anreicherung dieser Elemente keine Aussage getroffen werden. Die Anreicherung von Aluminium beträgt zwischen 15,2 % (Kornfraktion <63 µm, anaerob, 3 Tage Schütteldauer) und 24,7 % (Kornfraktion 63-500 µm, aerob, 1 Tag Schütteldauer). Die Anreicherung von Mangan beträgt zwischen 6,6 und 37,7 %.

## 7.2.4 Analyseergebnisse Hauptelemente

An Hauptelementen wurden Natrium, Magnesium, Kalium und Calcium bestimmt. Die Konzentrationen der Hauptelemente sind auf die Zusammensetzung der Basislösungen zurückzuführen. Sowohl die Standardproben als auch die Abfallproben weisen für alle drei Basislösungen identische Konzentrationsmuster der Hauptelemente auf. Im folgenden wird daher insbesondere auf Besonderheiten und deutliche Unterschiede eingegangen.

### 7.2.4.1 Standard 1 / VG-Wasser

Für die Versuchsdurchführung mit VG-Wasser liegen nur Daten für den aeroben Versuchsbereich vor. Bei Standard 1 liegen die Gehalte der vier analysierten Hauptelemente im VG-Wasser zwischen 23,00 mg/l (Kalium) und 82,00 mg/l (Calcium, Abb. 32). Bis auf die Konzentrationen des Elements Kalium sind die Elementgehalte geringer als in der Analyse des VG-Wassers.

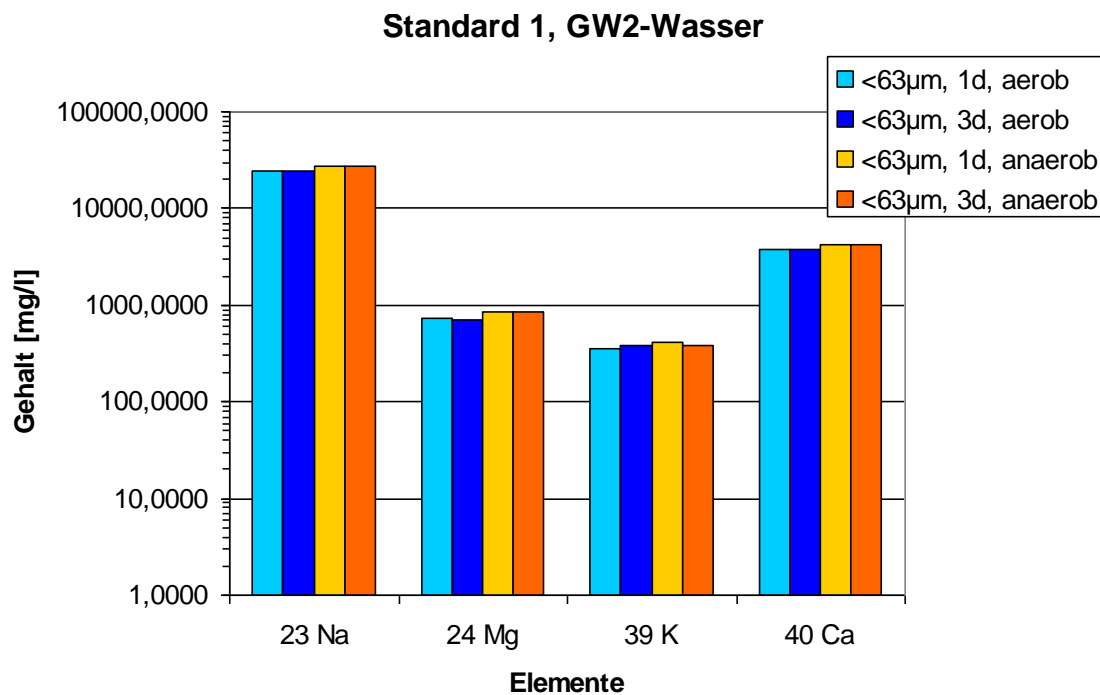


**Abb. 32** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit VG-Wasser

Ein signifikanter Unterschied in der Anreicherung der Elemente nach einem Tag Schütteldauer und nach drei Tagen Schütteldauer ist nicht ersichtlich.

### 7.2.4.2 Standard 1 / GW2-Wasser

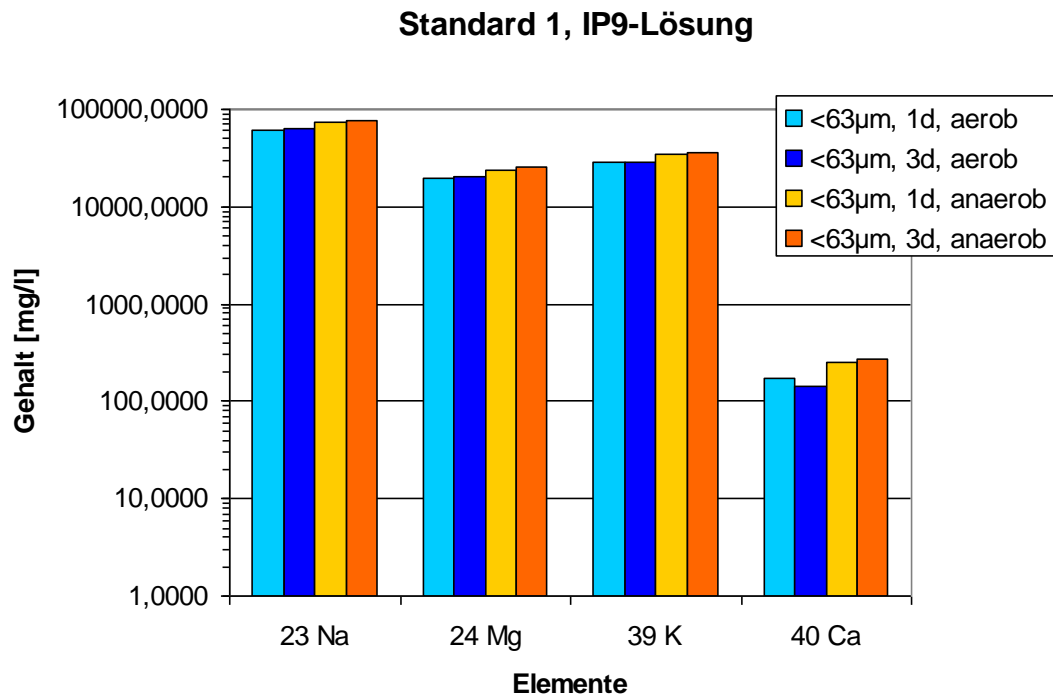
Die Gehalte in den Eluaten mit GW2-Wasser liegen zwischen 350,0 mg/l für das Element Kalium und 26.977,0 mg/l für das Element Natrium (Abb. 33), womit die Konzentrationen teils höher und teils niedriger als die der Ausgangsanalyse des GW2-Wassers sind. Die Gehalte der Hauptelemente liegen in den anaeroben Eluaten etwas höher als in den aeroben Eluaten.



**Abb. 33** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit GW2-Wasser

### 7.2.4.3 Standard 1 / IP9-Lösung

Mit bis zu 76.307,0 mg/l bildet Natrium den Hauptbestandteil der Lösung (Abb. 34). Die Konzentrationen der vier Hauptelemente sind in den anaeroben Lösungen höher als in den aeroben Lösungen. Die Unterschiede der Konzentrationen zwischen den unterschiedlichen Elutionszeiten reichen von 16,0 mg/l für Calcium bis 3.280,0 mg/l für Natrium. Bei allen Elementen sind die Konzentrationen in den aeroben Eluaten niedriger und die Konzentrationen in den anaeroben Eluaten höher als die Ausgangskonzentration der Lösung.



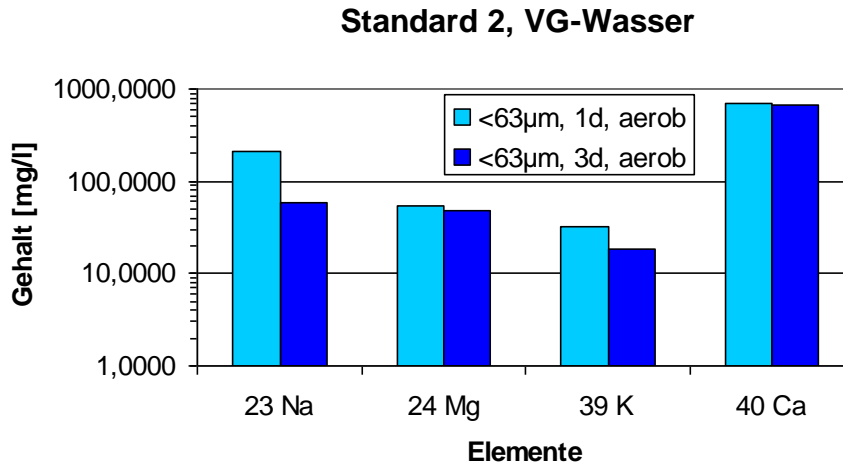
**Abb. 34** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit IP9-Lösung

#### 7.2.4.4 Standard 2 / VG-Wasser

In den Eluaten von Standard 2 mit VG-Wasser als Solvent sind nach den Schüttelversuchen höhere Elementgehalte nachweisbar als in den Eluaten von Standard 1 (Abb. 35) mit VG-Wasser als Solvent.

Die Gehalte liegen zwischen 18,78 mg/l (Kalium) und 698,7 mg/l (Calcium). Insbesondere die Calcium- und Natriumkonzentrationen sind deutlich höher als die Ausgangskonzentration des VG-Wassers. Der anaerobe Datensatz fehlt.

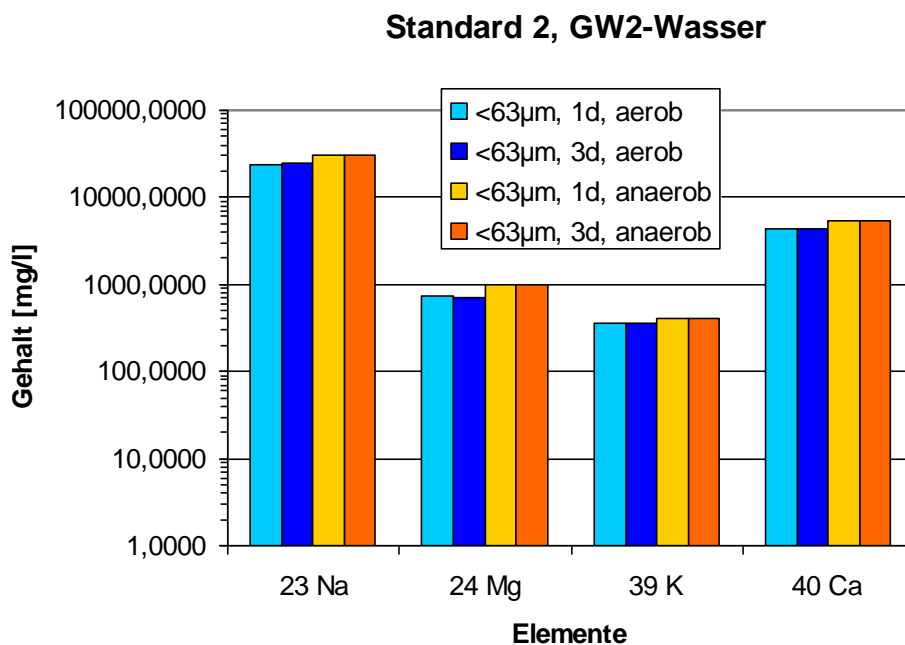
Bei allen Elementen sind die Gehalte in den Eluaten nach einem Tag Schütteldauer höher (zwischen 6,7 und 148,5 mg/l) als nach drei Tagen Schütteldauer.



**Abb. 35** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit VG-Wasser

#### 7.2.4.5 Standard 2 / GW2-Wasser

Die Elementkonzentration in den anaeroben Eluaten ist höher als in den aeroben Eluaten (Abb. 36).

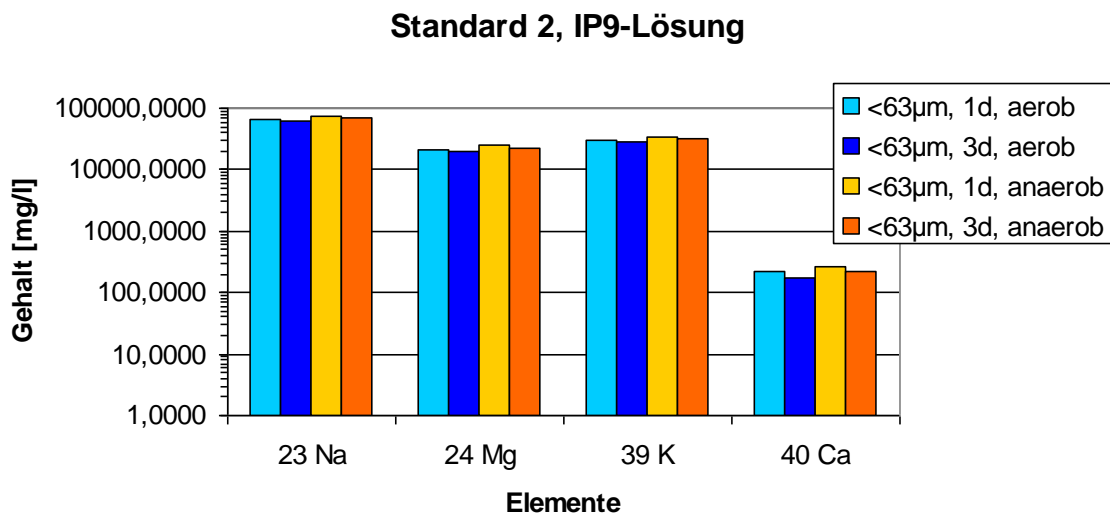


**Abb. 36** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit GW2-Wasser

Die Konzentrationsunterschiede zwischen den Eluaten von unterschiedlicher Schütteldauer sind nicht signifikant und liegen zwischen 3,8 mg/l (Kalium) und 323,0 mg/l (Natrium).

#### 7.2.4.6 Standard 2 / IP9-Lösung

Die Konzentrationen liegen zwischen 178,8 mg/l (Calcium) und 75.543,0 mg/l (Natrium, Abb. 37). Die Elementgehalte in den anaeroben Lösungen sind wiederum höher als in den aeroben Eluaten. Ein Vergleich der Elementgehalte in den Eluaten von unterschiedlichen Schüttelzeiten zeigt, dass die Gehalte nach einem Tag Schütteldauer höher liegen als nach drei Tagen Schütteldauer.



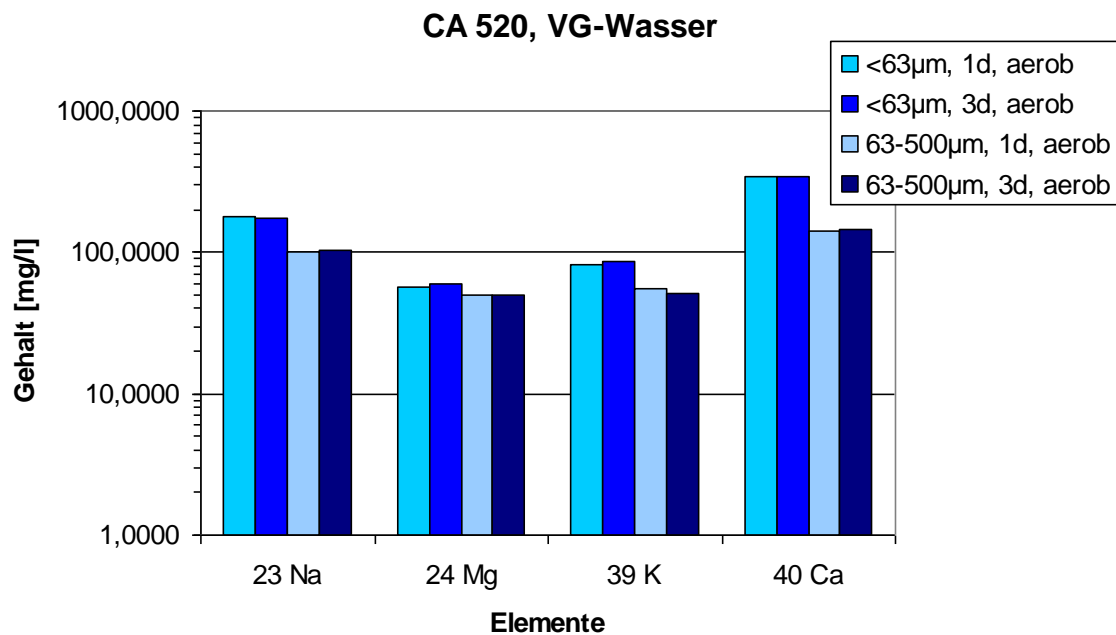
**Abb. 37** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit IP9-Lösung

#### 7.2.4.7 Abfallprobe CA 520 (Verbrennungsschlacke) / VG-Wasser

Abb. 38 zeigt den Vergleich der zwei unterschiedlichen Kornfraktionen für die aeroben Eluate. Bei den vier analysierten Elementen sind die Gehalte in den Eluaten der Kornfraktion bis 63 µm höher als die der Kornfraktion 63-500 µm. Die Anreicherungsunterschiede nach einem Tag und nach drei Tagen Schütteldauer liegen zwischen einem und sechs mg/l. In den Eluaten der Korngröße bis 63 µm weisen die Elemente Natrium und Calcium nach einem Tag Schütteldauer höhere Gehalte in der Lösung auf als nach drei Tagen. Bei Magnesium und Kalium verhält es sich umgekehrt.

In den Eluaten der Kornfraktion 63-500  $\mu\text{m}$  ist nur der Gehalt von Kalium nach einem Tag Schütteldauer höher als nach drei Tagen.

Die Konzentrationen der Hauptelemente im VG-Wasser liegen nach den Schüttelversuchen deutlich höher als die Ausgangskonzentration.



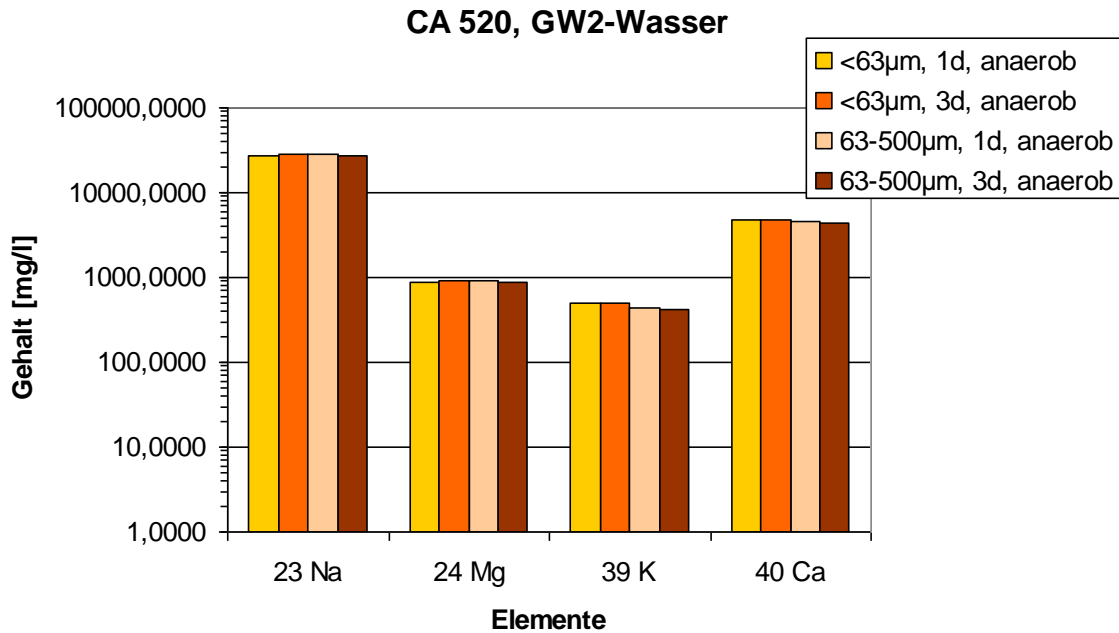
**Abb. 38** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit VG-Wasser

#### 7.2.4.8 Abfallprobe CA 520 (Verbrennungsschlacke) / GW2-Wasser

Die Elementkonzentrationen (Abb. 39) zeigen keine charakteristischen Unterschiede zwischen den Eluaten der beiden Kornfraktionen. Bei allen vier Elementen ist der Gehalt bei der Kornfraktion 63-500  $\mu\text{m}$  und nach drei Tagen Schütteldauer am niedrigsten.

Wiederum ist die Ausgangskonzentration der Elemente in der Basislösung deutlich niedriger als in der GW2-Lösung nach den Schüttelversuchen.





**Abb. 39** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit GW2-Wasser

#### 7.2.4.9 Abfallprobe CA 520 (Verbrennungsschlacke) / IP9-Lösung

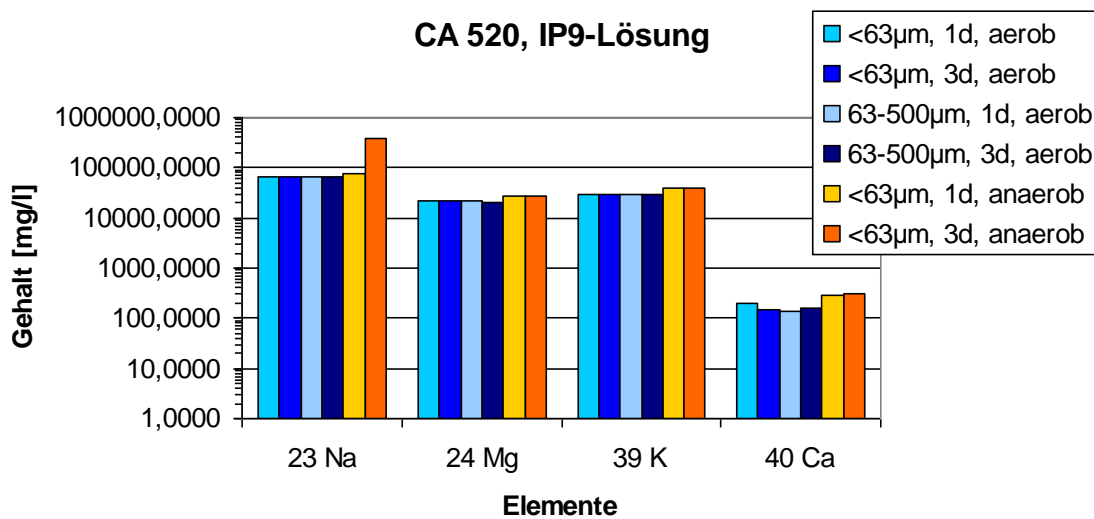
Natrium, Magnesium, Kalium und Calcium weisen die höchsten Gehalte in den anaeroben Eluaten auf (Abb. 40). Bei allen vier Elementen ist die Konzentration nach drei Tagen Schütteldauer im Eluat der feinen Kornfraktion am höchsten.

Den geringsten Gehalt zeigen Natrium, Magnesium und Kalium im aeroben Eluat der groben Kornfraktion und nach 3 Tagen Schütteldauer. Der Calciumgehalt ist dagegen im Eluat der groben Kornfraktion mit einem Tag Schütteldauer am geringsten.

Auch bei einem Vergleich der zwei unterschiedlichen Schüttelzeiten weisen Natrium, Magnesium und Kalium ähnliche Tendenzen auf. Die anaeroben Eluate der Kornfraktion bis 63 µm zeigen nach drei Tagen Schütteldauer die höheren Gehalte, während bei diesen drei Elementen die aeroben Eluate der Kornfraktion 63-500 µm höhere Elementgehalte bei einem Tag Schütteldauer aufweisen. Die Konzentrationen in den aeroben Eluaten der Kornfraktion <63 µm zeigen keine eindeutige Tendenz bei den Schüttelzeiten.

Die Konzentrationen in den anaeroben Eluaten der IP9-Lösung sind höher als die der Ausgangslösung, während alle aeroben Eluate des Abfalls CA 520 mit IP9-Lösung geringere

Konzentrationen als die Ausgangsanalyse aufweisen. Die Konzentrationen in den Eluaten liegt zwischen 54,7 % (Calcium) und 92,8 % (Kalium) der jeweiligen Ausgangskonzentration.

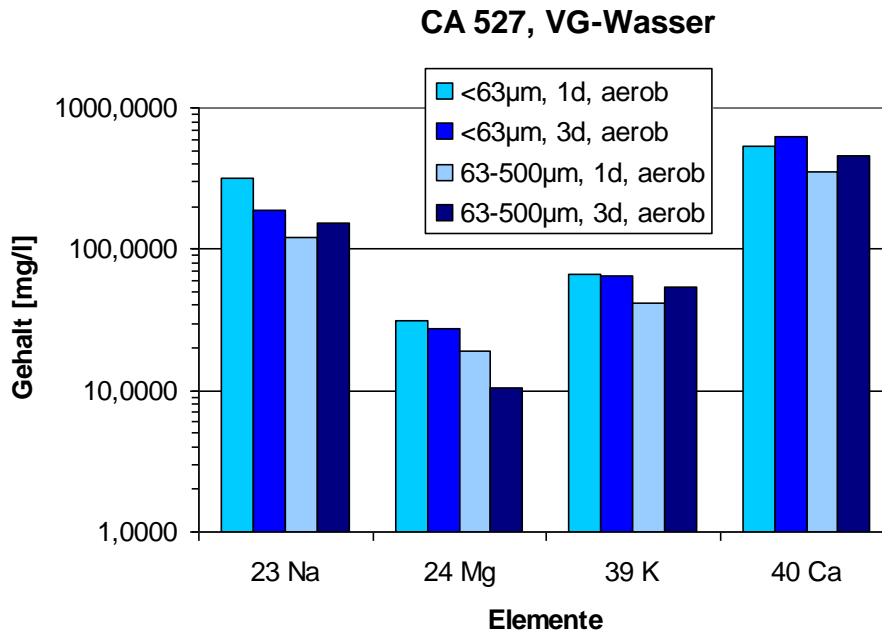


**Abb. 40** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit IP9-Lösung

#### 7.2.4.10 Abfallprobe CA 527 (Rost- und Kesselaschen und -schlacken) / VG-Wasser

Die Eluate der Kornfraktion bis 63 µm weisen höhere Gehalte als die Eluate der groben Kornfraktion auf (Abb. 41). Dabei sind die Elementgehalte von Natrium, Magnesium und Kalium nach einem Tag Schütteldauer höher als nach drei Tagen. Nur der Calciumgehalt ist nach drei Tagen Schütteldauer höher als nach einem. Die Gehalte von Natrium, Kalium und Calcium von den Eluaten der Kornfraktion 63-500 µm weisen höhere Gehalte nach drei Tagen Schütteldauer auf. Die Ausnahme bildet hier Magnesium.

Die Konzentrationen von Natrium, Kalium und Calcium in den Eluaten ist höher als die Ausgangskonzentration in VG-Wasser, während die Konzentration von Magnesium nur 21,2 % (Kornfraktion 63-500 µm, 3d Schütteldauer) und 63,7 % (Kornfraktion <63 µm, 1d Schütteldauer) der Ausgangskonzentration erreicht.



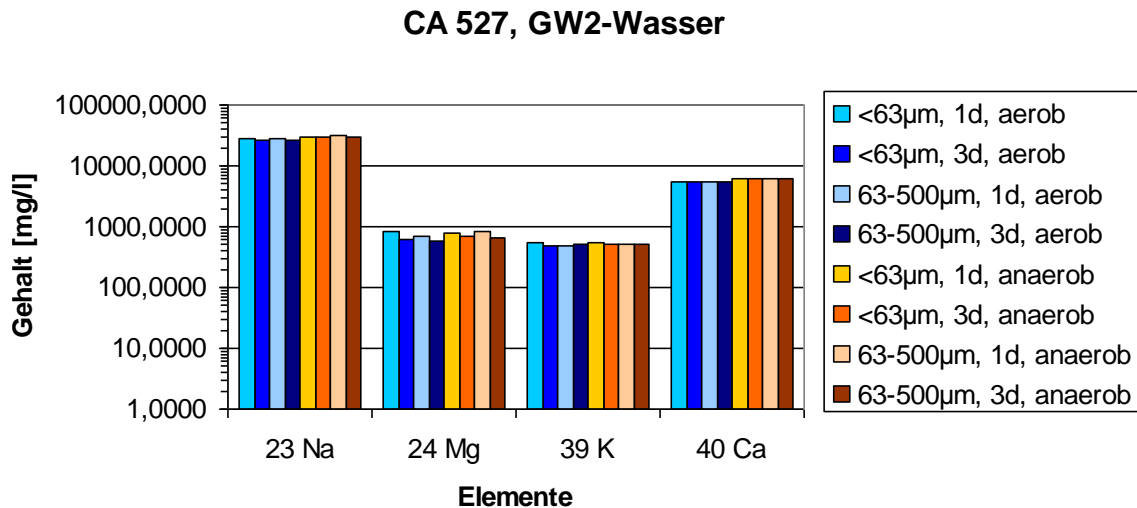
**Abb. 41** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit VG-Wasser

#### 7.2.4.11 Abfallprobe CA 527 (Rost- und Kesselaschen und -schlacken) / GW2-Wasser

Auch bei dieser Probe liegen die Elementgehalte der anaeroben Eluate zum überwiegenden Teil höher als die der aeroben Eluate (Abb. 42).

Alle Eluate zeigen einen größeren Gehalt an Natrium und Magnesium nach einem Tag schütteln als nach drei Tagen. Bei Kalium zeigen dies nur die Eluate der Kornfraktion bis 63 µm.

Die Calciumgehalte in den Lösungen liegen sowohl für die aeroben als auch für die anaeroben Eluate in etwa dem gleichen Bereich. Zwischen 5.407,0 und 5.566,0 mg/l bei den aeroben Eluaten und zwischen 6.036,0 und 6.283,0 mg/l in den anaeroben Lösungen.



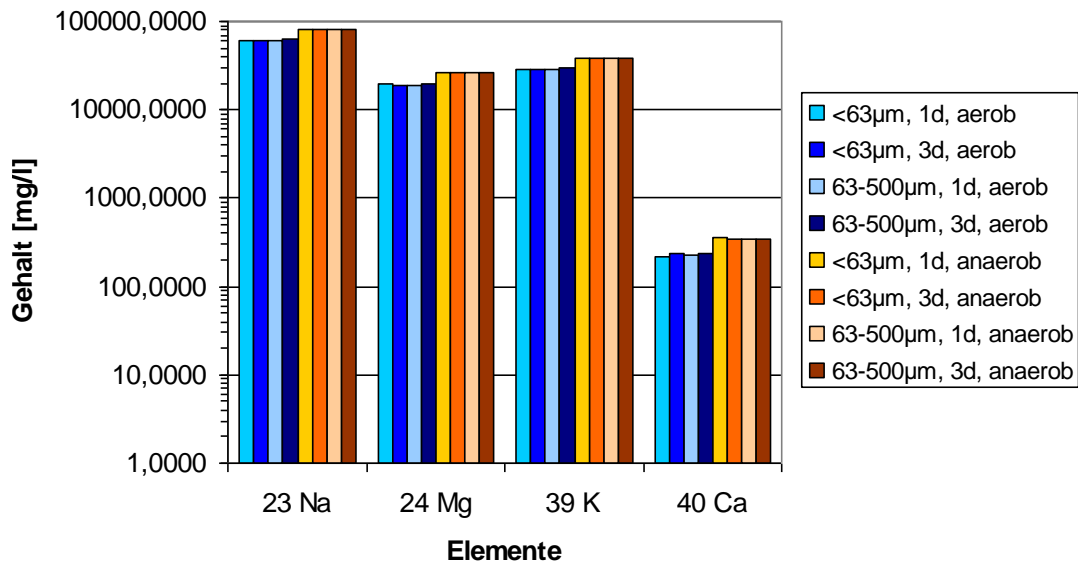
**Abb. 42** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit GW2-Wasser

#### 7.2.4.12 Abfallprobe CA 527 (Rost- und Kesselaschen und -schlacken) / IP9-Lösung

Die größere Anreicherung der Elemente erfolgte wiederum in den anaeroben Eluat (Abb. 43). Bis auf eine Ausnahme sind die Lösungen der Kornfraktion 63-500 µm nach drei Tagen stärker an allen Hauptelementen konzentriert als nach einem. Die Lösungen der Kornfraktion < 63 µm zeigen nicht so eine deutliche Tendenz.

Die Konzentrationen der aeroben Eluate liegen niedriger als die Ausgangskonzentrationen, während die Konzentrationen in den anaeroben Eluat insgesamt höher sind als in der Basislösung.

### CA 527, IP9-Lösung

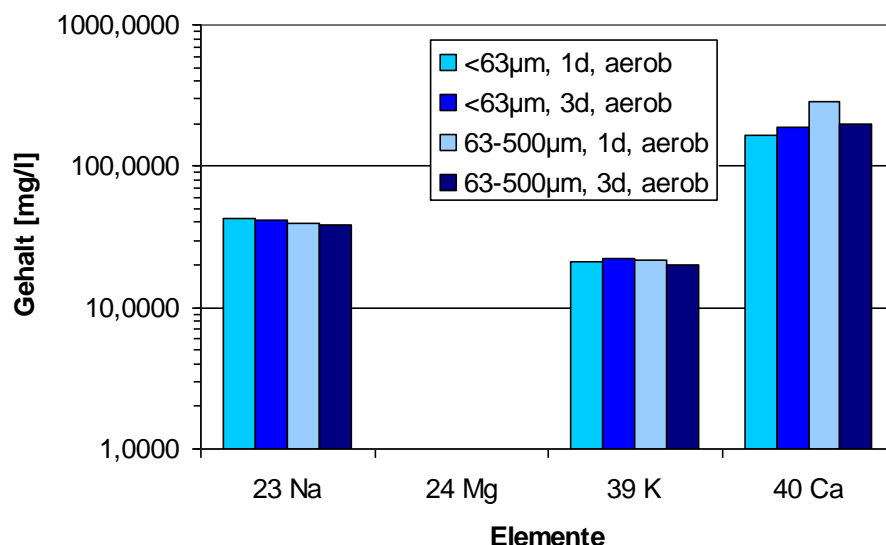


**Abb. 43** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit IP9-Lösung

#### 7.2.4.13 Abfallprobe CA 400 (Braunkohleflugasche) / VG-Wasser

Die Gehalte von Kalium und Calcium liegen deutlich höher als die Ausgangskonzentration der Elemente (Abb. 44). Im Gegensatz dazu ist die Natriumkonzentration in den Eluaten etwas geringer als in der Basislösung. Die Konzentration beträgt 80,6 bis 91,2 % der Ausgangskonzentration. Einen deutlichen Konzentrationsunterschied in den Eluaten der unterschiedlichen Kornfraktionen oder Schütteldauer kann bei den Elementen Natrium und Kalium nicht festgestellt werden. Die Konzentrationsunterschiede liegen bei Natrium bei 5,0 mg/l und bei Kalium bei 2,1 mg/l. Bei Calcium sind die Gehalte der Kornfraktion 63-500 µm höher als bei der feinen Kornfraktion.

### CA 400, VG-Wasser



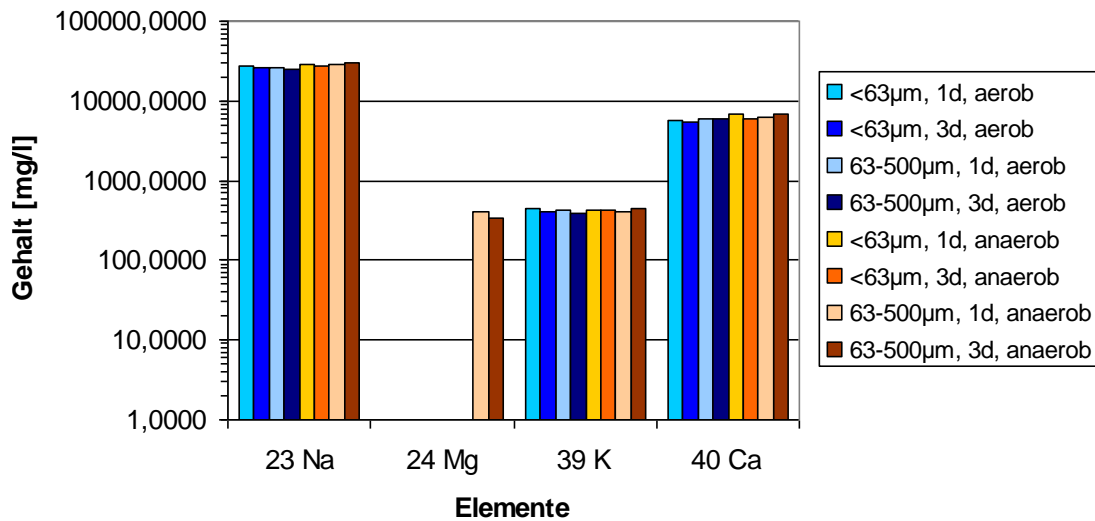
**Abb. 44** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit VG-Wasser

#### 7.2.4.14 Abfallprobe CA 400 (Braunkohleflugasche) / GW2-Wasser

Die Konzentrationen der vier Hauptelemente liegen bis auf einige Gehalte der aeroben Eluate bei dem Element Natrium und den beiden vorliegenden Magnesiumkonzentrationen höher als in den Basislösungen (Abb. 45).

Die Konzentrationen sind sowohl in den aeroben Eluaten und den anaeroben Eluaten in etwa gleich. Doch sind leichte Konzentrationsunterschiede bei den Eluaten unterschiedlicher Schütteldauer vorhanden. Bei den aeroben Eluaten liegen für beide Kornfraktionen die Gehalte nach einem Tag Schütteldauer etwas höher als nach drei Tagen Schütteldauer. Die einzige Ausnahme bildet hier die Calciumkonzentration in dem Eluat der groben Kornfraktion. In den anaeroben Eluaten der feinen Kornfraktion sind die Konzentrationen ebenfalls nach einem Tag Schütteldauer etwas höher als nach drei Tagen, während es sich bei den Eluaten der Kornfraktion 63-500 µm umgekehrt verhält. Eine Ausnahme bildet die Magnesiumkonzentration.

### CA 400, GW2-Wasser



**Abb. 45** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit GW2-Wasser

#### 7.2.4.15 Abfallprobe CA 400 (Braunkohleflugasche) / IP9-Lösung

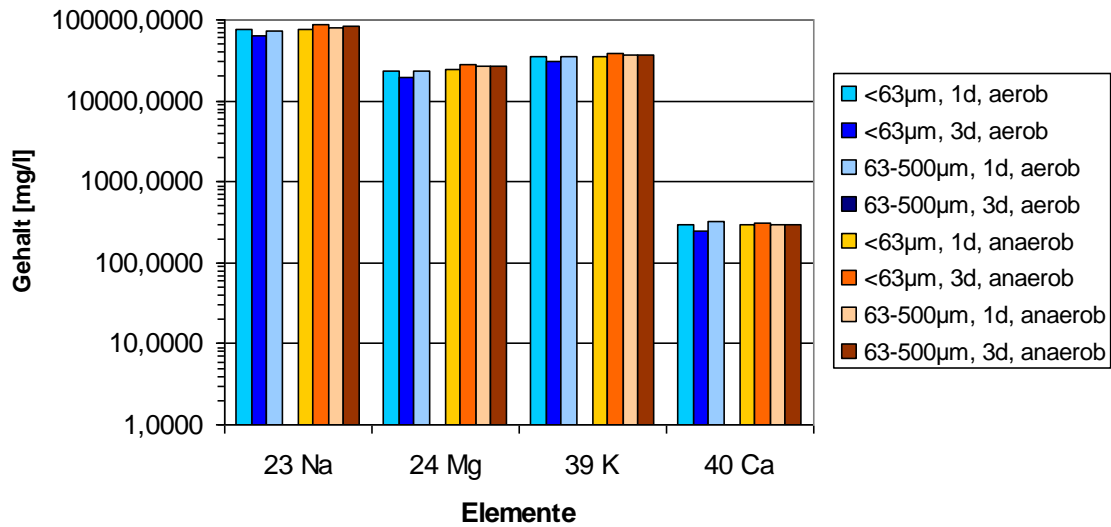
Aufgrund einer Auskristallisation von Salzkristallen aus der Lösung konnte das aerobe Eluat der groben Kornfraktion mit drei Tagen Versuchslaufzeit nicht gemessen werden (Abb. 46).

Die Konzentrationen der Elemente sowohl in den aeroben als auch in den anaeroben Eluaten liegen höher als die Ausgangskonzentrationen in den Basislösungen. Die Ausnahme bilden die aeroben Eluate der feinen Kornfraktion mit drei Tagen Versuchslaufzeit. Bei diesen Lösungen sind die Konzentrationen der Elemente entweder geringer oder nahezu identisch mit den Konzentrationen der Basislösungen.

Die höchsten Konzentrationen der anaeroben Eluate sind in den Lösungen der feinen Kornfraktion mit drei Tagen Schütteldauer nachzuweisen. Die Konzentrationen beider Lösungen der groben Kornfraktion liegen bei allen vier Hauptelementen ebenfalls unter dieser Konzentration.

Ein deutlicher Konzentrationsunterschied zwischen allen Lösungen des aeroben Versuchsdurchlaufs und des anaeroben Versuchsdurchlaufs ist nicht nachzuweisen.

## CA 400, IP9-Lösung



**Abb. 46** Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit IP9-Lösung

Die graphischen Darstellungen und die Analysewerte der Hauptelemente sind auf der beigefügten CD unter der Datei

*Daten\_Hauptelemente\_BV\_Fluide.xls*

gespeichert.

### 7.2.5 Ergebnisse der Batchversuche

Die Elemente wurden der Zusammensetzung der Abfallproben entsprechend angereichert. Die Anreicherung war je nach Basislösung unterschiedlich. Die höchsten Elementgehalte wurden in IP9-Lösung nachgewiesen.

Nach der graphischen Auswertung der nasschemischen Analysen der Lösungen wird ersichtlich, dass der Abstand von einem Tag zu drei Tagen Schütteldauer recht kurz bemessen ist. Der Abstand zwischen zwei Probeentnahmezeiten sollte mindestens fünf bis sieben Tage umfassen, um Unterschiede in den Gehalten genauer charakterisieren und spezifizieren zu können.



Auch nach Homogenisierung der Abfallproben bleibt die Probenentnahme von geringen Mengen eine Stichprobe. Hierin werden die teilweise abweichenden Elementkonzentrationen in den Eluaten und in der Ausgangsanalyse der Abfälle von November 2007 begründet. In den Eluaten der Batchversuche wurden teilweise höhere Elementgehalte als in der Vollanalyse von den Abfallproben nachgewiesen. In den Eluaten der synthetischen Standards wurden zudem Elemente nachgewiesen, die in der Zusammensetzung der beiden Standards nicht vorkommen. Eventuell könnte dies in den verwendeten Chemikalien begründet sein.

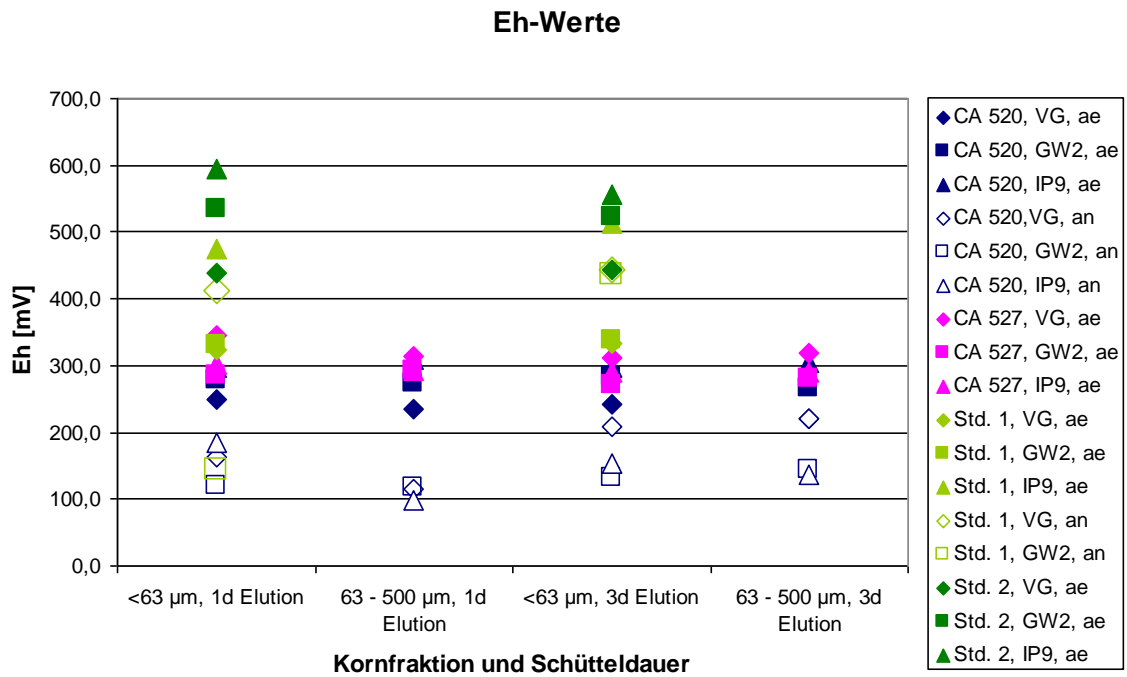
Die Eh-Werte (Abb. 47) der aeroben und anaeroben Lösungen der Standardproben liegen bis auf den Wert einer Teilprobe (Std. 1, GW2-Wasser, anaerob, 1d Schütteldauer) höher als die der Abfallproben. Dabei sind die Eh-Werte (Std. 2: 595 mV und 556 mV; Std.1: 475 mV und 512 mV) der Lösungen mit IP9-Lösungen als Solvent höher als die Eh-Werte von den Lösungen mit GW2-Wasser und VG-Wasser.

Die Eh-Werte der Lösungen von den Abfallproben CA 520 und CA 527 sind ähnlich. Die höchsten Eh-Werte weisen die Lösungen von Probe CA 527 mit VG-Wasser als Solvent auf und liegen zwischen 315 mV und 345 mV, während wie bei den Standardproben bei Probe CA 520 die Eh-Werte der Lösungen mit IP9-Lösung als Solvent am höchsten (297 mV bis 309 mV) sind.

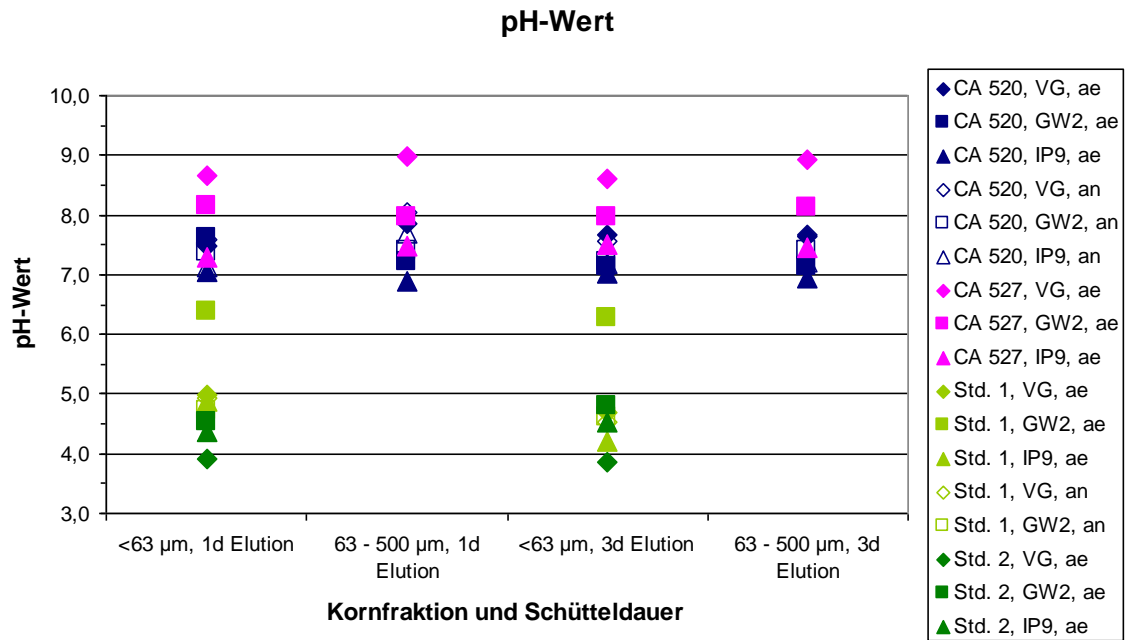
Die pH-Werte (Abb. 48) der Lösungen von den Standardproben liegen im sauren bis leicht sauren Bereich, während die pH-Werte der Lösungen von den Abfallproben im neutralen (Probe CA 520) bis basischen Bereich (Probe CA 527) liegen.

Die Lösungen der Abfallproben weisen jeweils die höchsten pH-Werte in den Lösungen auf, die mit VG-Wasser eluiert wurden (7,5 bis 9,0). Die pH-Werte der Lösungen, die mit GW2-Wasser oder IP9-Lösung eluiert wurden, liegen niedriger. Bei den Standardproben hingegen sind die pH-Werte der Lösungen mit GW2-Wasser als Solvent höher als bei den Lösungen mit VG- und IP9-Lösung.

Die höheren Eh-Werte der Lösungen mit IP9-Lösung als Solvent korrespondieren bei den synthetischen Standardproben und dem Abfall CA 520 (Verbrennungsschlacke) mit den höchsten Elementgehalten.



**Abb. 47** Eh-Werte der Lösungen aus den Batchversuchen



**Abb. 48** pH-Werte der Lösungen aus den Batchversuchen

Die graphischen Darstellungen und die pH- und Eh-Werte sind auf der beigefügten CD unter der Datei

*pH-Eh-Daten-Abschlußbericht.xls*

gespeichert.

### **7.3 Messung der Feststoffe**

Die Messungen der Originalabfallproben und der Rückstände aus den Batchversuchen mittels Laserablation fanden erst gegen Ende des Projektes statt, da die Probenaufbereitung, die Vorbereitung und die Durchführung der Batchversuche sich als außerordentlich zeitintensiv dargestellt haben. Auch waren für die Einstellungen der Laserablationseinheit umfangreiche Einarbeitungen und Probemessungen erforderlich.

Zunächst wurden mehrere Messungen zur Einstellung der Laserparameter für die Kalibration anhand von NIST-Standards vorgenommen. Anschließend wurden Messungen durchgeführt, um die geeigneten Laserparameter für die Messung der Proben festzustellen.

#### **7.3.1 Laserparameter für die Messung der NIST-Standards**

Die Optimierung der Laserparameter wurden an den Kalibrationsstandards NIST 610, NIST 612 und NIST 614 vorgenommen. Die NIST-Standards sind Gläser, die eine bestimmte Elementzusammensetzung in unterschiedlicher Dotierung aufweisen. Die Zusammensetzungen der einzelnen NIST-Standards sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Die Gehalte der 3 Glasstandards NIST 614, NIST 612 und NIST 610, wurden im ICP-MS Programm eingegeben und als Standardmessung charakterisiert. Für die Kalibrierung sollten mindestens 2 Standards verwendet werden. Um die Widerfindung der gemessenen Gehalte besser einordnen zu können, wurde einer der beiden höher dotierten Standards (NIST 612 oder NIST 610) ein weiteres Mal ins Messprogramm eingeben und gemessen. Diese Messung wurde allerdings als Probenmessung definiert. Bei den unterschiedlichen Probemessungen wurde ein variierbarer Parameter (z. B. Repetition Rate [Hz], Scan Speed, Spot Size oder Output (Energie)) verändert. Beobachtet wurden die Anzeigen von Energy/Sample und Fluence (= Energiedichte). Diese Werte müssen eine gewisse Intensität aufweisen, damit

eine messbare Menge an Probenmaterial ablatiert wird. Die Lasereinstellungen für erste Kalibrationsmessungen sind in Tab. 12 aufgeführt.

**Tab. 11** Zusammenfassung der zertifizierten Elementgehalte der NIST-Glasstandards

Elemente	Zertifizierte Werte [ppm]		
	NIST 610 (500 ppm)	NIST 612 (50 ppm)	Nist 614 (1 ppm)
<b>B</b>	351,0	32,0	1,3
<b>K</b>	461,0	64,0	30,0
<b>Ti</b>	437,0	50,1	3,1
<b>Mn</b>	485,0	39,6	-
<b>Fe</b>	458,0	51,0	13,3
<b>Co</b>	390,0	35,5	0,73
<b>Ni</b>	458,7	38,8	0,95
<b>Cu</b>	444,0	37,7	1,37
<b>Rb</b>	425,7	31,4	0,855
<b>Sr</b>	515,5	78,4	45,8
<b>Ag</b>	254,0	22,0	0,42
<b>Tl</b>	61,8	15,7	0,269
<b>Pb</b>	426,0	38,57	2,32
<b>Th</b>	457,2	37,79	0,748
<b>U</b>	461,5	37,38	0,823

Alle drei Standards lieferten unter diesen Parametern messbare Signale und für alle gemessenen Elemente konnte eine Kalibrationskurve erstellt werden. Die gemessenen Werte sind in Tab. 13, Tab. 14 und Tab. 15 zusammengefasst.

**Tab. 12** Laser Parameter für die Kalibrationsmessungen

Laser Parameter	Einstellungen
<b>Shot</b>	Continuous
<b>Scan</b>	Raster
<b>Rep. Rate</b>	20 Hz
<b>Spot Size</b>	25 -30 µm
<b>Output</b>	90 %
<b>Energy / Sample</b>	0,14 mJ
<b>Fluence</b>	20,00 – 21,00 J/cm <sup>2</sup>

**Tab. 13** Werte der Kalibrationsmessung am Standard NIST 610 (Messdatum: 15.05.08)

Elemente	Zertifizierte Werte [ppm]	Messwerte A (als Std.) [ppm]	Messwerte B (als Probe) [ppm]	Wiederfindung [%]
<b>B</b>	351,0	354,600	186,400	A) 101,026 B) 53,102
<b>K</b>	461,0	463,500	475,100	A) 100,542 B) 103,059
<b>Ti</b>	437,0	437,800	392,300	A) 100,183 B) 89,771
<b>Co</b>	390,0	389,800	322,900	A) 99,949 B) 82,795
<b>Ni</b>	458,7	458,600	361,200	A) 99,978 B) 78,744
<b>Cu</b>	444,0	448,500	353,500	A) 101,014 B) 79,617
<b>Rb</b>	425,7	425,300	356,200	A) 99,906 B) 83,674
<b>Sr</b>	515,5	515,100	460,300	A) 99,922 B) 89,292
<b>Ag</b>	254,0	253,700	232,200	A) 99,882 B) 91,417
<b>Tl</b>	61,8	61,110	56,150	A) 98,883 B) 90,858
<b>Pb</b>	426,0	425,800	373,300	A) 99,953 B) 87,629
<b>Th</b>	457,2	456,800	427,600	A) 99,913 B) 93,526
<b>U</b>	461,5	461,000	399,600	A) 99,892 B) 86,587

**Tab. 14** Messung des NIST-Standards 612 (Messdatum: 15.05.08)

Elemente	Zertifizierte Werte [ppm]	Meßwerte [ppm]	Wiederfindung [%]
B	32,00	0,000	0,00
K	64,00	31,820	49,72
Ti	50,10	42,640	85,11
Co	35,50	38,260	107,76
Ni	38,80	40,590	104,61
Cu	37,70	0,000	0,00
Rb	31,40	36,450	116,08
Sr	78,40	83,600	106,63
Ag	22,00	25,130	114,23
Tl	15,70	18,450	117,52
Pb	38,57	40,690	105,50
Th	37,79	43,030	113,87
U	37,38	43,100	115,30

**Tab. 15** Messung des NIST 614 (Messdatum: 15.05.08)

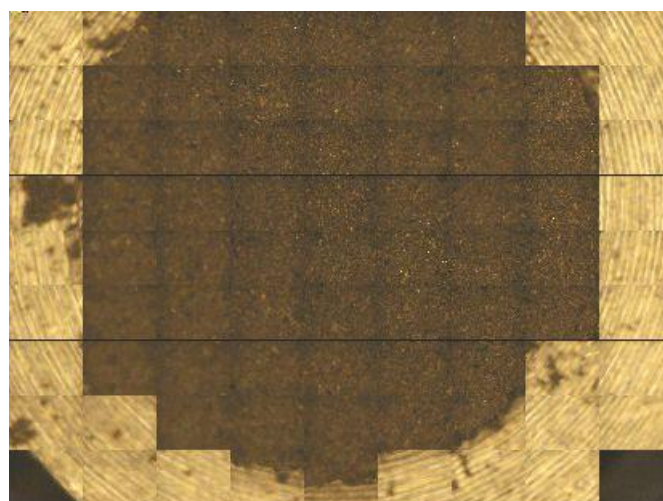
Elemente	Zertifizierte Werte [ppm]	Meßwerte [ppm]	Wiederfindung [%]
B	1,30	38,240	(2941,54)
K	30,00	59,650	138,33
Ti	3,10	9,756	314,84
Co	1,30	0,000	0,00
Ni	30,00	0,000	0,00
Cu	3,10	51,190	1651,29
Rb	-	0,000	0,00
Sr	13,30	40,960	307,97
Ag	0,73	0,000	0,00
Tl	0,95	0,000	0,00
Pb	1,37	3,813	278,32
Th	0,86	0,000	0,00
U	45,80	0,000	0,00

### 7.3.2 Laserparameter zur Messung der Originalabfälle und Bodenkörper aus den Batchversuchen

Im Januar 2009 erfolgte eine Messung der Originalabfallprobe CA 520 (Abb. 49) unter geeigneten Parametern (Tab. 16), doch aufgrund eines defekten Laserfokus konnten bis zum Ende des Projekts keine weiteren Messungen durchgeführt werden. Durch die ungenügende Fokussierung des Lasers sind die Daten kritisch zu betrachten und werden daher hier nicht dargestellt.

**Tab. 16** Laserparameter für die Messung von Abfallproben

Laser Parameter	Einstellungen
Shot	Continuous
Scan	Raster
Rep. Rate	20 Hz
Spot Size	15 µm
Output	75 %
Energy / Sample	0,018 mJ
Fluence	9,90 - 10,00 J/cm <sup>2</sup>



**Abb. 49** Scan der Originalabfallprobe CA 520 unter dem LA-ICP-MS

Dem Originalabfall wurden 15 % Cellulose als Bindemittel bei der Herstellung der Presstablette zugefügt. Bei den Probemessungen mit zu hoher Energie (> 75%) bzw. zu großer Laseröffnung (Spot Size) wurde auf dem Monitor sichtbar, dass der Laser trotz der Beimengung des Bindemittels größere Probenpartikel aus der Probenoberfläche herausschießt und keine scharf umrissene Laserspür entsteht. Zudem wurde festgestellt, dass die Messungen mit der Laserablation zu Verunreinigungen des ICP-MS führen. Eine gute Einstellung aller Laserparameter ist daher angebracht, so dass zwar eine messbare Menge an Probenmaterial ablatiert, doch eine Verunreinigung des Gesamtsystems durch zu viel Probenmaterial und Bindemittel verhindert wird.

Die detaillierte Beschreibung einer Messdurchführung ist im Anhang dieses Berichtes aufgeführt.

#### **7.4 Ausblick und Anmerkungen**

Aufgrund der zeitlichen Begrenzung des Projektes konnte nicht mit allen sechs ausgewählten Abfallproben die Batchversuche durchgeführt werden. Bearbeitet wurden deshalb schwerpunktmäßig und exemplarisch die synthetischen Standards 1 und 2 sowie die Abfallproben CA 520, CA 527 und CA 400. Mit diesen Proben wurden die Batchversuche vollständig durchgeführt.

Aufgrund der Problematik (Verunreinigung des gesamten Messsystems) bei dem Wechsel zwischen Nass- und Laseranalytik an einem ICP-MS wird für zukünftige Arbeiten empfohlen, zwei unterschiedliche Gerätesätze aus Sampler und Skimmer zu verwenden, die vor der entsprechenden Analyse ausgetauscht werden müssen.

Darüber hinaus sollte die verwendete Feststoff-Einwaage von 1,2 g sollte erhöht werden, um genügend Probenmaterial für die Presstabletten zur Verfügung zu haben. Die Menge von 1,2 g ist zwar ausreichend für eine einzelne Presstablette, doch bleibt auch nach der Beimengung von 10 - 15 % Cellulose-Bindemittel nicht genügend Probenmaterial, um im Bedarfsfall eine weitere Presstablette herstellen zu können.



## 8 Geochemische Modellierung

### 8.1 Anpassung von SM-Gehalten aus der geochemischen Modellierung an experimentelle Ergebnisse

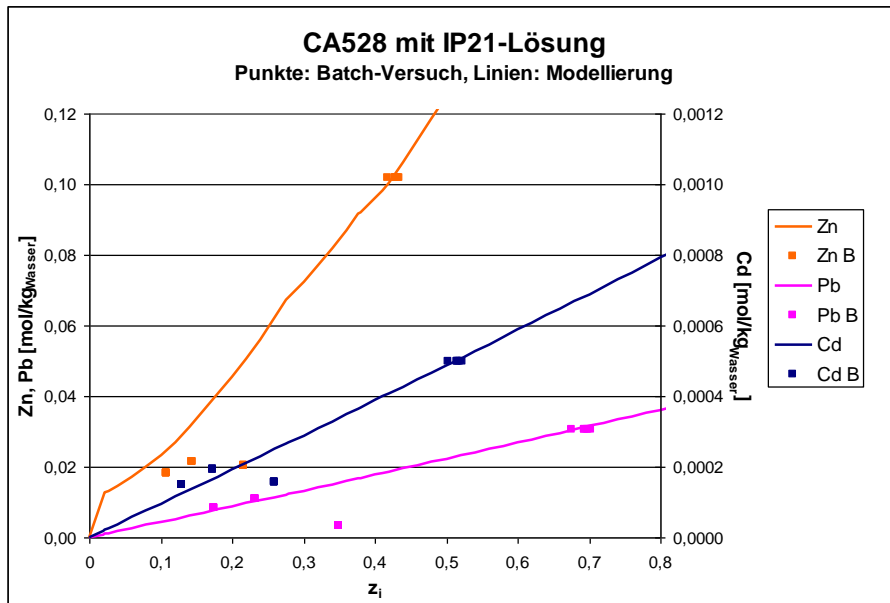
Da der Schwerpunkt des Vorhabens auf der experimentellen Erprobung und dem Einsatz des Laserablationsverfahrens gelegen hat, kann bezüglich der geochemischen Modellierung der Freisetzung von Schadstoffen aus Abfällen auf die diesbezüglichen Eluatuntersuchungen und Modellierungen mit dem Programm EQ3/6 im Rahmen des parallel durchgeführten Vorhabens ESTER (Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in Untertagedepotien /HER 09/) zurückgegriffen werden. Die dort untersuchten Abfälle sind teils identisch bzw. entsprechen in Art und Herkunft weitgehend den im vorliegenden Vorhaben eingesetzten Proben (Tab. 17).

**Tab. 17** Im Rahmen des Vorhabens ESTER /HER 09/ untersuchte Abfälle und deren Bezug zum vorliegenden Vorhaben

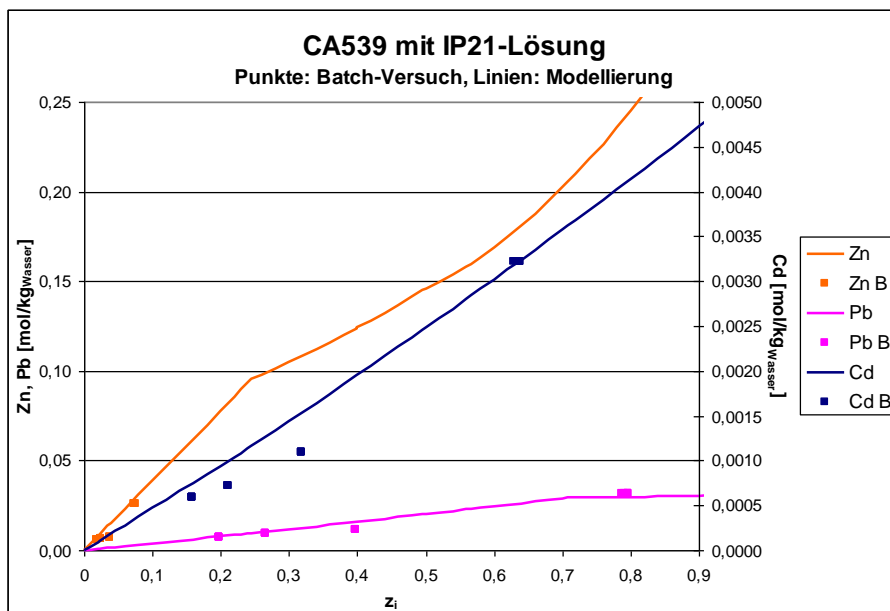
Abfallbezeichnung	CA-Nr.	Herkunft/ Erzeuger	Entsprechung (CA-Nr.)
Flugasche	528	BKB Helmstedt	520
Filterstaub konditioniert	539	UEV Friedrichshall	621
MVA Filterstaub konditioniert	606	UEV Friedrichshall	621
MVA Schlacke, entschlottet	608	Gesellschaft zur Entsorgung von Sondermüll in Bayern	520
Braunkohlenflugasche	400	ERAM Morsleben	400

Wichtige Ergebnisse der Anpassung der Schwermetallgehalte aus der geochemischen Modellierung an die Ergebnisse der Batchversuche aus /HER 09/ sind exemplarisch in Abb. 50 bis Abb. 53 dargestellt. Aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batchversuche lassen sich nach /HER 09/ folgende Aussagen ableiten:

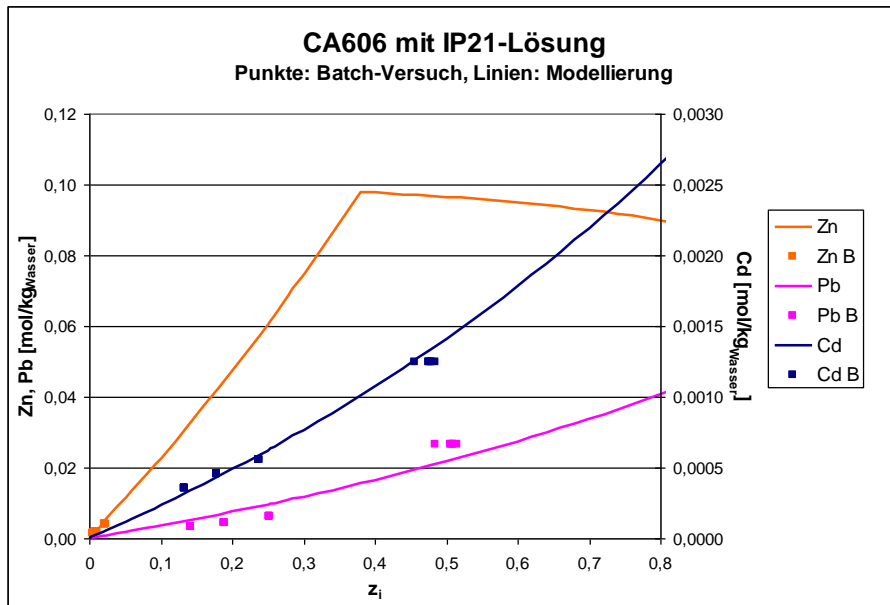
- Einige Bodenkörper werden nicht gebildet, das geochemische Gleichgewicht wird (auch nach längeren Zeiträumen von bis zu 3 Monaten) nicht erreicht.
- Durch elementspezifische Anpassungen der s/f-Werte lassen sich deren Verfügbarkeiten im Abfall ermitteln.



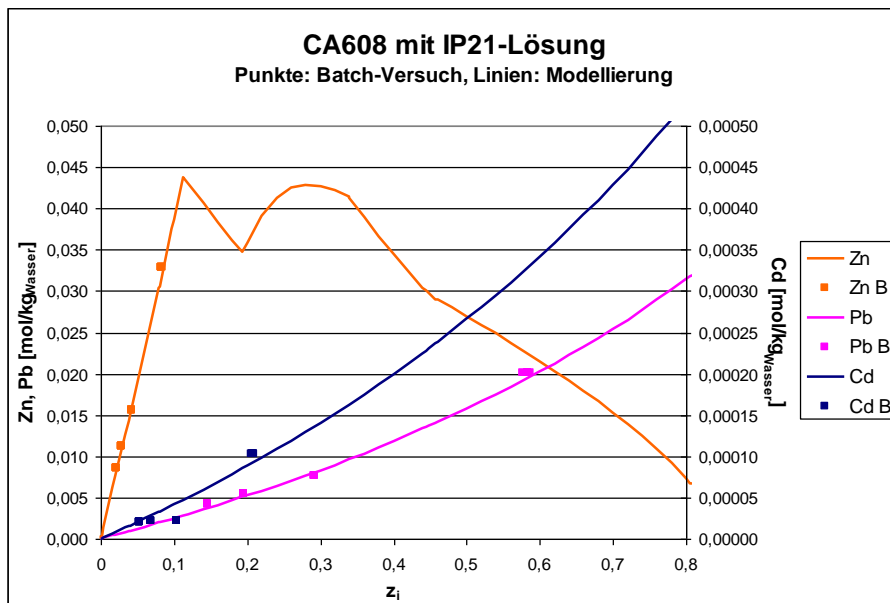
**Abb. 50** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse durch Unterdrückung der Phasen Simonkolleit, Polyhalit, Willemit,  $KCl \cdot 2PbCl_2$ ,  $3KCl \cdot 3PbCl_2 \cdot H_2O$ , Laurionit, Blixit, Alamosit und elementspezifische s/f-Werte; Abfall CA528 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/)



**Abb. 51** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse - Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit; Abfall CA539 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/)



**Abb. 52** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse; Abfall CA606 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/)



**Abb. 53** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche; Abfall CA608 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/)

Diese Verfügbarkeiten sind jedoch nur für die speziellen Randbedingungen der jeweiligen Versuche gültig, sie hängen nicht nur von der Zusammensetzung des Abfalls, sondern auch von der verwendeten Lösung, den Temperatur- und Druckbedingungen sowie von der me-

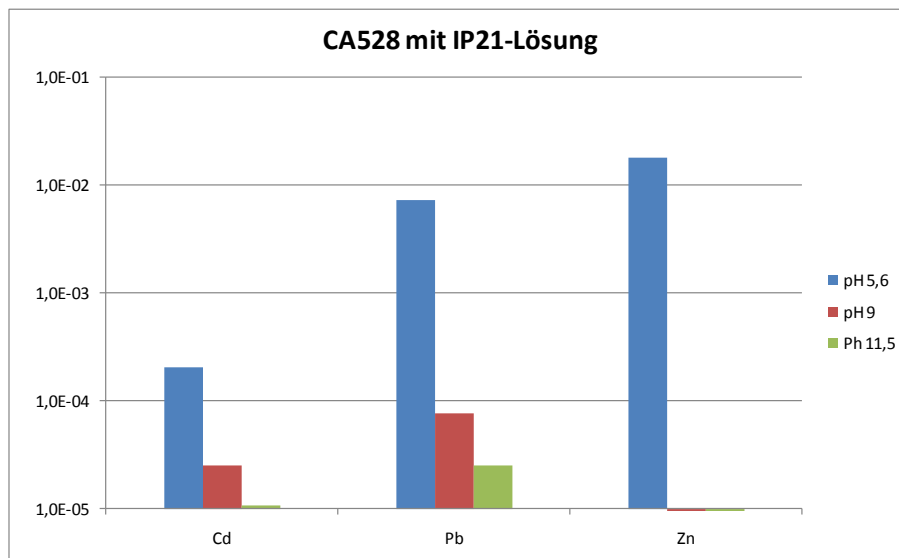
mechanischen Beanspruchung (Schütteln) und der Dauer der Auslaugung ab. In einer UTD ist jedoch langfristig von 100 % Verfügbarkeit (Auslaugung) auszugehen. Wann diese erreicht wird, kann nur experimentell bestimmt werden. Eine rechnerische Prognose über die Modellierung ist zwar möglich, sie muss aber über Experimente bestätigt werden.

## **8.2 Veränderungen der Schwermetalllöslichkeiten mit dem pH-Wert**

Aus den geochemischen Modellierungen der Abfälle CA528, CA539 und CA608 lässt sich gemäß /HER 09/ ablesen, dass bei höherem s/f die Löslichkeiten für die Schwermetalle zunächst sehr weit heruntergehen und dann bei gleichzeitig steigenden pH-Werten wieder ansteigen. Diese Löslichkeitsänderungen gehen einher mit einer Änderung des pH-Werts, der in diesem Bereich meist um etwa 1,5 bis 3 Einheiten ansteigt. Die s/f-Werte, bei denen dies auftritt, sind jedoch so groß, dass sie in Laborversuchen so nicht immer erreicht werden können. Deshalb wurde Modellierungen durchgeführt, bei der der pH-Wert durch Zugabe von 4 mol NaOH je kg CA508 erhöht wurde, um an dieser relativ einfachen Reaktion den Zusammenhang zwischen pH-Wert und  $s/f = z_i$  zu zeigen.

Dass eine Schwermetallreduzierung durch Veränderung der pH-Bedingungen bei der Auslaugung auch praktisch möglich ist, wurde am Beispiel des Abfalls CA528 demonstriert. Dazu wurden Batchversuche angesetzt, bei denen der pH-Wert der Auslauglösung bei einem s/f-Verhältnis von 0,45 durch Zugabe von NaOH auf 9 bzw. 11,5 eingestellt wurde. Die Lösungen wurden nach einer Reaktionszeit von 28 Tagen analysiert und die Schwermetallgehalte mit denen bei pH 5,6 verglichen (Abb. 54).

Wie man der Abb. 54 entnehmen kann, beträgt der Reduktionseffekt beim Cadmium fast 90 % bei pH 9 und etwa 95 % bei pH 11,5. Beim Blei sind es bei pH 9 schon 99 % und bei pH 11,5 sogar fast 100 %. Die größte Reduktion zeigt sich bei Zink, das in den alkalischen Lösungen nicht mehr bestimmbar ist, so dass man eine praktisch 100%ige Reduktion erhält.



**Abb. 54** Reduzierung der eluierbaren Schwermetallgehalte durch pH-Werterhöhung (Zugabe von NaOH) (aus: /HER 09/)

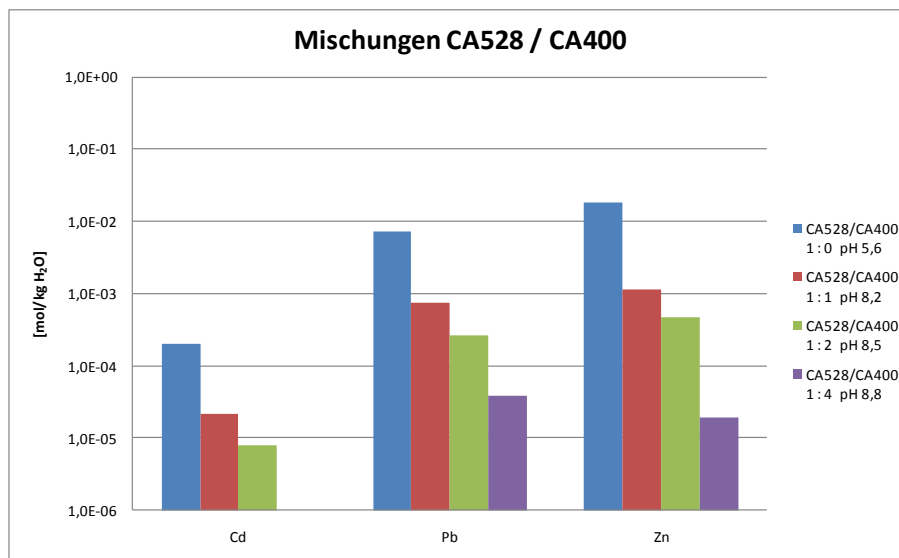
Damit erweist sich die Beeinflussung des pH-Wertes als ein geeignetes Mittel zur Reduktion der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus chemisch-toxischen Abfällen. Damit nun aber zum Erreichen solcher pH-Werte nicht Zuschlagstoffe verwendet werden müssen, scheint es naheliegend, stattdessen einen zweiten Abfallstoff einzusetzen, der für seine alkalische Reaktion bekannt ist, und oftmals auch in der gleichen Deponie abgelagert wird, z. B. eine Braunkohlenflugasche.

Für Überprüfung der Eignung von Braunkohlenflugasche (BFA) als Zuschlagstoff zur Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen wurde der Abfall CA400 eingesetzt. Diese Braunkohlenflugasche enthält ähnliche Anteile an Cadmium und Zink wie CA528, aber keine nachweisbaren Bleianteile. Die hohen Gehalte an Aluminium und Calcium liegen überwiegend in oxidischer Form vor. Dieser Abfall reagiert mit Wasser stark alkalisch.

Durch die Zugabe von CA400 zu CA528 ergibt sich zwar für den gemischten Feststoff bereits eine erste Verdünnung des Gesamtbleigehalts. Dieser sinkt im Feststoff je nach Mischungsverhältnis auf 50 %, 33 % bzw. 20 % des Ausgangswertes des reinen CA528. Bei Cadmium und Zink ist der Effekt umgekehrt, d. h., die Gehalte steigen im gemischten Feststoff geringfügig, da in CA400 etwas mehr enthalten ist.

Dennoch kann man bei Cadmium und Blei nahezu die gleiche Reduktion der Gehalte beobachten wie bei der Zugabe von NaOH zu CA528 (Abb. 55); die Konzentrationen sinken etwa 90 %, 96 % bzw. 99,5 %, bei Cadmium in der letzten Stufe sogar um praktisch 100 %.

Bei Zink ist die Reduktion etwas stärker als bei Blei, hier gehen ca. 94 %, 97,5 % und 99,9 % nicht mehr in Lösung, je nach Mischung.



**Abb. 55** Abhängigkeit der Schwermetallgehalte der Eluate vom Mischungsverhältnis CA528/CA400 (aus: /HER 09/)

Die in /HER 09/ erarbeiteten und in diesem Kapitel auszugsweise wiedergegebenen Ergebnisse belegen zum einen, dass die mit der geochemischen Modellierung vorhergesagten niedrigeren Löslichkeiten der Schwermetalle Cadmium, Blei und Zink auch real zu erreichen sind. Dies bedeutet, dass mit der Modellierung, zumindest für die hier betrachteten Schwermetalle, relativ verlässliche Vorhersagen möglich sind. Außerdem zeigt sich, dass es nicht nur theoretisch möglich ist, durch geeignete Kombination von schwermetallhaltigen Abfällen die Mobilisierbarkeiten um mindestens zwei Zehnerpotenzen, bei einigen Elementen, wie z. B. bei Zink auch um 4 Zehnerpotenzen zu reduzieren. Wie die Laborversuche gezeigt haben, lässt sich die Reduzierung der Mobilisierbarkeit bereits in kurzer Zeit erreichen, so dass hierdurch eine zusätzliche Sicherheitsreserve in einer Deponie gegeben wäre.

## 9 Literaturverzeichnis

Das nachfolgende Literaturverzeichnis ist in insgesamt drei Unterkapitel gegliedert. Kap. 9.1 enthält die Literatur, die zum Textverständnis des Berichtes herangezogen werden kann sowie direkt zitierte Literatur. Kap. 9.2 fasst das Ergebnis einer Literaturrecherche zum Thema Immobilisierung zusammen und stellt insofern weiterführende Literatur dar, die einen Überblick über das Thema Immobilisierung insgesamt erlaubt und über spezifische Belange einer Untertagedeponie hinausgeht. Vorhabensrelevante Literatur aus den umfangreichen Publikationsbeständen der US-EPA sind darüber hinaus in Kap. 9.3 zusammengestellt. Zahlenangaben in eckigen Klammern (z. B. [147]) stellen ein GRS-internes Ordnungsmerkmal dar, anhand dessen das entsprechende Dokument (bzw. die entsprechende Datei) im Bedarfsfall bereitgestellt werden kann.

### 9.1 Allgemein

- /BAK 99/ Baker, D.E.; Senft, X: Kupfer. - In Alloway, B.J. (Hrsg): Schwermetalle in Böden; Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen, S. 211-239, Berlin, Heidelberg, 1999.
- /BLI 94/ Bliefert, C.: Umweltchemie. - VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994.
- /BÖT 85/ Böttcher, J.; Streibel, O.; Duynisveld, W.H.M.: Vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers und deren Interpretation (Beispiel Fuhrberger Feld).- Z. dt. geol. Ges., Band 136, 1985.
- /BRA 01/ Brasser, Th.; Herbert, H.-J.: Assessment of long-term behaviour of anorganic contaminants at underground disposal sites and its applicability on related environmental problems.- Journal of Environmental Protection and Ecology. 2 (3), pp. 678-683, 2001.
- /CAL 89/ Calmano, W.: Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen.- Verlag TÜV Rheinland, 237 S., 1989.
- /DAV 99/ Davies, B.E.: Blei.- In: Alloway, B.J. (Hrsg): Schwermetalle in Böden - Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen, S. 131-149; Berlin, Heidelberg, 1999.

- /DEP 02/ DepV – Deponieverordnung – Verordnung über Deponien und Langzeitlager.  
Vom 24. Juli 2002 (BGBl.I Nr. 52 vom 29.07.2002 S. 2807; 26.11.2002).
- /EBE 97/ Ebert, M.: Der Einfluß des Redoxmilieus auf die Mobilität von Chrom im durchströmten Aquifer.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, Nr. 101, Bremen, 1997.
- /GIL 93/ Gill, R.C.O.: Chemische Grundlagen der Geowissenschaften.- Stuttgart 1993.
- /HAR 84/ Harvie, C.E.; Möller, N.; Weare, J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strength at 25 °C.- Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, pp. 723-751, 1984.
- /HEM 61/ Hem, J.D.: Stability field diagrams as aids in iron chemistry studies.- J. Amer. Water Works Assoc., 53(2), pp. 211-228, New York, 1961.
- /HEM 85/ Hem, J.D.: Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water.- US Geol. Surv. Water Supply Pap., 2254, 3, 263 pp., Washington, D.C., 1985.
- /HER 79/ Herms, U.; Brümmer, G.: Einfluß der Redoxbedingungen auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und Sedimenten.- Mitt. Dt. Bodenkdl. Ges., 29, S. 533-544, 1979.
- /HER 82/ Herms, U.: Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand.- Diss. Univ. Kiel, 269 S., Kiel, 1982.
- /HER 96/ Herbert, H.-J.; Mönig, J.: Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen.- GRS-126, 184 S., Köln, 1996.
- /HER 09/ Herbert, H.-J.; Reichelt, C.: ESTER - Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in Untertagedeponien. - GRS-246, 177 S., Köln, 2009.



- /HIR 00/ Hirschmann, G.; Förster, U.: Langzeitprognosen zum Sickerwasseraustrag von Schwermetallen aus Deponien von Müllverbrennungsschlacken.- Acta hydrochimica et hydrobiologica, 28 (5), pp. 262-271, Weinheim, 2000.
- /KIE 99/ Kiekens, L.: Zink. - In: Alloway, B.J. (Hrsg): Schwermetalle in Böden - Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen, S. 309-331, Berlin, Heidelberg, 1999.
- /MAT 90/ Mattheß, G.: Die Beschaffenheit des Grundwassers.- Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1990.
- /MCG 99/ McGrath, S.P.: Chrom und Nickel.- In: Alloway, B.J. (Hrsg): Schwermetalle in Böden - Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen, S. 183-210, Berlin, Heidelberg, 1999.
- /MÖN 00a/ Mönig, J.; Reichelt, C.; Brasser, Th.: Erweiterung und Übertragung von Untersuchungsmethoden für die untertägige Einbringung von Abfällen - Realitätsnahe Untersuchungsmethoden zur Bestimmung des Langzeitverhaltens.- GRS-A-2787, 192 S., Köln, 2000.
- /MÖN 00b/ Mönig, J.; Reichelt, C.; Brasser, Th.: Requirements for a Realistic Estimate of the Source Term for Heavy Metal Elution from Mineral Wastes.- In: Woolley, G.R., Goumans, J.J.J.M. & Wainwright, P.J. (eds.): Waste Materials in Construction, pp. 604-616, Elsevier, London, 2000.
- /MÖN 02/ Mönig, J.; Brasser, Th.; Engels, A.; Hegemann, M.; Klinger, C.; Veerhoff, M.: Mobilitätsdatenbank AMANDA - Datenbank zum Mobilitätsverhalten und Schadstoffpotenzial von belasteten Feststoffen. - GRS-178, 169 S., Köln, 2002.
- /MÜH 04/ Mühlenweg, U.; Meyer, Th.; Hagemann, S.; Hertes, U.; Brasser, Th.; Lohmann, H.: Geochemische Barriereeffizienz im anaeroben Deponienahfeld einer UTD ("Geochemische Barriere").- GRS-A-3256, III + 201 S., Köln, 2004.
- /PAA 97/ Paas, N.: Untersuchungen zur Ermittlung der geochemischen Barriere von Gesteinen aus dem Umfeld untertägiger Versatzräume im Steinkohlenbergbau des Ruhrkarbons.- DMT- Berichte aus Forschung und Entwicklung, 54, Bochum, 1997.

- /PIT 73a/ Pitzer, K.S.; Mayorga, G.: Thermodynamics of electrolytes II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent.- J. Phys. Chem., 77, pp. 2300-2308, 1973.
- /PIT 73b/ Pitzer, K.S.: Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations.- J. Phys. Chem., 77, pp. 268-277, 1973.
- /PIT 74a/ Pitzer, K.S.; Kim, J.J: Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes.- J. Amer. Chem. Soc., 96, pp. 5701-5708, 1974.
- /PIT 74b/ Pitzer, K.S.; Mayorga, G.: Thermodynamics of electrolytes III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes.- J. Solution Chem., 3, pp. 539-546, 1974.
- /RAI 89/ Rai, D.; Eary, L.E.; Zachara, J.M.: Environmental chemistry of chromium.- Sci. Of Total Environm., 86, pp. 15-23, 1989.
- /REA 90/ Reardon, E.J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibrium in cement/water systems.- Cement and Concrete Research, 20, pp. 175-192, 1990.
- /SCH 98/ Scheffer, P.; Schachtschabel, F.: Lehrbuch der Bodenkunde.- Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998.
- /WILL 91/ Wilke, F.L.: Untertageverbringung von Sonderabfällen in Stein- und Braunkohlenformationen.- Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (Hrsg): Materialien zur Umweltforschung, 19, Metzler-Poeschel Verlag, Stuttgart, 1991.

## 9.2 Speziell

- /ALE 07/ Alexandratos, V.G.; Elzinga, E.J.; Reeder, R.J.: Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. - Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2007) 4172-4187. [147]

- /AMB 04/ Ambrosini, G.S.D.: Reactive Materials for Subsurface Remediation through Permeable Reactive Barriers. - Dissertation ETH Zürich, No. 15784, 217 S., Zürich, 2004. [160]
- /AND 05/ Anderson, B.E.; Helean, K.B.; Brady, P.V.: Waste Package Corrosion Studies Using Small Mockup Experiments. - 2005 OSTI Annual Report, 2005. [070]
- /ARA 02a/ Arai, Y.: Reaction Dynamics and Chemical Speciation of Phosphorus and Arsenic (III and V) at the Metal Oxide - Water Interface and in Soils. - Dissertation University of Delaware, 324 S., 2002. [127]
- /ARA 02b/ Arai, Y.; Sparks, D.L.: Residence Time Effects on Arsenate Surface Speciation at the Aluminum Oxide-Water Interface. - Soil Science Vol. 167, No. 5, 303-314, 2002. [123]
- /BAU 02/ Baur Keller, I.R.: The Immobilisation of Heavy Metals and Metalloids in Cement Stabilised Wastes: A Study Focussing on the Selenium Oxyanions  $\text{SeO}_3^{2-}$  and  $\text{SeO}_4^{2-}$ . - Dissertation ETH Zürich, No. 14840, 111 S., Zürich, 2002. [159]
- /BAU 03/ Baur, I.; Johnson, C.A.: Sorption of Selenite and Selenate to Cement Minerals. - Environ. Sci. Technol. 37, pp. 3442-3447, 2003. [014]
- /BAY 02/ Bayerisches Landesamt für Umweltschutz: Bodenbehandlung - Stand der Technik und neue Entwicklungen. - Fachtagung, Augsburg, 11. Juni 2002, 130 S., Augsburg, 2002. [072]
- /BAY 09/ Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Hydrologie: Redoxprozesse.  
<http://www.hydro.uni-bayreuth.de/lehre/files/LVDetail32/Vorlesung6.pdf>  
(10.2.2009) [041]
- /BEU 01/ Beuge, P.; Kluge, A.; Degner, T.: Prognose geochemischer Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau Stollensysteme. - Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt gefördert unter dem Az. 15339 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Freiberg, 2001. [050]

- /BOD 05/ Bode, R.: Auslaugung anorganischer Schadstoffe aus Abfall- und Altlastmaterialien - Vergleich von Lysimeterversuchen mit Ergebnissen gängiger Prognoseverfahren. - Dissertation Universität Göttingen, 225 S., Göttingen, 2005. [156]
- /BOW 06/ Universität für Bodenkultur Wien: Toxizität von Elementen und chemischen Verbindungen. - LVA Nr. 520.394, Wien, 2006.
- /DEH 04/ Dehoust, G.; Küppers, P.; Schmidt, G.; Neu, C.: Obertägige Verwertung immobilisierter Abfälle versus Versatz von Abfällen in Bergwerken - Vergleichende ökologische Bewertung unter besonderer Berücksichtigung der Langzeitsicherheit. - Öko-Institut e.V., 89 S., Darmstadt, 2004. [068]
- /DEM 04/ Demmich, J.: Ändert eine Immobilisierung die Gefährlichkeit eines Abfalls?. - Workshop „Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über Tage“ 25./26.03.2004, BMU, Foliensatz, Bonn, 2004. [075]
- /DER 01/ Drews, M.: Untersuchungen zum Schwefelkreislauf in Sedimenten am Makran-Akkretionskeil im Arabischen Meer und in Becken der Ostsee. - Dissertation Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 251 S., Kiel, 2001. [006]
- /DES 06/ Deschamps, T. ; Benzaazoua, M. ; Bussière, B. ; Belem, T. ; Mbonimpa, M.: Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. - Accueil / Vertigo, Vol. 7, Numéro 2, 2006. [155]
- /DEZ 04/ Dezileau, L.; Ulloa, O.; Hebbeln, D.; Lamy, F.; Reyss, J.L.; Fontugne, M.: Iron control of past productivity in the coastal upwelling system of the Atacama Desert, Chile. - Paleoceanography, Vol. 29, PA3012, pp. 1-15, 2004. [004]
- /DEZ 07/ Dezileau, L.; Pizarro, C.; Rubio, M.A.: Sequential extraction of iron in marine sediments from the Chilean continental margin. - Marine Geology, Vol. 241, Issues 1-4, pp. 111-116, 2007. [005]

- /DÖB 08/ Döberl, D.: Deponietechnik - Einführung, Zielvorstellungen, Deponiekonzepte, Regelwerke. - Vorlesungsunterlage TU Wien / IWA (Stand: 6.3.2008).  
<http://www.iwa.tuwien.ac.at/htmd2264/lehre/AWS-Vorlesungen/deponietechnik/2008/Deponietechnik-Einf%C3%BChrung-060308%20HZ.pdf> (9.2.2009) [012a]
- /EBE 05/ Ebert, M.: Praxiserfahrungen mit reaktiven Materialien. - Präsentation ENA - in situ Workshop, Schwerte, 17./18.03.2005. <http://www.enviro.de/Ebert.pdf> (9.2.2009) [ 015]
- /EDE 02/ Eder, M.; Döberl, G.; Huber, R.; Brunner, P.H.: Bewertung abfallwirtschaftlicher Maßnahmen anhand von Stoffflussanalysen. - Technikfolgenabschätzung - Theorie und Praxis Nr. 1, 11. Jg., S. 32-41, März 2002. [016]
- /EGG 04/ Eggers, B.: Verteilung und Bindungsverhalten ausgewählter Schwermetalle in Auenböden der Oker und Ecker (Harzvorland). - Dissertation Technische Universität Braunschweig, 145 S., Braunschweig, 2004. [133]
- /EHL 01/ Ehlers, G.A.C.; Daneel, R.A.; Senior, E.: Investigation of the immobilization / mobilisation of nickel, copper, chromium and zinc following co-disposal of activated sewage sludge with synthetic refuse. - Water SA Vol. 27 No. 4, 455-460, October 2001. [150]
- /EIS 03/ Eiswirth, M.: Vom Sicker- zum Grundwasser - Vorgänge am „Ort der Beurteilung“. - HLUg Seminar Altlasten und Schadensfälle, Idstein 13.-14. Mai 2003, Stadtallendorf 20.-21. Mai 2003, S. 12-24, 2003. [http://www2.agk.uni-karlsruhe.de/mitarbeiter/eiswirth/Eiswirth\\_HLUg\\_2003.pdf](http://www2.agk.uni-karlsruhe.de/mitarbeiter/eiswirth/Eiswirth_HLUg_2003.pdf) (9.2.2009) [017]
- /FRI 06a/ Friesl, W.; Horak, O.: Immobilisierung von Schwermetallen (Metalloide) oberflächennaher, großflächiger Kontaminationen - Technischer Leitfaden. - ARC Seibersdorf research GmbH, 23 S., Seibersdorf, 2006. [055]

- /FRI 06b/ Friesl, W.; Horak, O.: Immobilisierung von Schwermetallen (Metalloide) oberflächennaher, großflächiger Kontaminationen. - Technischer Leitfaden, erstellt im Forschungsprojekt INTERLAND, ARC Seibersdorf research GmbH, 23 S., Seibersdorf u.a., 2006.  
<http://interland.arcs.ac.at/extranet/interland/documents/04%20LF%20Immobilisierung%202006-04%20.pdf> (26.3.2009)
- /GAS 09a/ Gasteiger, J. et al.: Redoxchemie. - Vorlesungsunterlagen Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität Münster, o.J.. [http://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/lehre/dl-nf/v\\_ac/2007\\_SS/06a-Redoxchemie-4auf1.pdf](http://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/lehre/dl-nf/v_ac/2007_SS/06a-Redoxchemie-4auf1.pdf) (9.2.2009) [034]
- /GAS 09b/ Gasteiger, J.: Metallkomplexe. - Vorlesungsunterlagen Chemie für Mediziner, o.J.. <http://www.chemie.uni-erlangen.de/mediziner/vorlesung/Folien/komplexe.pdf> (9.2.2009) [029]
- /GER 06a/ Gerzabek, M.H. et al.: INnovative TEchnologies for Remediation of LANDfills and Contaminated Soils - INTERLAND ENDBERICHT - ARC Seibersdorf research GmbH, 631 S., Seibersdorf u.a., 2006.  
<http://interland.arcs.ac.at/extranet/interland/documents/INTERLAND%20Endbericht%202006-06.pdf> (26.3.2009) [057]
- /GER 06b/ Gerzabek, M.H. et al.: INnovative TEchnologies for Remediation of LANDfills and Contaminated Soils - INTERLAND - Kurzfassung des Endberichts - ARC Seibersdorf research GmbH, 14 S., Seibersdorf u.a., 2006.  
<http://interland.arcs.ac.at/extranet/interland/documents/INTERLAND%20Kurzfassung%20Endbericht%202006-06.pdf> (26.3.2009) [058]
- /GRA 02/ Grathwohl, P. Aussagekraft von Untersuchungsverfahren zur Schadstoffbestimmung in Bodenmaterialien: Elutionsverfahren. - 2. Kolloquium Rohstoffgewinnung und Umwelt, RWTH Aachen, 30.01.2002. [019]
- /GRE 02/ Greenway, G.M.; Song, Q.J.: Heavy metal speciation in the composting process. - J. Environ. Monit., 2002, 4, 300-305. [130]

- /HEI 01/ Heindl, A.; Westermann, H.: Stabilisierungsverfahren für gefährliche Abfälle - Chemische Betrachtung zum Langzeitverhalten. - Forschungs- und Entwicklungszentrum Sondermüll, 28 S., Rednitzhembach, 2001. [066]
- /HER 06/ Van Herwijnen, R. et al.: How to Remediate Heavy Metal Contaminated Sites with Amended Composts. - Paper presented at the SUBR:IM Conference on 29th March 2006. [163]
- /HER 09/ Hermann, E.; Kunze, C.; Gatzweiler, R.; Kießig, G.; Davidovits, J.: Langzeitstabilität radioaktiver Rückstände durch Verfestigung mit Géopolymère®. - 11 S., o.J. <http://www.bps-zwickau.de/files/Veroeff/KONTEC21.pdf> (26.3.2009) [059]
- /HET 04/ Hettwer, C.; Warrelmann, J.; Martus, P.; Gaab, S.; Püttmann, W.; Drewes, U.; Walter, U.; Vehlhaber, D.: Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften. - UBA-Texte 49-04, 106 S., Berlin, 2004. [088]
- /HEY 02/ Von der Heyden, C.; New, M.G.: Natural wetland for mine effluent remediation? The case of the copperbelt. - Conference on Environmental Monitoring of Tropical and Subtropical Wetlands. Maun, Botswana, December 4-6, 2002. <http://www.globalwetlands.org/ConferenceBotswana/Botswana2002.htm> (10.2.2009) [051]
- /HIR 00/ Hirschmann, G.; Förstner, U.: Langzeitverhalten von Schlackedeponien. - Dokumentation der 2. Hamburger Abfallwirtschaftstage "deponietechnik 2000", Hamburger Berichte Band 16, Verlag Abfall aktuell, Stuttgart, 2000. [027]
- /HOF 04/ Hofer, P.; Stäubli, B.: Indikatoren als Messinstrumente auf dem Weg zu einer nachhaltigen Abfallwirtschaft - Entwicklung, Bezeichnung, Auswahl.- Baudirektion Kanton Zürich, Beiträge zur Abfallplanung, Nr. 2, 36 S., Zürich, 2004. [001]
- /JAK 01/ Jakubus, M.; Czekala, J.: Heavy Metal Speciation in Sewage Sludge. - Polish Journal of Environmental Studies Vol. 10, No. 4 (2001), 245-250. [121]

- /JON 04/ Jong, T.; Parry, D.L.: Heavy metal speciation in solid-phase materials from a bacterial sulfate reducing bioreactor using sequential extraction procedure combined with acid volatile sulfide analysis. - J. Environ. Monit., 2004, 6, 278-285. [129]
- /KIN 04/ Kinzel, T.: Untersuchungen zur Belastungssituation und zu Bindungsformen von Schadelementen in industriell geprägten Fließgewässern. - Dissertation Universität Hamburg, 313 S., Hamburg, 2004. [007]
- /KLA 07/ Klaas, N.; Braun, J.; Mackenberg, S.: Entwicklung eines Immobilisierungsverfahrens für Schwermetalle unter Nutzung des geogenen Sulfatgehalts im Grundwasser. - Universität Stuttgart, Forschungsbericht FZKA-BWPLUS (FKZ: BWR 25004), 25 S., Stuttgart, 2007. [146]
- /KÖH 04/ Köhler, S.C.: Auswahl und Einsatz von eisenhaltigen Füllmaterialien für permeable reaktive Barrieren (PRB) zur in situ Grundwassersanierung am Beispiel eines Chromatschadenfalls. - Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, No. 15453, 111 S., Zürich, 2004. [021]
- /KÖS 06/ Kösters, J.: Qualitative und quantitative Speziesanalytik mittels simultaner EI-MS und ICP-MS Detektion nach gaschromatographischer Trennung - Dissertation Universität Duisburg-Essen, 153 S., Duisburg-Essen, 2006. [138]
- /LAN 04a/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Ökotoxikologische Charakterisierung von Abfall - Verfahrensentwicklung für die Festlegung des Gefährlichkeitskriteriums „ökotoxisch (H14)“. - Ökologische Umweltbeobachtung 2, 123 S., Karlsruhe, 2004. [081]
- /LAN 04b/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Ecotoxicological characterization of waste - Method development for determining the „ecotoxicological (H14)“ risk criterion. - Ökologische Umweltbeobachtung 2e, 121 S., Karlsruhe, 2004. [082]
- /LAN 04c/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Ökotoxikologische Charakterisierung von Abfall - Literaturstudie. - Ökologische Umweltbeobachtung 3, 108 S., Karlsruhe, 2004. [083]



- /LAN 04d/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Ecotoxicological characterization of waste - Method development for determining the „ecotoxicological (H14)“ risk criterion. - Ökologische Umweltbeobachtung 4, 121 S., Karlsruhe, 2004. [084]
- /LAP 02/ Lapakko, K.: Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview. - Minnesota Department of Natural Resources, MMSD No. 67, 2002. [032]
- /LAU 02/ Laukenmann, S.: Transport und Austausch redoxsensitiver Elemente zwischen Freiwasser und Sediment in einem eutrophen Hartwassersee (Willersinnweiher/Ludwigshafen), unter besonderer Berücksichtigung des geochemischen Verhaltens von Uran. - Dissertation Universität Heidelberg, 125 S., Heidelberg, 2002. [009]
- /LIG 06/ Liguori, B.; Cassese, A.; Colella, C.: Safe immobilization of Cr(III) in heat-treated zeolite tuff compacts. - Journal of Hazardous Materials B137, pp. 1206-1210, 2006. [026]
- /LUT 02/ Lutz, H.: Detoxification of filter ashes from waste incinerators - Understanding and influencing the removal of heavy metals during a thermal treatment process. - Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Diss. ETH No. 14653, Zürich, 2002. [031]
- /MAN 00/ Manceau, A. et al.: Quantitative Zn Speciation in Smelter-Contaminated Soils by EXAFS Spectroscopy. - American Journal of Science, Vol. 300, 289-343, 2000. [139]
- /MAN 04/ Manceau, A. et al.: Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. - Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, No. 11, pp. 2467-2483, 2004. [140]
- /MAN 96/ Manceau, A. et al.: Direct Determination of Lead Speciation in Contaminated Soils by EXAFS Spectroscopy. - Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 1540-1552. [141]
- /MIL 05/ Miller, F.: Elektrochemische Speziation und Charakterisierung von Gewässerinhaltsstoffen.- Dissertation Universität Hamburg, 320 S., Hamburg, 2005. [008]

- /MIN 01/ Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg: Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über die Eigenkontrolle von Abwasseranlagen (Eigenkontrollverordnung - EKVO) vom 20. Februar 2001, GBl. 2001 S. 309, Stuttgart, 2001. [http://www.gewerbeaufsicht.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16491/2\\_3\\_03.pdf](http://www.gewerbeaufsicht.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16491/2_3_03.pdf) (9.2.2009) [018]
- /MUL 07/ Mullet, M. et al.: Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterization of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 71, n°13, pp. 3257-3271, 2007. [033]
- /MÜL 99a/ Müller-Hoeppe, N. (Hrsg.): Ein neuer Ansatz zur Bewertung der Wirksamkeit von Barrieren im Endlager - Risikobezogene Bewertung begrenzter Freisetzungen.- Abschlussbericht, Technischer Anhang 1, Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe mbH (DBE), Peine, 1999. [073]
- /MÜL 99b/ Müller-Hoeppe, N. (Hrsg.): Ein neuer Ansatz zur Bewertung der Wirksamkeit von Barrieren im Endlager - Dokumentierte Erfahrung hinsichtlich dichter Dammbauwerke im Salinar.- Abschlussbericht, Technischer Anhang 2, Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe mbH (DBE), Peine, 1999. [074]
- /MÜL 99c/ Müller-Hoeppe, N.; Gauglitz, R.: Ein neuer Ansatz zur Bewertung der Wirksamkeit von Barrieren im Endlager - Grundlagen der Bewertung von Hydroxylapatit als chemische Barriere gegenüber Schwermetallen. - Abschlussbericht Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe mbH (DBE), Technischer Anhang 3, 255 S., Peine, 1999. [003]
- /MUR 82/ Murray, J.P.; Harrington, J.J.; Wilson, R.: Chemical and Nuclear Waste Disposal: Problems and Solutions. - *CatoJournal*, Vol.2, No.2, pp. 565-606, 1982. [035]
- /NAR 05/ Narimanidze, E.; Wichmann, L.; Felix-Henningsen, P.; Steffens, D.; Schubert, S.; Urushadze, T.; Mishveladze, B.; Kalandadze, B.: Bergbaubedingte Schwermetallbelastungen von Böden und Nutzpflanzen in einem Bewässerungsgebiet südlich von Tiflis/Georgien - Ausmaß und ökologische Bedeutung. - Zentrum für internationale Entwicklungs- und Umweltforschung der Justus-Liebig-Universität Gießen, Discussion-Paper, 92 S., Gießen, 2005. [069]

- /NOW o.J./ Nowack, B.: Speziierung von Schwermetallen im Boden. - Vorlesungsunterlage  
ETH Zürich, Institut f. Terrestrische Ökosysteme - o. J.. [047]
- /OBE 04/ Obermeier, T.; Winter, T.: Erfahrung mit der Stabilisierung und Verfestigung von  
Abfällen. - Workshop „Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Depo-  
nien über Tage“ 25./26.03.2004, BMU, Foliensatz, Bonn, 2004. [080]
- /ORL 03/ Orlando, E.: Bioremediation of metals and radionuclides ... what it is and how it  
works. - Lawrence Berkeley National Laboratory, Earth Sciences Division, LBNL-  
42595, 77 pp., Berkeley, 2003. [030]
- /PAL 99/ Palmisano, A.; Vairavamurthy, M.A.: Combined chemical and microbiological  
approaches to remediating metal and radionuclide contaminants.- U.S. Depart-  
ment of Energy, Workshop report on Natural and Accelerated Bioremediation  
program, October 28-29, 1999, Dulles Airport Marriott, 1999. [023]
- /PAU 02/ Paul, L.; Deppe, T.; Röhrs, J.: Freilandexperimente zur Entwicklung eines in situ-  
Verfahrens zur nachhaltigen Fixierung von Mangan, Eisen und Phosphat im Se-  
diment stehender Gewässer durch elektrochemisch initiierte Prozesse. - Ab-  
schlussbericht zum Forschungsvorhaben 02WT9805/0, Technische Universität  
Dresden, 95 S., Dresden, 2002. [049]
- /PLA 05/ Plagantz, V.: Ansätze zur Erweiterung des Anwendungsspektrums reaktiver  
Wände - Optimierung von Kombinationsreaktionswänden und Nutzung schad-  
stoffabbauender Prozesse im abstromigen Aquifer. - Dissertation Universität Kiel,  
80 S., Kiel, 2005. [040]
- /PRA 01/ Pracht, J.: Abiotische frühdiagenetische Redoxprozesse mit Eisen. - Dissertation  
Universität Heidelberg, 110 S., Heidelberg, 2001. [010]
- /REI 00/ Reich, J.; Pasel, C.; Luckas, M.; Herbell, J.D.: Möglichkeiten und Grenzen ther-  
modynamischer Gleichgewichtsrechnungen bei der Bestimmung der Freisetzung  
von Zink aus Schlacken der Sondermüllverbrennung. - Chemie Ingenieur Tech-  
nik, 72 (7), pp. 763-771, 2000. [054]

- /RIL 92/ Riley, R.G.; Zachara, J.M.; Wobber, F.J.: Chemical Contaminants on DOE Lands and Selection of Contaminant Mixtures for Subsurface Science Research. - U.S. Department of Energy, DOE/ER-0547T, 77 pp., Washington D.C., 1992. [043]
- /ROB 02/ Roberts, D.R.; Scheinost, A.C.; Sparks, D.L.: Zinc Speciation in a Smelter-Contaminated Soil Profile Using Bulk and Microspectroscopic Techniques. - Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 1742-1750. [142]
- /ROE 97/ Roehl, K.E.; Czurda, K.A.: Study of heavy metal speciation in clayey landfill liners by sequential extraction. - in: Kodama, H., Mermut, A.R., Torrance, J.K. (Hrsg.): Clays for our Future. Proc. 11th Int. Clay Conf., Ottawa, Kanada, Juni 1997: 139-144; Ottawa, 1997. [http://www2.agk.uni-karlsruhe.de/mitarbeiter/publications/roehl\\_ottawa-1998.pdf](http://www2.agk.uni-karlsruhe.de/mitarbeiter/publications/roehl_ottawa-1998.pdf) (26.3.2009) [062]
- /ROE 99/ Roehl, K.E.: Assessment of Contaminant Retention in Clay Barriers - Poster Angewandte Geologie Karlsruhe, 1999. [http://www2.agk.uni-karlsruhe.de/mitarbeiter/publications/roehl\\_euroclay-1999.pdf](http://www2.agk.uni-karlsruhe.de/mitarbeiter/publications/roehl_euroclay-1999.pdf) (26.3.2009) [061]
- /RÖT 04/ Rötschke, H.: Der Einsatz stabilisierter oder verfestigter Abfälle in einer Deponie. - Workshop „Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über Tage“ 25./26.03.2004, BMU, Foliensatz, Bonn, 2004. [076]
- /SAB 98/ Sabbas, T.; Mostbauer, P.; Lechner, P.: Deponien - Prozesse und Faktoren jenseits der Nachsorge. - Bericht im Auftrag des Magistrats der Stadt Wien, Zeichen MA 22 - 5600/98, Wien, 1998. [052]
- /SAH 96/ Saheli, H.G.: Untersuchungen zur Mobilisierung und Immobilisierung von Schwermetallen in offenen Grubenräumen, Halden und Böden. - Dissertation, technische Universität Clausthal, 131 S., Clausthal, 1996. [086]
- /SAU 05/ Saunders, J.A. et al.: Geochemical, Microbiological, and Geophysical Assessments of Anaerobic Immobilization of Heavy Metals. - Bioremediation Journal, 9 (1), 33-48, 2005. [132]
- /SCG 06/ Schmidt, G.: Ortsaufgelöste Speziation von Schwermetallen in geogenen Proben mit Röntgenabsorptionsspektrometrie ( $\mu$ -XAS). - Dissertation Universität Mainz, 123 S., Mainz, 2006. [144]

- /SCH 04/ Schröder, H.: Saisonale Redoxfronten im Kopplungsbereich zwischen Schwefel-Eisen- und Mangankreislauf im System Seewasser - Sediment - Grundwasser des Willersinweiher. - Dissertation Universität Heidelberg, 89 S., Heidelberg, 2004. [011]
- /SCK 04/ Schmidt, J.; Klett, W.: Thesen zur Immobilisierung von Abfallstoffen aus chemischer und mineralogischer Sicht sowie Anforderungen für die Verwertung von Abfällen auf Deponien im Lichte gemeinschaftlicher Vorgaben. - Workshop „Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über Tage“ 25./26.03.2004, BMU, Bonn, 2004. [087]
- /SCN 06/ Schuwirth, N.: The release of zinc and lead from mine tailings - Evaluation of leaching tests, soil water sampling, and sequential chemical extractions with special focus on sphalerite bearing flotation residues with anoxic conditions. - Dissertation Universität Mainz, 84 S., Mainz, 2006. [148]
- /SCP 00/ Schneider, P.: Alternative Methoden zur Behandlung von Flutungswässern. - Zwischenbericht AZ 13.8802.3528/44 für das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie, Freiberg, 2000. [024]
- /SCP 06/ Schneider, P.: Alternative Methoden in der Bergbausanierung - Konzeption von reaktiven Abdecksystemen am Beispielstandort Halde Schüsselgrund, Wissenschaftliche Mitteilungen des Instituts für Geologie der TU Bergakademie Freiberg, 30/2006. [http://www.geo.tu-freiberg.de/hydro/petra\\_schneider.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/hydro/petra_schneider.pdf) (10.2.2009) [039]
- /SLO 01/ Van der Sloot, H.A.; Kosson, D.E.; Hjelmar, O.: Characteristics, Treatment and Utilization of Residues from Municipal Waste Incineration. - ECN-RX-01-009, 22 S., Petten, 2001. [115]
- /SLO 03a/ Van der Sloot, H.A. et al.: Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system. - Keynote Paper, Advances in Waste Management and Recycling, 21 S., Dundee, September 2003. [013]

- /SLO 03b/ Van der Sloot, H.A. et al.: Leaching methods for soil, sludge and treated bio-waste. - ECN Environmental Risk Assessment, HORIZONTAL - 23, Petten, 2003. [028]
- /SLO 03c/ Van der Sloot, H.A. et al.: Prediction of long term leachate quality and chemical speciation for a predominantly inorganic waste landfill. - 9<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, October 7, 2003 [045]
- /SLO 03d/ Van der Sloot, H.A.; van Zomeren, A.; Dijkstra, J.J.; Hoede, D.; Jacobs, J.; Scharff, H.: Prediction of Long Term Leachate Quality and Chemical Speciation for a Predominantly Inorganic Waste Landfill. - ECN-RX-03-034, 12 S., Petten, 2003. [118]
- /SLO 04a/ Van der Sloot, H.A. et al.: Leaching behavior and potential for geochemical and transport modeling of contaminants in soil and sediments in relation to environmental impact assessment. - SEDNET, San Sebastian, June 10-11, 2004. [046]
- /SLO 04b/ Van der Sloot, H.A.; Dijkstra, J.J.: Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: a material Based or Release Based Approach? Identical Leaching mechanisms for different materials. - ECN-C-04-060, 56 S., Petten, 2004. [120]
- /SML 04/ Schmid-Mendoza Lagos, A.L.: Immobilisierung von Kehrlichtverbrennungsschlacke mit Ton. - Dissertation ETH Zürich, No. 15600, Zürich, 2004. [162]
- /SUL 02/ Sulkowski, M.: Speziesanalytische Untersuchungen an Boden- und Sedimentgesteinsproben auf der Grundlage von Extraktions- und Röntgenmethoden. - Dissertation Universität Essen, 231 S., Essen, 2002. [145]
- /TAU 94/ TAUW Umwelt GmbH: Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten. - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, 15, 164 S., Karlsruhe, 1994. [056]
- /TAU 96/ TAUW Umwelt GmbH, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten. - Materialien zur Altlastenbehandlung Nr. 1/96, 181 S., 1996. [085]

- /TAY 06/ Taylor, R.; Allen, A.: Waste disposal and landfill: Potential hazards and Information needs. - Ch. 12 in: World Health Organization. Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources. Ed. by O. Schmoll, G. Howard, J. Chilton and I. Chorus, London, 2006.  
<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd59/protecting/sect2-12.pdf> (9.2.2009) [025a]
- /TEW 04/ Tewelde, M.: Speichermineralbildung und Alinitherstellung aus MVA-Flugasche, Mansfelder Kupferschlacke und Kalksteinmehl. - Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 82 S., Halle, 2004. [http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=974103888&dok\\_var=d1&dok\\_ext=pdf&filename=974103888.pdf](http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=974103888&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=974103888.pdf) (26.3.2009) [065]
- /TRO 06a/ Trotignon, L.; Peycelon, H.; Bourbon, X.: Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. - Physics and Chemistry of the Earth 31, pp. 610-617, 2006. [037]
- /TRO 06b/ Trotignon, L. et al.: Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste. - [Physics and Chemistry of the Earth](#), Volume 32, Issue 1-7, pp. 259-274, 2006. [038]
- /VAL 99/ Vallejo, B.; Muñoz, R.; Izquierdo, A.; Luque de Castro, M.D.: Cement for stabilisation of industrial residues containing heavy metals. - J. Environ. Monit., 1999, 1, 563-568. [154]
- /WHI 97/ White, T.J.; Kyle, J.H.; Eston, G.F.: Compositions and Methods for Waste Treatment. - United States Patent No. 5,649,894, Jul. 22, 1997. [157]
- /WIE 09/ Wienberg, R.: Technische Möglichkeiten der Stabilisierung und Verfestigung - pro und contra. - [www.r-wienberg.de/ppt/WienbergImmobil.ppt](http://www.r-wienberg.de/ppt/WienbergImmobil.ppt) (09.09.2009). [089]
- /WIE 89/ Wienberg, R.; Förstner, U.: Immobilisierung organischer Schadstoffe aus deponien mit Braunkohlenstäuben und Bitumen - Eine Übersicht. - Abfallwirtschafts-Journal, Vol. 1, Nr. 10, S. 67-75, 1989. [071]
- /WOL 03/ Wolkersdorfer, C.; Tamme, S.; Hasche, A.: Natural attenuation of iron rich mine water by a surface brook. - 8<sup>th</sup> International Mine Water Association Congress, Johannesburg, South Africa, 19-22 October, pp. 433-439, 2003. [036]

- /ZAU 04/ Zauyah, S.; Juliana, B.; Noorhafizah, R.; Fauziah, C.I.; Rosenani, A.B.: Concentration and Speciation of Heavy Metals in Some Cultivated and Uncultivated Ultisols and Inceptisols in Peninsular Malaysia. - SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference, 5-9 December 2004, University of Sydney, Australia. [122]
- /ZEH 05/ Zehl, K.: Schwermetalle in Sedimenten und Böden unter besonderer Berücksichtigung der Mobilität und deren Beeinflussung durch Sauerstoff. - Dissertation Universität Jena, 113 S., Jena, 2005. <http://www.db-thueringen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5050/Zehl.pdf> (26.3.2009) [064]
- /ZIE 00/ Ziegler, F.: Heavy Metal Binding in Cement-Based Waste Materials: An Investigation of the Mechanism of Zinc Sorption to Calcium Silicate Hydrate. - Dissertation ETH Zürich, No. 13569, 115 S., Zürich, 2000. [158]
- /ZOM 03/ Van Zomeren, A. et al.: Long-term prediction of release from a stabilised waste monofill and identification of controlling factors. - 9<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, session W7, October 9, 2003. [044]

### 9.3 EPA-Berichte zum Thema 'Immobilisation'

- /BAT 92/ Bates, E.R.; Dean, P.; Klich, E.: Chemical Stabilization of Mixed Organic and Metal Compounds. EPA SITE Program Demonstration of the Silicate Technology Corporation Process. - EPA/600/J-92/403, 1992.
- /BAU 88/ LaBauve, J.M.; Kotuby-Amacher, J.; Gambrell, R.P.: Effect of Soil Properties and a Synthetic Municipal Landfill Leachate on the Retention of Cd, Ni, Pb, and Zn in Soil and Sediment Materials. - EPA/600/J-88/027, 1988.
- /BIS 91/ Bishop, P.L.: Contaminant Leaching from Solidified-Stabilized Wastes, Overview. - EPA/600/A-94/078, 1991.
- /CLA 00/ Clark, P.: SITE technology capsule : Pintail Systems Inc's aqueous biocyanide process. - EPA/540/R-00/501A, 2000.



- /COZ 87/ Cozzarelli, I.M.; Herman, J.S.; Parnell, R.A.: Mobilization of Aluminum in a Natural Soil System: Effects of Hydrologic Pathways. - EPA/600/J-87/379, 1987.
- /EPA 97/ Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response: Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils. - 68-W5-0055 ; EPA-542-R-97-004, 1997.
- /KOT 88/ Kotuby-Amacher, J.; Gambrell, R.P.: Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils. - EPA/600/2-88/036; EPA-R-811575, 1988.
- /LEE 87/ Lee, M.D.; Wilson, J.T.; Ward, C.H.: In Situ Restoration Techniques for Aquifers Contaminated with Hazardous Wastes. - EPA/600/J-87-032, 1987.
- /MAQ 94a/ Ma, Q.Y.; Logan, T.J.; Traina, S.J.; Ryan, J.A.: Effects of NO<sub>3</sub>(-), Cl(-), F(-), SO<sub>4</sub>(2-), and CO<sub>3</sub>(2-) on Pb(2+) Immobilization by Hydroxyapatite. - EPA/600/J-94/230, 1994.
- /MAQ 94b/ Ma, Q.Y.; Traina, S.J.; Logan, T.J.; Ryan, J.A.: Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxyapatite . - EPA-R-816843-01-0; EPA/600/J-94/421, 1994.
- /MAR 94/ Morency, J.R.; Srinivasachar, S.; Lemieux, P.M.; Ryan, J.V.; Meckes, M.C.: Control of Trace Metal Species in Combustion Systems. - EPA-68-DO-0141; EPA/600/A-94/162, 1994.
- /PUL 96/ Puls, R.W.; Paul, C.J.; Powell, R.M.: In situ Immobilization and Detoxification of Chromate-Contaminated Ground Water Using Zero-Valent Iron: Field Experiments at the USCG Support Center, Elizabeth City, North Carolina. - EPA/600/A-96/036, 1996.
- /SAI 04/ Science Applications International Corp. et al: Stabilization of Mercury in Waste Material from the Sulfur Bank Mercury Mine. Innovative Technology Evaluation Report. - EPA-68-C5-0036 ;EPA-58-COO-179; EPA/540/R-04/502, 2004.
- /SAN 87/ Sanning, D.E.; Lewis, R.F.: Technologies for In-situ Treatment of Hazardous Wastes. - EPA/600/D-87/014, 1987.

/SAW 89/ Sawyer, S.; Stinson, M.K.: In-situ stabilization/solidification of PCB-contaminated soil. - EPA/600/D-89/119; EPA-68-03-3255, 1989.

/SIM 88/ Sims, R.C.; Doucette, W.J.; McLean, J.E.; Grenney, W.J.; Dupont, R.R.: Treatment potential for 56 EPA listed hazardous chemicals in soil. - EPA 600/6-88-001; EPA-R-810979, 1988.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Szenarium eines möglichen Lösungsdurchflusses durch eine UTD, schematische Darstellung.....	7
Abb. 2:	Entwicklung der Eh-Werte bei aerober und anaerober Versuchsdurchführung...	21
Abb. 3:	Eluatanalysen des Abfalls CA508 (Flugasche SAV) .....	22
Abb. 4	ICP-MS Gerät „X-Series 2“ der Firma Thermo Fisher Scientific.....	34
Abb. 5	Laser Ablations System „New Wave UP 213 Deep-UV YAG“ der Firma New Wave Research .....	34
Abb. 6	Glove-Box der Firma Ganuk .....	35
Abb. 7	Glove-Box der Firma PlasLabs .....	35
Abb. 8	Hydraulische Presse der Firma Herzog .....	36
Abb. 9	Presswerkzeuge aus Edelstahl.....	36
Abb. 10	Presstablette für die LA-ICP-MS-Analyse (Durchmesser 17 mm) am Beispiel einer Standardprobe. Die Reinigung der Presswerkzeuge mit verdünnter Orthophosphorsäure im Ultraschallbad führte zur Anlösung der Oberfläche. Daher wurden die Gerätschaften herkömmlich mit milden Tensiden gereinigt....	37
Abb. 11	Überkopfschüttler in der Glove-Box.....	40
Abb. 12	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit VG-Wasser .....	48
Abb. 13	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit GW2-Wasser .....	49
Abb. 14	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit IP9-Lösung.....	51

Abb. 15	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit VG-Wasser .....	52
Abb. 16	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit GW2-Wasser .....	53
Abb. 17	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit IP9-Lösung.....	54
Abb. 18	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit VG-Wasser, Korngröße <63 µm .....	56
Abb. 19	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit VG-Wasser, Korngröße 63-500 µm .....	56
Abb. 20	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit GW2-Wasser, Korngröße <63 µm .....	57
Abb. 21	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit GW2-Wasser, Korngröße 63-500 µm .....	58
Abb. 22	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit IP9-Lösung, Korngröße <63 µm.....	60
Abb. 23	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit IP9-Lösung, Korngröße 63-500 µm .....	60
Abb. 24	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit VG-Wasser, Korngröße <63 µm .....	61
Abb. 25	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit VG-Wasser, Korngröße 63-500 µm .....	62
Abb. 26	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit GW2-Wasser, Korngröße <63 µm .....	63

Abb. 27	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit GW2-Wasser, Korngröße 63-500 µm .....	64
Abb. 28	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit IP9-Lösung, Korngröße <63 µm.....	66
Abb. 29	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit IP9-Lösung, Korngröße 63-500 µm .....	66
Abb. 30	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit IP9-Lösung, Korngröße <63 µm.....	67
Abb. 31	Elementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit IP9-Lösung, Korngröße 63-500 µm .....	68
Abb. 32	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit VG-Wasser.....	69
Abb. 33	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit GW2-Wasser.....	70
Abb. 34	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 1 mit IP9-Lösung.....	71
Abb. 35	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit VG-Wasser.....	72
Abb. 36	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit GW2-Wasser.....	72
Abb. 37	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Standard 2 mit IP9-Lösung.....	73
Abb. 38	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit VG-Wasser .....	74

Abb. 39	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit GW2-Wasser .....	75
Abb. 40	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 520 mit IP9-Lösung .....	76
Abb. 41	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit VG-Wasser .....	77
Abb. 42	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit GW2-Wasser .....	78
Abb. 43	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 527 mit IP9-Lösung .....	79
Abb. 44	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit VG-Wasser .....	80
Abb. 45	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit GW2-Wasser .....	81
Abb. 46	Hauptelementgehalte der Lösungen aus den Batchversuchen: Elution von Abfallprobe CA 400 mit IP9-Lösung .....	82
Abb. 47	Eh-Werte der Lösungen aus den Batchversuchen .....	84
Abb. 48	pH-Werte der Lösungen aus den Batchversuchen .....	84
Abb. 49	Scan der Originalabfallprobe CA 520 unter dem LA-ICP-MS .....	89
Abb. 50	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse durch Unterdrückung der Phasen Simonkollelit, Polyhalit, Willemit, $KCl \cdot 2PbCl_2$ , $3KCl \cdot 3PbCl_2 \cdot H_2O$ , Laurionit, Blixit, Alamosit und elementspezifische s/f-Werte; Abfall CA528 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/) .....	92

Abb. 51	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse - Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleleit, Willemit, $K_2ZnCl_4$ , $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ , ZnO, $Zn(OH)_2$ , Namuwit; Abfall CA539 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/)	92
Abb. 52	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse; Abfall CA606 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/)	93
Abb. 53	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche; Abfall CA608 mit IP21-Lösung (aus: /HER 09/)	93
Abb. 54	Reduzierung der eluierbaren Schwermetallgehalte durch pH-Werterhöhung (Zugabe von NaOH) (aus: /HER 09/)	95
Abb. 55	Abhängigkeit der Schwermetallgehalte der Eluate vom Mischungsverhältnis CA528/CA400 (aus: /HER 09/)	96





## Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Umschlüsselung UTD-relevanter Abfallarten (LAGA90 - EAK97 - AVV02).....	9
Tab. 2	Für das Übersichts-Screening ausgewählte Abfallarten.....	18
Tab. 3	Versuchsmatrix für das Übersichtsscreening .....	19
Tab. 4	Zusammenstellung der für die Standards verwendeten Chemikalien .....	39
Tab. 5	Konzentrationen redoxsensitiver Elemente sowie Träger- und Bindemittel der Standards 1 und 2 (aus Einwaage berechnet) .....	39
Tab. 6	Versuchsmatrix für die Durchführung der Batchversuche an den 6 ausgewählten Abfällen und der zwei synthetischen Abfälle .....	41
Tab. 7	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Basislösungen .....	42
Tab. 8	Anzahl der Konzentrationsverhältnisse [anaerob/aerob] im Eluat, die unter 0,75 und über 1,75 liegen sowie deren Gesamtsumme je Abfall .....	44
Tab. 9	Anzahl der Konzentrationsverhältnisse [anaerob/aerob] im Eluat, die unter 0,50 und über 2,00 liegen sowie deren Gesamtsumme je Abfall .....	45
Tab. 10	Übersicht über die für das Detailuntersuchungsprogramm ausgewählten Abfälle ..	47
Tab. 11	Zusammenfassung der zertifizierten Elementgehalte der NIST-Glasstandards.....	86
Tab. 12	Laser Parameter für die Kalibrationsmessungen .....	86
Tab. 13	Werte der Kalibrationsmessung am Standard NIST 610 (Messdatum: 15.05.08)..	87
Tab. 14	Messung des NIST-Standards 612 (Messdatum: 15.05.08).....	88
Tab. 15	Messung des NIST 614 (Messdatum: 15.05.08) .....	88
Tab. 16	Laserparameter für die Messung von Abfallproben.....	89

Tab. 17	Im Rahmen des Vorhabens ESTER /HER 09/ untersuchte Abfälle und deren Bezug zum vorliegenden Vorhaben.....	91
---------	---	----

## **Anhang: Messvorschrift LA-ICP-MS**

### **Wechsel von Nasschemie auf Laser-Ablation am ICP-MS**

Als wesentlich für einen möglichst störungsfreien Betrieb der Laser-Ablation am ICP-MS hat sich der Austausch des Samplers sowie das Umstecken des Plastikschlauches für die Argon-Zufuhr erwiesen. Ohne diese Maßnahmen kann es zu einer Kontamination des gesamten Messsystems und Verfälschung der Messergebnisse kommen. Diese Auswirkungen betreffen sowohl den „normalen“ ICP-MS Betrieb als auch den mit Laser-Ablation.

### **Eingesetzte Geräte**

Laser-Ablation: New Wave UP213 deep-UV YAG Laser Ablation System, Firma New Wave Research

ICP-MS: X-Series 2 ICP-MS, Firma Thermo Fisher Scientific

### **Programme/Software**

Laser-Ablation: „MEO“ Laser Ablation System, Firma New Wave Research

ICP-MS: „Thermo PlasmaLab“, Firma Thermo Fisher Scientific

Beide Programme (Laser-Ablation und ICP-MS) müssen über die Menüfolge „Start“ und „Programme“ geöffnet werden, nicht über einen Button am Desktop oder in der unteren Bildschirmleiste, sonst läuft die Messung nicht ab.

Nachdem der Computer hochgefahren ist, wird der Laser angeschaltet und das Programm „PlasmaLab“ für das ICP-MS gestartet. Das Programm für das Laser-Ablation System wird erst nach dem Öffnen des ICP-MS Programms gestartet, damit das Laser-Ablation System vom ICP-MS System erkannt wird.

### **Fokussierung**

Die Fokussierung des Lasers auf die Probenoberfläche erfolgt am Bildschirm zunächst manuell. Durch das Einschalten des Autofokus kann geprüft werden, ob die manuelle Fokussierung beibehalten wird. Wenn sich die Schärfe am Bildschirm durch das Einschalten des Autofokus verstellt, muss nachfokussiert werden, bis die Fokussierung auch mit Autofokus beibehalten wird. Ansonsten verstellt sich die Schärfe bei der Messung, wenn sich der Autofo-

kus durch die Programmautomatik automatisch einschaltet. Bleibt die Probe scharf, verstellt sich der Fokus beim Messen nur wenig bis gar nicht. Durch den Autofokus wird die Schärfe während der Messung nachgestellt.

### **Messvorgang allgemein**

Im *ICP-MS Programm* müssen unter „Instruments“ und „Configuration“ die entsprechenden Einstellungen für die Laser-Ablation gesetzt werden.

Die Eingabe des Messablaufs erfolgt über das ICP-MS Programm. Zunächst werden die Analyten festgelegt und eine „Sample-List“ erstellt. Dabei sollte auch determiniert werden, ob die Messung eines Standards („Standard“) oder einer Probe („Unknown“) erfolgt. Ebenso wird die Messzeit für jeden Standard bzw. jede Probe festgelegt (z. B. 120 s) sowie die Verweildauer („Dwell Time“) für die einzelnen Analyten (z. B. 10 ms).

Anschließend erfolgt das Festlegen des Zeitfensters, welches für alle Proben gleich gesetzt werden sollte und abhängig von der Anzahl der Analyten (Dwell Time) sowie der Messzeit ist. Das Zeitfenster sollte die Zeit abdecken, in welcher der Laser soviel Material liefert, dass ein messbares Signal entsteht und dieses über eine ausreichende Zeit stabil bleibt. Das Anlegen des Zeitfensters erfolgt, indem zunächst der Name der Probe in die entsprechende Spalte eingegeben wird. Anschließend wird in die Zeiteinheitsfelder zunächst 0 bis 0 eingegeben und mit Return bestätigt. Wenn per Mausklick die entsprechende Zeile wieder markiert ist, kann das Zeitfenster im Ansichtsbereich nach Bedarf aufgezogen und definiert werden.

Über das *Laser-Ablation System Programm* werden mittels Monitor das Messmuster (Scan) festgelegt und die nachfolgend aufgeführten Laserparameter definiert.

#### *Laserparameter:*

- Passes (Anzahl der Durchgänge, die der Scan mit dem Laser abgefahren wird),
- Scan Speed (in  $\mu\text{m/s}$ ),
- Scan (Raster, Point, Line, etc.),
- Repetition Rate (in Hz),
- Durchmesser des Laserstrahls (Spot Size in  $\mu\text{m}$ ) und
- Energie (Output, in %).

Der Scan / die Scans müssen innerhalb von zwei gesetzten Referenzpunkten (Reference Points) liegen, sonst erkennt der Laser den Scan nicht und fährt ihn nicht vollständig ab.

Unter dem Feld, in dem alle eingetragenen Scans und Reference Points aufgelistet sind, öffnet sich durch Klicken auf den Button „Properties“ ein Fenster, in welches die Laserparameter ebenfalls eingegeben werden müssen. Mit Hilfe von zwei weiteren Buttons können die Daten entweder an den Laser (Topleiste) übertragen (

- Button „Apply Settings to Laser“

oder vom Laser (Topleiste) übernommen werden

- Button „Assume Settings from Laser“.

Die Einstellungen, die bei der Messung durchgeführt werden, sind die Eingaben im Fenster „Properties“.

In einem weiteren Fenster „Run Scans“ kann ausgewählt werden, ob alle Scans oder nur die markierten Scans abgefahren werden sollen. Auch kann die Zeit eines „Laser Warm Up“ und eines „Washout“ angegeben werden.

Das Laser-Ablation System wird über das ICP-MS-Programm gesteuert. Der Start der Messung erfolgt, nachdem das Plasma gezündet („Operate State“) wurde, und zwar über die „Q-Switch-Funktion“. Es öffnet sich ein Fenster, in dem der Name des Experiments (= Dateiname), das Datum der Anlage des Experiments (= Dateianlage) und die Anzahl der Proben bzw. Messdurchläufe angegeben ist. Über dieses Fenster wird die Messung gestartet.

Nach dem Starten der Messung laufen folgende Funktionen ab:

- 1.) Im Laser-Ablation Programm schaltet sich der Gasstrom vom „Bypass“-Modus auf den „Purge“-Modus um (die Probenkammer wird gespült).
- 2.) Das Fenster „Run Scans“ öffnet sich automatisch.
- 3.) Es erfolgt das „Laser Warm Up“ von 60 s (bzw. je nach Eingabe) und die „Uptake Time“ von 10 s. Während der „Uptake Time“ fährt der Laser schon den Scan ab und die Messung beginnt. Für die Dauer des Laserbeschuss gilt die im ICP-MS angegebene Messzeit.
- 4.) Über den „MS“-Button (in der Fußleiste) wird das Fenster „Thermo PlasmaLap Service“ geöffnet. Über dieses Fenster wird der gesamte Messablauf (Standards und Proben) so, wie er in der „Sample List“ festgelegt wurde, angezeigt und gesteuert. Ebenso werden eine „Uptake“ und „Washout Time“ angezeigt (wenn diese im ICP-MS-Programm eingetragen wurde). Über entsprechende Buttons in diesem Fenster kann

der Ablauf der Messung gestoppt, abgebrochen und unterbrochen (= Pause) werden, so dass die Probenkammer des Lasers geöffnet und das Medium (Standard oder Probe) gewechselt werden kann.

- 5.) Noch während die Messung des Standards bzw. der Probe erfolgt, muss auf den Button „Pause“ geklickt werden. Der Ablauf der Messung pausiert, wenn die Messzeit (wird angezeigt) abgelaufen ist. Dann kann die Probenkammer geöffnet und das Medium getauscht werden.
- 6.) Wenn die Messung pausiert (nach Washout von 10 s) muss das Fenster „Run Scan“ manuell geschlossen und der Gasstrom auf „Bypass“ gestellt werden. Bleibt die Einstellung auf „Online“ oder „Purge“, geht beim Öffnen der Probenkammer das Plasma aus.
- 7.) Es folgt der Probenwechsel und die Fokussierung (manuell und per Autofokus). Auch können für das neue Medium, wenn nötig, neue Lasereinstellungen (über das Fenster „Properties“ und „Apply Settings to Laser“) vorgenommen werden. Erst wenn alle Einstellungen vorgenommen wurden, sollte die Messung mit dem Button „Messung starten“ im Fenster „Thermo PlasmaLap Service wieder gestartet werden.

### **Messung von Kalibrationsstandards**

Standards: NIST 614: niedrig dotiert; NIST 612: mittel dotiert; NIST 610: hoch dotiert

Es sollten NIST 614, NIST 612 und NIST 610 Standards verwendet und diese im ICP-MS Programm als „Standardmessung“ charakterisiert werden. Für eine Kalibration müssen mindestens zwei der angegebenen Standards verwendet werden. Als geeignet hat sich erwiesen, einen der beiden niedriger dotierten Standards (NIST 614 oder NIST 612) sowie den NIST 610 einzusetzen. Gegebenenfalls können auch alle drei Standards verwendet werden. Einer der Standards (NIST 612 oder NIST 610) muss ein zweites Mal in die „Sample List“ eingeben und als Probe charakterisiert werden. So ist ein Vergleich zwischen Kalibriermessung und Probenmessung möglich.

Bei der Neueröffnung eines Kalibrationsexperiments müssen die Gehalte der Standards der Elemente, die bei der Kalibration gemessen werden sollen, vor der Messung in das ICP-MS Programm eingegeben werden.

Einstellungen einer erfolgreichen Kalibration:

- Dateiname ICP-MS: Kalib\_Cathrin\_Mai08\_4
- Dateiname LA: Kali\_NIST
- Parameter LA: Continuous Shot, Raster Scan, Rep. Rate 20 Hz, Spot Size 25 - 30  $\mu\text{m}$ , Output 90%

Aus diesen Einstellungen resultierten folgende Energiewerte:

- Sample [mJ] > 0,14
- Fluence [J/cm<sup>2</sup>] = 20,00 bis 21,00

Alle drei Standards lieferten messbare Signale und für alle gemessenen Elemente wurde eine gute Kalibrationskurve angezeigt. Die Messzeit dauerte 3 Minuten, jedoch haben sich 1,5 bis 2 Minuten als ausreichend erwiesen.

### **Messung zur Optimierung der Laserparameter für unterschiedliche Proben**

Ein Tuning erfolgt über ICP-MS Programm: „Technician“ und „Real-Time Display“. Ein oder mehrere Elemente, die in der Probe enthalten sind, werden markiert und ihnen Farben zugeordnet. Im Laser-Ablation Programm werden „Scan“ definiert und Lasereinstellungen vorgenommen. Der Laser wird über das Fenster „Run Scan“ gestartet. Im Sichtfenster des Real-Time Displays sind die Signale der markierten Elemente sichtbar. Über verschiedene Einstellungen (z. B. Output) werden dann die Lasereinstellungen optimiert.

Eine weitere Möglichkeit besteht in folgender Vorgehensweise:

- Verwendung eines Standard (NIST 612 oder NIST 610) und einer Probe.
- Eingabe nur weniger Analyten (z. B. Pb, Cu, Ni).
- Durchführung mehrere Messungen.
- Schrittweises Verändern der Parameter mit jeder Messung im Laser Programm, insbesondere der Energie (Output, bis sich aus dem Background-Signal ein Messsignal ergibt. Solange die Energie erhöhen, bis das Messsignal nicht mehr stärker wird, sondern stagniert bzw. wieder sinkt.

- Die Energie-Einstellung, die zum stärksten Messsignal geführt hat, stellt die beste Einstellung für die entsprechende Probe dar.

### **Messung von Proben**

Zunächst wird eine Kalibriermessung durchgeführt. Danach werden die Messpunkte und Messparameter im Laserprogramm für Probe festgelegt. Eventuell können auch zwei bis drei Punkte für einen Standard festgelegt und diese unter den gleichen Einstellungen gemessen werden wie anschließend die Probe.



**Datenanhang: Dateien auf beigefügter CD**