

TEXTE

113/2017

# Arsen in Abfällen



TEXTE 113/2017

## **Arsen in Abfällen**

von

Dr. Hartmut Ulf Wiedemann<sup>1</sup>

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

---

<sup>1</sup> Dr. Hartmut Ulf Wiedemann war bis zu seiner Pensionierung wissenschaftlicher Mitarbeiter des Umweltbundesamtes im Fachgebiet Sonderabfallentsorgung

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
info@umweltbundesamt.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Dr. Hartmut Ulf Wiedemann  
Am Hegewinkel 8  
14169 Berlin

**Abschlussdatum:**

Mai 2017

**Redaktion:**

Fachgebiet III 1.5 Kommunale Abfallwirtschaft, Gefährliche Abfälle, Anlaufstelle  
Basler Übereinkommen  
Dr. Joachim Wuttke

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, Dezember 2017

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei dem Autor.

## Kurzbeschreibung

Im Ergebnis einer Literaturrecherche zum Thema Arsen in Abfällen werden verstreut veröffentlichte Daten zusammengestellt und kommentiert. Die Studie gibt einen Überblick über Konzentrationen und Streubreiten von Arsen in industriellen Massenabfällen aus der Erzaufbereitung und -verhüttung, aus der Kohleaufbereitung und -verfeuerung, aus der Wasseraufbereitung und aus der Abfallverbrennung. Die jeweilige Herkunft und Zusammensetzung dieser Industrieabfälle, ihr Mengenanfall und ihre Entsorgungswege werden in die Darstellung einbezogen, um ihre Bedeutung in der Abfallwirtschaft aufzuzeigen. Das Mobilitätsverhalten von Arsen in Abfallablagerungen sowie mögliche Emissionspfade in das Umfeld unter gegebenen chemischen Verhältnissen in Abfallablagerungen und im betroffenen Grundwasser werden an Hand von Fallbeispielen dargestellt. Nebenher wird die Geochemie des Arsens in der Umwelt erläutert, soweit erforderlich, um die Beobachtungen und Versuchsergebnisse einzuordnen.

## Abstract

As result of a literature survey on the subject of arsenic in wastes scattered data are compiled and annotated. The study gives a general overview on concentrations and ranges of arsenic contents in industrial mass wastes from ore dressing, roasting and hydrometallurgical processing, coal upgrading and combustion, water conditioning, and waste incineration. Included in this presentation are the respective source and composition of those industrial wastes, their quantities and ways of reutilization or disposal to show their significance in waste management. Elucidated are the mobility of arsenic in waste dumps as well as possible paths of emission into their surroundings under given chemical conditions within waste deposits and in affected groundwater by means of case examples. Along with it the geochemistry of arsenic in the environment is explained to the extent appropriate to comprehend the observations and experimental results.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	3
Tabellenverzeichnis .....	4
Zusammenfassung.....	5
1 Einleitung .....	11
2 Geochemie.....	14
3 Herkunft und Verteilung.....	19
3.1 Bergbaurückstände.....	21
3.2 Metallhüttenrückstände .....	24
3.3 Kalkarsenschlamm .....	28
3.4 Skoroditschlamm .....	30
3.5 Jarositschlamm .....	32
3.6 Kiesabbrand .....	33
3.7 Steinkohlenberge.....	38
3.8 Kohleflugasche .....	41
3.9 Kesselasche .....	60
3.10 REA-Gips.....	61
3.11 Müll und Abfallverbrennungsrückstände .....	62
3.12 Klärschlamm und Klärschlammasche .....	71
3.13 Altholz und Holzasche.....	73
3.14 Kontaminierter Boden .....	74
3.15 Wasserwerksschlamm .....	75
3.16 Andere Abfälle und technogene Substrate .....	78
3.17 Vergrabener Kampfstoff .....	85
3.18 Altablagerungen.....	86
3.19 Sickerwasser .....	94
4 Quellenverzeichnis.....	98

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Arsengehalte in Massenabfällen .....	6
Tabelle 2:	Eluatkriterien der Deponieverordnung für ausgewählte Stoffe [mg/l] .....	12
Tabelle 3:	Arsengehalte von Flugaschen und Feuerraumaschen (mg/l).....	46
Tabelle 4:	Arsengehalte in den Rückstandsproben (mg/kg) und Arsenkonzentrationen in den Eluaten.....	49
Tabelle 5:	Arsenkonzentrationen in der Flugasche – Probe KS FAges 5 .....	49
Tabelle 6:	Eluatkonzentrationen und Zuordnungswerte der Deponieverordnung (in mg/l) .....	51
Tabelle 7:	Entnahmestellen von Wasserproben mit erhöhten Arsengehalten (>0,1 mg/l) .....	69
Tabelle 8:	Arsengehalte von Abfallmaterialien .....	80
Tabelle 9:	Orientierungswerte für Nutzungsmöglichkeiten von Böden.....	81
Tabelle 10:	Antimongehalten in Abfällen.....	84

## Zusammenfassung

Die vorliegende Literaturstudie zum Thema Arsen in Abfällen gibt einen Überblick über Konzentrationen und Streubreiten von Arsen in industriellen Massenabfällen aus der Erzaufbereitung und -verhüttung, aus der Kohleaufbereitung und -verfeuerung, aus der Wasseraufbereitung und aus der Abfallverbrennung. Um ihre Bedeutung in der Abfallwirtschaft aufzuzeigen, wird die jeweilige Herkunft und Zusammensetzung dieser Industrieabfälle, ihr Mengenanfall und ihre Entsorgungswege in die Darstellung einbezogen, da die angesprochenen Abfälle bislang nicht etwa wegen hoher Arsengehalte auffällig geworden sind, sondern eben wegen ihrer kontinuierlich großen Anfallmengen zum Problem werden. Das Mengenaufkommen hat auch zur Folge, dass Elemente wie Arsen, selbst wenn sie in den Abfällen nur als Nebenbestandteil oder lediglich in Spurenkonzentrationen (unter 100 mg/kg) vorkommen, sich dennoch zu nicht unbedenklichen Quantitäten aufsummieren. Bezogen auf Arsen hat es bisher noch keinen Versuch gegeben, die Stoffströme dieses bekanntermaßen toxisch wirkenden Halbmetalls in der Abfallwirtschaft in den Blick zu bekommen.

Einige Aspekte mögen historisch wirken, sind es aber keineswegs, weil nach dem Gesetz der Erhaltung der Materie nichts verloren geht und alles, was je an Arsen durch bergbauliche Tätigkeiten und durch Wassergewinnung zu Tage gefördert worden ist und auch früher schon in Abfällen angefallen und vermeintlich 'entsorgt' worden ist, dennoch irgendwo liegt und mit der Umwelt in Beziehung steht, als Abfallablagerung oder als Baumaterial. Denn das sind die wesentlichen Entsorgungswege, welche die hier angesprochenen Abfallarten gehen.

Arsen kommt primär in Metallsulfiden vor, insbesondere in den Allerweltsmineralen Schwefelkies (Pyrit, Markasit) und Arsenkies, im Folgenden einfach als 'Pyrite' bezeichnet. Pyrite sind der Ursprung praktisch allen Arsens in der Umwelt, wie wir sie verstehen, in die Arsen auf natürliche Weise gelangt, nämlich durch Gesteinsverwitterung und Mineralzersetzung, vermittelt durch Quellwässer (geogen), seit der industriellen Revolution aber noch zusätzlich und in gesteigerten Mengen durch den Bergbau auf Metallerze, Kohlen und Erdöl (anthropogen). Pyrite sind unter sauerstofffreien (anoxischen) Bedingungen chemisch stabil, zuerst eingeschlossen in Gesteinen unter Tage oder auch als Mineralneubildungen in Sedimenten von stagnierenden Gewässern oder in staunassen Böden.

Gelänge es, pyrihaltige Abfälle an der Erdoberfläche so abzulagern, dass sie permanent unter Wasserbedeckung liegen bleiben und auch nicht von der Seite von sauerstoffhaltigem Grundwasser angeströmt und durchströmt werden, käme es in der Ablagerung nicht zur Pyritverwitterung. Doch solche Bedingungen sind an und auf der Erdoberfläche nicht langfristig aufrecht zu erhalten.

Will man das chemische Verhalten von Arsen in der Umwelt nachvollziehen, muss man das chemische Verhalten von Eisen und Mangan stets im Auge behalten. Das beginnt gleich bei der Pyritverwitterung. Unter Einwirkung von sauerstoffhaltigem Wasser (Niederschlagswasser, oberflächennahes Grundwasser) werden Pyrite vollständig in gelöste Bestandteile zersetzt. Dabei wird Eisen in zweiwertiger Form und Arsen in dreiwertiger Form als arsenige Säure in Lösung gebracht. Da die oxidative Auflösung von Pyrit eine sauerstoffzehrende Reaktion ist, verarmt das Wasser an gelöstem Sauerstoff, und es stellen sich hypoxische Bedingungen ein, unter denen Fe(II) und As(III) in gelöster Form stabil sind und mit dem Wasser transportiert werden können.

Metallsulfide (sog. Kiese) sind als wichtigste primäre Quelle von Arsen in industriellen Massenabfällen erkannt, allen voran Schwefelkies (Pyrit), der als akzessorisches Mineral in vielen Gesteinen und mineralischen Rohstoffen vorkommt. Bei thermischen Prozessen wie Erzröstung, Kohlefeuerung und Abfallverbrennung wird Arsen ob seiner Flüchtigkeit freigesetzt und reichert sich in produktionsspezifischen Rückständen an, insbesondere in Stäuben aus der Abgasreinigung sowie in Aschen und Schlacken. Auch bei nassmetallurgischen Prozessen wird Arsen ausgeschleust und in entsprechenden Industrieschlammern angereichert.

Schließlich kann Arsen, eher selten, als Spurenstoff naturbedingt (geogen) in Grundwässern vorkommen, welche zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, infolgedessen auch als Kontaminant in Wasserwerksschlämmen.

In der Fachliteratur verstreut finden sich die in Tabelle 1 genannten Angaben zu Arsengehalten in Massenabfällen.

Tabelle 1: Arsengehalte in Massenabfällen

Abfall	Arsengehalt in mg/kg
Haldenberge (Steinkohle)	3 - 21
gebrannte Berge	5 - 74
Bergbaurückstände (NE-Erze)	31 - 3650
Hochofenschlacke (Eisen)	bis 30
Stahlwerksschlacken	bis 41
Hüttensand	bis 3
Rötschlacken (Kupferhütten)	10 - 1070
Filterstäube (Kupferhütten)	10.400 - 79.200
Anodenschlamm (Kupferhütte)	5000 - 50.000
Schachtofenschlacke (Bleihütte)	1000 - 7000
Zinkoxidschlacke	12 - 188
Wälzofenschlacke (Blei/Zinkhütte)	50 - 340
Eisenarsenschlamm (Kupferhütte)	127.000
Kalkarsenschlamm (Zinkhütte)	120.000
Jarositschlamm (Zinkhütte)	1500 - 2500
Kiesabbrand (Pyrit)	170 - 460
Abgasstaub (Pyrit)	2300
Schmelzkammergranulat (Steinkohle)	bis 19
Kohleflugaschen (weltweit)	bis 6300
Kohleflugaschen (Deutschland)	10 - 500
Kesselasche (Steinkohle)	bis 33
REA-Gips	bis 5
Müll (entschrottet)	12
MVA-Rostasche (Schlacke)	bis 1040
MVA-Feinschlacke	59
MVA-Kesselasche	23 - 41
MVA-Filterstaub	bis 2840
SAV-Schlacke	4,8 - 5,6
SAV-Filterstaub	bis 274
Klärschlamm (Trockensubstanz)	4 - 30
Klärschlammmasche	4,2 - 124
Altholz	4,1

Abfall	Arsengehalt in mg/kg
Frischholzasche	bis 35
Gebrauchtholzasche	bis 60
Bauschutt/Haustrümmer	bis 59
Strahlmittelrückstände	bis 1470
Shredderrückstand (Automobile)	20 - 25
Bildröhren-Konusglas	420
Härtereisalz	50
Eisensulfatabfall	bis 720
Wasserwerksschlämme	bis 2000
Deponiesickerwässer (mg/l)	bis 17

Es ist evident, dass die höchsten Arsengehalte in Rückständen aus NE-Metallhütten vorkommen. Wegen der durch gesetzliche Einschränkungen minimierten Verwendung von Arsen in Produkten fallen derartige Rückstände als Zwangsabfälle zur Beseitigung an. Jarositschlamm fällt nur in einem dt. Hüttenbetrieb an und wird dort in abgedichteten Absetzbecken gestapelt, was dem Grundwasserschutz Genüge tut, doch keine Form der Endlagerung sein kann.

Grundsätzlich gilt, dass in thermischen Prozessen wie Erzzröstung, Kohlefeuerung und Abfallverbrennung Arsen auf Grund seiner Flüchtigkeit bei hohen Temperaturen in den Abgasstäuben und Flugaschen stärker angereichert wird als in Schlacken und Rostaschen. Grundsätzlich gilt auch, wenn man eine Abgasstaub- oder Flugascheprobe als solche nimmt, dass Arsen in der feineren Fraktion stärker angereichert ist als in der gröberen, weil in einem Pulver die spezifische Oberfläche mit abnehmender Korngröße allgemein zunimmt und damit die für die Arsenadsorption verfügbare Oberfläche der Partikel.

Zu den Arsengehalten in Flugaschen aus Kohlekraftwerken sei angemerkt, dass die von Page *et al.* (1979) angegebene Bandbreite von 2,3-6300 mg/kg riesig ist, in Flugaschen aus dt. Kraftwerken die Grenze von 500 mg/kg sicherlich nicht überschritten wird und dabei die höheren Gehalte in Flugaschen aus Schmelzkammerfeuerungen erreicht werden.

Zur unerwartet breiten Spanne der Arsengehalte von Rostasche (Rohasche, Schlacke) aus Müllverbrennungsanlagen (MVA) sei angemerkt, dass es sich bei dem Extremwert von 1040 mg/kg um eine Abfallanalyse handelt, die Meuser (1996) einer Diplomarbeit von Meier (1993) entnommen und wiedergegeben hat, während andere Analysenwerte in der gesichteten Literatur nur zwischen 3 und 38 mg/kg liegen. Zu den Filterstäuben aus MVA sei angemerkt, dass die von der IAWG (1997) angegebene Bandbreite der Arsengehalte von 37-320 mg/kg und die von der ATV (1998) angegebene Bandbreite von 10-100 mg/kg von Einzelanalysen anderer Autoren übertroffen werden, wobei die von Brassler *et al.* (1995) angegebenen Werte von über 2800 mg/kg aus dem Rahmen fallen. Auch die von der ATV (1998) angegebene Spanne der Arsengehalte in Filterstäuben aus Sonderabfallverbrennungsanlagen (SAV) von 0-50 mg/kg wird von Einzelanalysen anderer Autoren übertroffen.

Arsengehalte in Flugaschen aus Kohlekraftwerken und Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen liegen zumeist geringfügig bis deutlich über den Arsengehalten von Gesteinen (z.B. Tonschiefer) und Böden. Arsengehalte von Klärschlammaschen (Durchschnittsgehalt 17,5 mg/kg) überschreiten nicht den Arsengehalt von normalen Böden.

Veröffentlichte Analysenwerte von Arsen in Altholzaschen sind sicherlich nicht repräsentativ für Aschen von Hölzern, die mit arsenhaltigen Holzschutzmitteln imprägniert waren.

Da praktisch alle festen Abfälle gewisse Arsengehalte aufweisen und Arsen unter hypoxischen Bedingungen mobilisierbar ist, wie sie sich in Abfallablagerungen rasch einstellen können, sind Abfallablagerungen denkbare Quellen von Arsen. Von einigen Autoren sind Zweifel an der Eignung des Schnelltests DEV S4 zur Ermittlung des Auslagerverhaltens speziell von Arsen in Abfällen im Sinne einer Sickerwasserprognose angemeldet worden, weil der S4-Test keine hypoxischen Bedingungen abbildet, unter denen Arsen bevorzugt mobilisiert wird, auch nicht den Einfluss von Hydrogencarbonat in Abfallablagerungen und Böden, und gar nicht berücksichtigt, dass Arsen langsam aber stetig mobilisiert wird, was in einem 24 Std.-Test im Labor ebenfalls nicht realisierbar ist. Günstiger wären Säulenelutionen, die länger laufen, sowie Freiland-Lysimeterversuche, um Ablagerungsbedingungen zu simulieren. Solche Versuche im Technikumsmaßstab sind allerdings aufwändig und kostspielig und liefern erst nach vielen Jahren brauchbare Ergebnisse, haben aber immer wieder wertvolle Einsichten in das Ablagerungsverhalten von Abfällen gegeben.

Besonders instruktiv sind Untersuchungen von Sickerwässern, welche direkt aus Abfallablagerungen heraustreten, vorzugsweise von solchen Ablagerungsplätzen, die mit einer Sohlabdichtung und Drainagevorrichtung ausgestattet sind. So hat sich beispielsweise herausgestellt, dass abgelagerte Müllverbrennungsrückstände auch über längere Zeitspannen kaum Arsen in das Sickerwasser abgeben.

Abfallablagerungen an der Erdoberfläche sind reaktive Systeme, weil die allermeisten Abfallbestandteile nicht in chemischem Gleichgewicht mit den Verhältnissen stehen, denen sie bei ihrer Ablagerung an der Erdoberfläche im Kontakt mit den Atmosphären oder dem Boden- und Grundwasser ausgesetzt werden, wobei Niederschlagswässer und die von ihnen gespeisten Grundwässer sowie ihr Sauerstoffgehalt einerseits und ihr Kohlendioxidgehalt andererseits als Reaktionspartner die wichtigste Rolle spielen. Dabei handelt es sich um ganz natürliche Verwitterungsprozesse, die langsam ablaufen. Es finden Auflösungs- und Ausfällungsvorgänge statt, Mineralneubildungen oft unter Wasseraufnahme (Hydratation), Oxidations- und Reduktionsvorgänge, Verkalkung (Carbonatisation) und Entkalkung (Decarbonisation), lauter chemische Vorgänge, die in der Abfallablagerung nacheinander oder nebeneinanderher ablaufen und alle ein chemisches Gleichgewicht anstreben, bei dem im Endeffekt nur wenige stabile Mineralphasen übrig bleiben werden, eine Frage der Zeit, die beliebig zur Verfügung steht, sind doch alle Abfallablagerungen als endgültige Tatbestände konzipiert. Bei diesen Geschehnissen spielt Arsen eine Vagabundenrolle. Vor allem wird Adsorptions/Desorptionsvorgängen eine große Bedeutung beigemessen, die aber wenig verlässlich sind. Sie sollen Arsen auf seinen Wegen aufhalten (retardieren) und seine Konzentration im aquatischen Milieu niedrig halten. Doch Arsen ist immer für eine Überraschung gut. Es ist ein schleichendes Gift, auch unter Umweltbedingungen.

Im Kontakt mit sauerstoffhaltigen Wässern werden etwa in Bergbaurückständen enthaltene Metallsulfide oxidiert. Andererseits werden etwa in Ablagerungen von organischen Abfällen wie Hausmüll und Klärschlamm ihre abbaubaren organischen Bestandteile oxidiert. Derlei Oxidationsvorgänge in Abfallablagerungen zehren am Sauerstoffgehalt der Wässer, sodass sich rasch sauerstoffverarmte (hypoxische) Bedingungen einstellen. Unter hypoxischen Bedingungen werden Mangan und Eisen sowie auch Arsen mobilisiert und mit dem Sickerwasser nach unten transportiert, wo sie ggf. lokales Grundwasser erreichen und verunreinigen können, wenn ein Ablagerungsplatz nicht mit einer Basisabdichtung und Sickerwasserdrainage ausgestattet ist.

Das chemische Verhalten von Mangan und Eisen in Abfallablagerungen und im Grundwasser spielt bei der Mobilisierung und Immobilisierung von Arsen eine entscheidende Rolle. Manganoxid vermag das toxischere und mobilere dreiwertige Arsen in fünfwertiges zu oxidieren. Doch bei der oxidativen Auflösung von Eisensulfid wie bei der reduktiven Auflösung von Eisenhydroxid wird häufig darin enthaltenes Arsen freigesetzt. Andererseits erweisen sich Eisenhydroxide als wirkungsvolle Sorbenzien zur Adsorption und Mitfällung von gelöstem Arsen in oxischen Gewässern, ebenso wie Eisensulfid in anoxischen Gewässern Arsen aus dem Verkehr zu ziehen vermag. Zufälligerweise liegt der Redox-Übergang von As(III) zu As(V) und umgekehrt im selben Eh-Bereich wie der Übergang von Fe(II) zu

Fe(III) bzw. umgekehrt, sodass Mobilisierungs- und Immobilisierungsvorgänge dieser beiden Elemente häufig gekoppelt auftreten. In von Natur aus hypoxischen Grundwässern können alle drei Elemente Mangan, Eisen und Arsen, einzeln oder gemeinsam, als geogene Kontaminanten auftreten. Werden solche Grundwässer zusätzlich aus anthropogenen Quellen mit Arsen kontaminiert, gibt es außer der Verdünnung und Verteilung im Grundwasserleiter keinen erkennbaren Mechanismus zur Elimination von Arsen aus dem Grundwasser i.S. einer 'Selbstreinigung'.

Im Gegenteil sind reduzierend wirkende Sickerwässer aus Abfallablagerungen sogar in der Lage, im Untergrund geogen vorhandenes Arsen zu mobilisieren. Um Arsen im Grundwasser in Lösung zu halten, bedarf es wenig: Schwach reduzierende Bedingungen bei circumneutralem pH-Wert und ggf. erhöhtem Hydrogencarbonatgehalt, dies sind häufig anzutreffende Grundwasserverhältnisse. Ob Arsen als fünfwertiges oder als dreiwertiges oder in beiden Oxidationsstufen nebeneinander auftritt und in welchen Proportionen, das hängt von verschiedenen Unwägbarkeiten ab, weil in alle Redoxreaktionen in einem Grundwasserleiter Bakterien eingeschaltet sind, die chemische Ungleichgewichte nutzen, um Lebensenergie daraus zu gewinnen. Grundwasserleiter wie auch Abfallablagerungen sind dicht besiedelte Ökosysteme.

In Abfallablagerungen können sich hypoxische Bedingungen einstellen, wenn Sauerstoff, sei es durch Abbau von organischer Substanz oder zur Oxidation von Sulfiden, aufgezehrt wird, andererseits Luft-sauerstoff durch infiltrierendes Niederschlagswasser wieder nachgeliefert wird und sich so ein instabiles Gleichgewicht einstellt, in dem durch Verschiebung der Fronten die Redoxpaare des Eisens, Mangans, Schwefels und Arsens im Wechselspiel jedes ihre eigenen aber ineinander verschränkten Rollen spielen. Infolgedessen können im Sickerwasser von Abfallablagerungen Fe(II) und Fe(III) ebenso wie As(III) und As(V) in gelöster Form in wechselnden Proportionen koexistieren.

In belüfteten (oxischen) Oberflächengewässern liegt Arsen in aller Regel in fünfwertiger Form vor und ist durch adsorptive Mitfällung an ausflockenden Eisenhydroxiden (Ockerbildungen) eliminierbar, ein Vorgang, der auch bei der industriellen Rohwasserenteisung, Abwasserreinigung und bei der Dekontamination von arsenkontaminiertem Grundwasser zu beobachten ist. Dabei fallen neuerlich arsenhaltige Schlämme an, die beseitigt werden müssen. Letzten Endes erweist sich Eisenhydroxid als das unter Oberflächenbedingungen einzige langzeitstabile Verwitterungsmineral in Abfallablagerungen, welches geeignet ist, Arsen wirkungsvoll zu immobilisieren, allerdings wiederum nur solange, wie das Eisenhydroxid keinen reduzierenden (hypoxischen) Bedingungen ausgesetzt wird, etwa durch Staunässe oder Wassereinstau in einer Abfallablagerung.

Obendrein ist zu beachten, dass Ockerbildungen in Fließgewässern durch mechanische Erosion verfrachtet werden können. Auch das wäre dann nur ein Unauffälligwerden durch Verteilung und Verdünnung in Gewässern mit der Möglichkeit einer neuerlichen Remobilisierung von Arsen aus aquatischen Sedimenten durch hypoxische Bedingungen in Stillwasserbereichen.

Andere hier angesprochene chemische Verbindungen, welche in Abfällen als arsenspeichernde Minerale auftreten, wie Skorodit, Jarosit oder Schwertmannit, kommen in der Natur nur unter ungewöhnlichen chemischen Rahmenbedingungen als intermediäre Verwitterungsprodukte vor. Langfristig gesehen sind sie nicht dauerhaft stabil, sondern werden unter normalen Umweltbedingungen hydrolytisch gespalten und in Eisenhydroxid umgewandelt.

In Abfallablagerungen, welche abbaubare organische Materialien wie Hausmüll und Klärschlamm enthalten, sind zwei weitere Eisenminerale als intermediäre Neubildungen erkannt worden, Eisencarbonat und Eisensulfid. Ersteres ist unter hypoxisch-carbonatischen Bedingungen stabil, letzteres nur unter anoxisch-sulfidischen. In der Spätphase der Entwicklung solcher Abfallablagerungen, wenn die darin herrschenden anaeroben Verhältnisse neuerlich durch aerobe abgelöst werden, werden auch diese beiden Minerale oxidiert und das Eisen als Eisenhydroxid ausgefällt. Etwaig darin gespeichertes Arsen kann an dem Eisenhydroxid adsorbiert oder mitgefällt werden.

Letzten Endes sind von den hier relevanten Eisenmineralen nur Eisenhydroxid ( $\text{FeOOH}$ ) und Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) verwitterungsbeständig. Hämatit kommt in Rückständen aus thermischen Prozessen als akzessorisches Mineral vor, z.B. in Flugaschen. Obwohl in Laborversuchen bewiesen worden ist, dass Hämatit ein geeignetes Sorbenz für gelöstes Arsen wäre, vermag Hämatit in Abfallablagerungen (Beispiel: Kiesabbrand) die Mobilisierung von Arsen nicht zu verhindern. Nur wenn Arsen im Hämatit chemisch gebunden ist (Beispiel: Klärschlammmasche), kann es der Mobilisierung entgehen. Allerdings gilt für beide, Eisenhydroxid und Hämatit, dass sie reduktiv aufgelöst werden können, falls eine Abfallablagerung unter reduzierende Bedingungen gerät, etwa durch Wassereinstau. Dadurch würde darin gespeichertes Arsen wieder in Lösung gebracht werden.

Das 'Speichermineral' Ettringit, das als intermediäre Mineralneubildung in Kohleflugaschen eine bedeutsame Rolle spielt, ist nur unter alkalischen Bedingungen stabil und fällt im Verlauf der Verwitterung der Carbonatisierung anheim.

Von Kapitel zu Kapitel fortschreitend wird hier an Hand von Fallbeispielen, Untersuchungen und Berechnungen das Verhalten von Arsen in Abfallablagerungen und davon beeinflussten Grund- und Oberflächenwässern enthüllt. In Abfallablagerungen ablaufende chemische Reaktionen und Umsetzungen werden beschrieben, welche zur Immobilisierung von Arsen oder zu seiner Mobilisierung und Freisetzung aus Abfallablagerungen führen können. Wegen seiner vergleichsweise hohen Toxizität und Grundwassergängigkeit ist das Kontaminationspotential von Arsen besonders hoch. Als Kontaminant von Grundwasser unter Abfallablagerungen hat sich Arsen als Problemstoff ersten Ranges herausgestellt.

## 1 Einleitung

Arsen gehört zu den 'Großen Vier', welche als besonders toxisch wirkende Elemente notorisch bekannt sind: Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber [1: S. IX].

Blei, Cadmium und Quecksilber sind Schwermetalle, Arsen ist ein Halbmetall (Metalloid). Gemeinsames Merkmal ist, dass sie 'Schwefelsucher' sind und im Organismus lebenswichtige Enzyme blockieren. Auf diese Weise können sie vielfältige Organschäden hervorrufen und zu sowohl akuten wie chronischen Vergiftungen führen.

Geochemisch gesehen, entspricht die obige alphabetische Reihenfolge zufällig der Grundwassergängigkeit dieser Elemente: Arsen hat die größte Grundwassergängigkeit, Quecksilber die geringste, die beiden anderen Schwermetalle liegen etwa dazwischen. Das hängt einfach damit zusammen, dass die drei Schwermetalle in Lösung Kationen bilden, welche in natürlichen Böden und Gesteinen sorbierbar sind, während Arsen in Lösung lediglich Anionen oder ungeladene Spezies bildet, die durch Sorption schlechter zurückzuhalten sind, am besten noch an Eisenhydroxid. Obendrein ist Arsen in reduzierend wirkendem Grundwassermilieu leichter zu mobilisieren, ein Umstand, dem auch bei der Entsorgung von arsenhaltigen Abfällen Rechnung getragen werden muss.

Das seit alters her bekannte Gift Arsenik (Arsentrioxid  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) kommt als natürliches Mineral Arsenolith vor, und zwar als Verwitterungsprodukt von Arsenerzen. In Industrieprozessen kann es in Abgasentstaubungsabfällen von Metallhütten und auch von Kohlekraftwerken vorkommen. Arsentrioxid ist ein wasserlösliches starkes Gift. Es löst sich unter Bildung von arseniger Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ). Die Wasserlöslichkeit wird mit 18.100 mg/l bei 20°C angegeben [2: S. 357].

Die Abwassertechnische Vereinigung (ATV) hat in ihrem Handbuch Klärschlamm (1996) Grenzkonzentrationen für die wichtigsten auf den Faulprozess toxisch wirkenden gewerblichen Abwasserinhaltsstoffe angegeben, darunter auch für Arsen. Bereits bei einer Arsenatkonzentration von 4 mg/l im Abwasser beginnt der Rückgang der Gasausbeute und damit die Störung der Schlammfäulung [3: S. 101].

Arsen als toxikologisch relevantes Element hat als Bestandteil in Abfällen nie die Aufmerksamkeit bekommen wie die Schwermetalle und andere toxisch wirkende Komponenten. Das hängt auch damit zusammen, dass Schwermetalle in Abfällen häufig in höheren Konzentrationen vorkommen als Arsen und zudem den Schwermetallen ein wirtschaftliches Potenzial zugebilligt wird, was die Frage nach ihrer Rückgewinnung aus Abfällen aufwirft, eine Frage, die sich bei Arsen wirklich nicht stellt. Vielmehr tritt Arsen als unliebsamer Begleitstoff in Abfällen auf und kann deren Verwertbarkeit stören oder unmöglich erscheinen lassen. Der Gedankengang geht also eher in die andere Richtung: Arsen gehört aus dem Wirtschaftskreislauf ausgeschleust, Arsen gehört beseitigt. Wenn es sich bei arsenhaltigen Abfällen um Abfälle zur Beseitigung handelt, wird ihr Arsengehalt eine eher nebensächliche Rolle spielen.

So sind in der Deponieverordnung von 2009 (BGBl. I S. 900) im Anhang 3 Zuordnungskriterien für oberirdische Deponien der Klassen 0, I, II oder III angegeben, jedoch keine Grenzwerte für den Arsengehalt von Abfällen gesetzt, ebenso wenig wie für die Gehalte an Blei, Cadmium und Quecksilber oder anderen Schwermetallen und Metalloiden. Gehalte solcher Elemente in Abfällen zur Beseitigung spielen demnach prinzipiell keine Rolle bei ihrer Zuordnung zu den doch ganz unterschiedlich ausgestatteten Deponien der vier Deponieklassen: DK0 steht für die Inertabfalldeponie, DKIII aber für die Sonderabfalldeponie. Das bedeutet, dass der Gehalt an Arsen, welches in Abfällen als Spuren- oder Nebenelement vorkommt, als solcher noch kein Kriterium darstellt, um einen Abfall von der Ablagerung auf einer oberirdischen Deponie jedweder Kategorie auszuschließen und auf die Untertagedeponie zu verweisen.

Allerdings sind im Anhang 3 der Deponieverordnung von 2009 in Tabelle 2 Eluatkriterien als Zuordnungskriterien für die Deponieklassen 0 bis III festgesetzt, die eine Möglichkeit bieten sollen, Abfälle

zur Beseitigung je nach ihrem Auslaugverhalten differenziert der einen oder anderen Deponieklasse zuzuordnen oder, bei Überschreiten der Zuordnungswerte der Deponieklasse III, der Untertagedeponie (DK IV) zuzuweisen.

Unter Auslaugung versteht man die Auswaschung (Elution) von Stoffen mittels einer wässrigen Lösung, die als Elutionsmittel bezeichnet wird. In der Deponieverordnung von 2009 ist nach wie vor das Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung DIN 38 414 Teil 4 (DEV S4) vorgeschrieben, als EU-Norm jetzt DIN EN 12457 T4. Dabei handelt es sich um ein Laboruntersuchungsverfahren, welches seit langem schon standardmäßig auch auf Abfälle angewandt wird mit dem Ziel, eine Prognose der Sickerwasserzusammensetzung unter Ablagerungsbedingungen an der Erdoberfläche unter dem Einfluss von Niederschlagswasser zu ermöglichen. Dieser Standard-Elutionsversuch ist ein Schnelltest, der theoretisch den schlimmstmöglichen Fall (*worst case*) einer Freisetzung von Stoffen aus abzulagernden Abfällen erkennen lassen soll, obwohl er in Wirklichkeit nur die Stoffe in Lösung bringt, welche unter den Bedingungen des Laborversuchs in Wasser gelöst werden, und das sind naturgemäß die leichtlöslichen Stoffe.

Der DEV S4-Test schreibt vor, die zu untersuchende Abfallprobe mit destilliertem Wasser bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10:1 24 Std. lang zu schütteln und danach die Lösung abzufiltrieren und zu analysieren. Die so gewonnene Lösung wird als Eluat bezeichnet. Auf die gelösten Inhaltsstoffe dieses Eluats beziehen sich die Eluatkriterien der Deponieverordnung von 2009. Für jeden dort in Tabelle 2 aufgeführten Stoff sind spezifische Eluatkriterien angegeben und nach Deponieklassen gestaffelt, am strengsten für die Inertabfalldeponie (DK 0), etwas großzügiger für die Sonderabfalldeponie (DK III). Beispielhaft seien in der Tabelle 2 die Eluatkriterien für die Elemente Arsen, Molybdän und Selen genannt, die im folgenden Text eine Rolle spielen (DepV 2009, S. 926).

Tabelle 2: Eluatkriterien der Deponieverordnung für ausgewählte Stoffe [mg/l]

	DK0	DKI	DKII	DKIII
pH-Wert	5,5-13	5,5-13	5,5-13	4-13
Arsen	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 2,5
Molybdän	≤ 0,05	≤ 0,3	≤ 1,0	≤ 3,0
Selen	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,05	≤ 0,7

Der Umstand, dass der Tabelle 2 im Anhang 3 der Deponieverordnung Klauseln angehängt sind, welche besagen, dass im Einzelfall mit Zustimmung der zuständigen Behörde Abfälle und sog. Deponieersatzbaustoffe auch bei Überschreitung einzelner Zuordnungswerte abgelagert oder eingesetzt werden dürfen und bei Überschreitung der Messwert maximal das Dreifache des jeweiligen Zuordnungswertes betragen darf, dieser Umstand weist darauf hin, dass auch diese Zuordnungswerte (Eluatkriterien) nicht unbedingt als verbindlich anzusehen sind; die Zuordnungswerte sind nicht als Grenzwerte anzusehen.

Das sieht im Bereich der Grundwasseranalyse und -überwachung schon anders aus, wo Arsen seit langem weltweit höchste Aufmerksamkeit erhält. Der von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) ursprünglich empfohlene Richtwert für Arsen im Trinkwasser von 0,05 mg/l wurde 2004 auf 0,01 mg/l gesenkt [4]. Dieser Richtwert von 0,01 mg/l gilt in Deutschland schon seit 1996 als Grenzwert für Arsen in der Trinkwasserverordnung [5].

Die daran angelehnte Geringfügigkeitsschwelle (GFS) für anthropogene Grundwasserkontaminationen durch Arsen wurde von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) jüngst von 0,01 mg/l auf 0,0026 mg/l herabgesetzt, auf Grund der von den zuständigen Länderbehörden seit 2004 zusammengestellten Grundwasseruntersuchungen und dem daraus errechneten sog. Basiswert als flächengewichtetes Mittel der 90-Perzentilwerte von fünfzehn hydrogeologischen Bezugsräumen [6].

Die GFS dient der bundeseinheitlichen Bewertung von Grundwasserbeeinträchtigungen, welche bereits eingetreten sind oder die es zu verhindern gilt, zuvorderst bei Altlasten (Altablagerungen, Altstandorten). Die GFS gilt als Maßstab, bis zu welcher Stoffkonzentration eine anthropogene, räumlich begrenzte Änderung der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers als geringfügig einzustufen ist und ab welcher Konzentration ein Grundwasserschaden i. S. § 48 (2) Wasserhaushaltsgesetz vorliegt [7].

Im folgenden Text werden die Arsengehalte in Gesteins-, Boden-, Abfall- und Wasserproben durchgehend in mg/kg bzw. mg/l angegeben, um sie unmittelbar vergleichbar zu machen. Diese Art der Maßangabe von Messwerten entspricht im Übrigen auch der in englischsprachiger Literatur gebräuchlichen Maßangabe ppm (*parts per million*), die bei Spurenbestandteilen üblich ist. Tatsächlich kommt Arsen in den meisten Materialien nur als Spurenbestandteil (unter 100 mg/kg) vor. Lediglich in Erzen bzw. Abbau- und Hüttenrückständen sowie in Abfällen sind mitunter Arsengehalte im Nebenbestandteilbereich (über 100 mg/kg) zu erwarten.

Die Frage, wann ein Abfall allein schon auf Grund seines Arsengehalts als gefährlicher Abfall einzustufen ist, kann formal beantwortet werden: ab einem Arsengehalt von 1000 mg/kg, begründet durch abfallrechtliche in Verbindung mit chemikalienrechtlichen Vorschriften für Abfälle, welche Stoffe enthalten, die als sehr giftig, als krebserzeugend und als umweltgefährlich eingestuft sind, gleich drei Abfalleigenschaften, die auf arsenhaltige Abfälle zutreffen [203].

Der interessierte Leser sei noch darauf hingewiesen, dass die hier zitierten, auf Arsen ausgewerteten Literaturquellen selbstverständlich auch Angaben über weitere Abfall- und Wasserinhaltsstoffe enthalten, nicht zuletzt über Schwermetallgehalte. Derlei Daten sind in den vorliegenden Text nur nach Gutdünken aufgenommen worden, wenn ein bedeutsamer Zusammenhang mit dem Arsengehalt auszumachen war, etwa Eisen- und Mangangehalte im arsenkontaminiertem Grundwasser, weil im Wasser gelöstes Eisen und Mangan einen klaren Hinweis auf den Redoxzustand des Wassers gibt, welcher dann auch das Verhalten von Arsen im betroffenen Grundwasserkörper bestimmt.

Dennoch ist es selbstverständlich so, dass Abfall-, Boden- oder Wasserproben niemals allein nach einem Einzelparameter wie hier Arsen betrachtet werden, sondern zumeist die oft höheren Gehalte an Schwermetallen und anderen Stoffen im Vordergrund der Betrachtung und Beurteilung stehen. Dies ist zugegebenermaßen das Manko einer solchen einseitig auf Arsen ausgerichteten Darstellung, die dennoch einen Vorteil hat, dass man sich rasch einen Überblick verschaffen kann, welches überhaupt die Datenlage zu Arsen in Abfällen ist. Die ist eher schütter, jedoch ausreichend, um sich ein Bild zu machen.

Hier also wird die Spur des Arsens von der Wiege bis zur Bahre verfolgt und womöglich noch darüber hinaus. Die Spur beginnt beim Bergbau, wo Arsen als Begleitelement und Verunreinigung mit den Rohstoffen wie Erzen und Kohlen aus dem Untergrund zu Tage gefördert wird. Diese Spur setzt sich durch alle Abfälle der Rohstoffaufbereitung, Be- und Verarbeitung oder Verfeuerung fort. Sie lässt sich auch in die Abfälle des Konsums und in die Rückstände der Verbrennung von Müll und Gewerbeabfällen verfolgen. Und sie lässt sich sogar noch in den Emissionen aus Abfallablagerungen von Industrierückständen und Siedlungsabfällen finden, wenngleich immer schwächer. Denn Arsen ist, nicht nur für lebende Organismen, sondern auch geochemisch gesehen, ein schleichendes Gift, das normalerweise nur in Spurenkonzentrationen auftritt, weil es durch eine ganze Reihe von in der Umwelt wirksamen Mechanismen unter Kontrolle gehalten wird. Das funktioniert ganz gut, solange ein System nicht überlastet wird.

Das Thema wird an Hand von veröffentlichten Fallstudien und gezielten Untersuchungen abgehandelt, welche exemplarisch und daher verallgemeinerbar und lehrreich zugleich sind.

## 2 Geochemie

Die Geochemie des Arsens ist vertrackt, weil Arsen in mehreren Oxidationsstufen auftreten kann (+V, +III, 0, -III) und weil in den verschiedenen Umweltmedien (Böden, Oberflächenwasser, Sediment, Grundwasser) geeignete Bedingungen vorliegen, unter denen Arsen in der einen oder anderen Oxidationsstufe stabil ist. Das ermöglicht diesem Element vielfältige Erscheinungsformen, Reaktionen und Verbindungen. Darin ähnelt es in gewisser Weise dem Schwefel, mit dem es zahlreiche Verbindungen einzugehen vermag und den es in seinen chemischen Verbindungen auch ersetzen (substituieren) kann, sodass Arsen in vielen Schwefelverbindungen als Spuren- oder Nebenbestandteil vorkommen kann. Diese Wandlungsfähigkeit des Arsens, seine Kunst sich zu verwandeln und zu verstecken, macht sein Mobilitätsverhalten unter verschiedenen Umweltbedingungen schwer vorhersehbar.

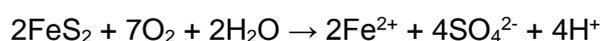
Im positiv geladenen Zuständen (+V und +III) geht Arsen nicht in Kationenform in Lösung sondern bildet Oxoanionen. Repräsentativ für die fünfwertige Oxidationsstufe As(V) ist die Arsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) und ihre Salze (Arsenate). Repräsentativ für die dreiwertige Oxidationsstufe As(III) ist die arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) sowie ihr Anhydrid, das Arsentrioxid (Arsenik  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), ein seit alters her bekanntes Gift. Auch in seinen Sulfiden Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) und Realgar (AsS) tritt Arsen in der Oxidationsstufe As(III) auf.

Die Oxidationsstufe 0 wird durch das elementare Arsen ( $\text{As}^\circ$ ) repräsentiert, das als nicht giftig gilt. Repräsentativ für die Oxidationsstufe As(-III) ist der Arsenwasserstoff (Arsin  $\text{H}_3\text{As}$ ), ein giftiges Gas. In den davon abgeleiteten Metallarseniden liegt Arsen allerdings nur z. T. in negativ dreiwertiger Form vor, da zusätzliche Arsenatome ( $\text{As}^\circ$ ) koordinativ in das Kristallgitter aufgenommen werden, infolgedessen dem Arsen keine eindeutige Valenz zugeschrieben werden kann (minus drei- bis nullwertig). Stöchiometrisch gesehen wäre Arsen im Eisenarsenid (Arsenikalkies, Löllingit  $\text{FeAs}_2$ ) minus einwertig. Die Stöchiometrie dieses Minerals entspricht der des Schwefelkieses (Pyrit  $\text{FeS}_2$ ), welcher beträchtliche Quantitäten an Arsen enthalten kann, das im Kristallgitter Schwefel substituiert. Das gleiche gilt für Arsenkies (Arsenopyrit  $\text{FeAsS}$ ), dessen Formel man auch als Doppelsalz ( $\text{FeS}_2 \bullet \text{FeAs}_2$ ) schreiben kann. Arsenkies ist das häufigste Arsenmineral und eigentliche Arsenerz.

Bei der Oxidation von Mineralen wie Pyrit und Arsenkies, sei es thermisch oder bei der Verwitterung, ist beachtenswert, dass alle drei Bestandteile in reduzierter Form vorliegen, Eisen als Fe(II), Schwefel als S(-II bis 0) und Arsen als As(-III bis 0) und alle drei oxidiert werden müssen.

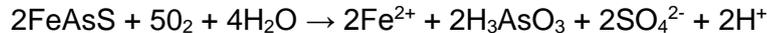
Arsen ist Hauptbestandteil in über zweihundert Mineralen, von denen etwa sechzig Prozent Arsenate, zwanzig Prozent Sulfide sind. Es wird in vielerart Minerallagerstätten angetroffen, speziell in solchen mit Sulfidmineralisierung. In geringen Konzentrationen oder Spuren kommt es in praktisch allen Sulfiden und einer Vielfalt von sekundären Oxidationsprodukten vor, insbesondere in Sulfaten, Phosphaten und Vanadaten. Infolgedessen und aufgrund seiner Mobilität bietet sich Arsen als Wegweiser bei geochemischen Prospektionen auf Erzlagerstätten an. Der wichtigste Träger von Arsen in Gesteinen - magmatischen, metamorphen wie sedimentären - ist Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), dessen Arsengehalt 6000 mg/kg erreichen kann. Unter den Sedimentgesteinen enthalten tonige Gesteine und Schiefer am meisten Arsen, speziell in pyritischen Fraktionen und in Phosphorit. Eisenoxide haben häufig hohe Arsengehalte, die stellenweise 2000 mg/kg oder mehr erreichen [8].

Wenn man sich mit der Geochemie des Arsens befasst, kommt man nicht umhin, die Geochemie des Eisens einzubeziehen. Das beginnt gleich bei der Pyritverwitterung. Unter Einwirkung von sauerstoffhaltigem Wasser (Niederschlagswasser, oberflächennahes Grundwasser) löst sich Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) oxidativ in seine Bestandteile auf:

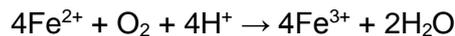


Eisen geht als Fe(II) in Lösung, Schwefel als Sulfat, und es werden Wasserstoffionen (Protonen H<sup>+</sup>) frei: das Wasser wird sauer. Gleichgültig, wie hoch der pH-Wert des Wassers zu Beginn der Reaktion ist, strebt er sauren Werten zu [9].

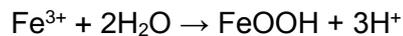
Handelt es sich um arsenhaltigen Pyrit oder um Arsenopyrit (FeAsS), verläuft die Reaktion analog, und es geht zusätzlich undissoziierte arsenige Säure (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) in Lösung, als As(III):



Wird eine Ablagerung eines pyritartigen Abfalls laufend von sauerstoffhaltigem Niederschlagswasser durchsickert und es herrschen oxische Bedingungen in der Ablagerung, dann kann gelöstes Fe(II) zu Fe(III) oxidiert werden:



Vorausgesetzt der pH-Wert liegt über 3, kann Eisenoxidhydroxid (Goethit FeOOH) ausfallen:



Diese Reaktion setzt wiederum Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>) frei und hält den pH-Wert niedrig. Unter vorherrschend schwefelsauren Bedingungen können stattdessen auch komplexe Eisen(III)sulfat-Verbindungen ausfallen, wie Schwertmannit (Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4.5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.7</sub>•nH<sub>2</sub>O, n≈18) oder Jarosit (KFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Derartige Eisenmineralneubildungen spielen in Hinblick auf Arsen eine bedeutende Rolle, weil sich Arsen an solche frisch gefällten, feinkristallinen Niederschläge binden kann, vorausgesetzt, As(III) wird dabei gleichfalls zu As(V) oxidiert. Denn als Arsenat (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ist es nicht nur sorptionsfähiger, sondern kann sogar als Substitut für Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ins Kristallgitter eingebaut werden. Jedoch, wenn der pH-Wert über 6 steigt, dann werden solche Eisensulfate hydrolytisch in ihre Bestandteile aufgespalten, Eisen fällt als Oxidhydroxid aus, Sulfat geht wieder in Lösung und auch Wasserstoffionen werden wieder frei und drücken den pH-Wert des Wassers. Derweil muss sich Arsenat, das ebenfalls entbunden wird, neuerlich an das ausfallende Eisenhydroxid binden; darauf läuft es letztendlich hinaus.

Wie sich zeigt, assoziiert sich Arsen sowohl im anoxischen (sulfidischen) Milieu als auch im oxischen (oxidischen) Milieu vorzugsweise mit Eisen und mit Schwefel und teilt deren geochemisches Schicksal bei allen Oxidations/Reduktions- sowie Lösungs/Fällungsvorgängen.

Jedoch, zwischen diesen beiden chemischen Milieus, dem oxischen und dem anoxischen, gibt es einen Bereich, der als sauerstoffverarmt bezeichnet wird oder auch als depoxidisch (engl. *oxygen depleted*) oder hypoxisch (weniger als 2 mg O<sub>2</sub>/l) oder suboxisch (weniger als 0,2 mg O<sub>2</sub>/l), wohingegen der Geologische Dienst der Vereinigten Staaten (USGS) den anoxischen Bereich bereits bei 0,5 mg O<sub>2</sub>/l als Obergrenze beginnen lässt. In diesem Bereich stellen sich schwach reduzierende Bedingungen ein, die zwar noch nicht zur Sulfatreduktion ausreichen, doch schon zur Reduktion von Fe(III) zu Fe(II), von Mn(IV/III) zu Mn(II) und von As(V) zu As(III), welche alle drei durch diese Reduktionen in Lösung gebracht werden können. Bei circumneutralem pH-Wert liegt dieser hypoxische Bereich etwa zwischen Eh +400 und +100 mV, wo noch keine anaeroben sulfatreduzierenden Bakterien aktiv werden, die erst so zwischen Eh +100 und -200 mV SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zu HS<sup>-</sup> reduzieren, um Sauerstoff zur Oxidation von organischer Substanz zu gewinnen, wobei gelöstes Fe(II) als Eisenmonosulfid (FeS) ausgefällt wird und As(III) mitgefällt und ebenfalls der Lösung entzogen werden kann.

Nach Hölting & Coldewey (2013) ist in Grundwassersystemen eine Abfolge von Redox-Reaktionen in Abhängigkeit vom Redox-Potential festzustellen [10: S.173]:

oxidiertes Milieu	>400 mV
Nitratreduktion	+600 bis +300 mV
Manganreduktion	+500 bis +200 mV
Sulfatreduktion	+100 bis -200 mV

## Methanbildung

-150 bis -280 mV

Der hypoxische Bereich ist zwar Domäne der aeroben Eisenbakterien, die aus der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) Energie zur Reduktion von CO<sub>2</sub> zu ziehen vermögen, doch setzt das die gleichzeitige Verfügbarkeit von gelöstem Fe(II) und von freiem Sauerstoff (O<sub>2</sub>) voraus, sodass sich deren Aktivität auf einen eher engen und verschieblichen Grenzbereich konzentrieren muss. Wo dann Fe(III) als Hydroxid ausfällt, kann gelöstes Arsen an diesem Niederschlag adsorbiert und demobilisiert werden. Dabei kommt dem Arsen zugute, dass frisch gefällte Niederschläge sowohl von Eisenoxidhydroxid (FeOOH) im oxischen Milieu wie auch von Eisensulfid (FeS) im anoxischen Milieu wasserreiche, voluminöse und außerordentlich feinkristalline bis röntgenamorphe Materialien darstellen, welche die Adsorption von Arsen begünstigen. Doch wo solche Materialien nicht vorliegen, können As(III) und As(V) in Lösung mobil bleiben und transportiert werden.

Abhängig von den Redox-Verhältnissen und mikrobiellen Aktivitäten kommt Arsen in Böden, Oberflächengewässern und im Grundwasser sowohl in fünfwertiger Form (Arsenat) als auch in dreiwertiger Form (Arsenit) vor. Eine Vorhersage der Verteilung von As(V) bzw. As(III) in Gewässern scheint nicht möglich zu sein, wiewohl unter aeroben Bedingungen As(V) vorherrschen wird und unter anaeroben Bedingungen As(III) dominieren wird. Das dreiwertige Arsen ist mobiler als das fünfwertige, welches sich leichter durch Sorption aus der Lösung entfernen lässt. Das wird damit erklärt, dass As(V) in natürlichen Gewässern in Anionenform vorkommt (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> bzw. HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), während As(III) vorwiegend als nicht dissoziierte arsenige Säure (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) vorliegt, d.h. in elektroneutraler Form [11, 12].

Offenbar wird Arsenat auch leichter auf Oberflächen von Hydroxid- und Caronatmineralen niederschlagen, weil die Arsensäure (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>), verglichen mit der arsenigen Säure (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>), die stärkere Säure ist, beinahe so stark wie die Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), mit der sie chemische Ähnlichkeiten aufweist, auch in ihren Verbindungen. So kann der Säureangriff auf Carbonate und Hydroxide durch eine einfache Neutralisationsreaktion zur Ausfällung entsprechender Salze führen. Die abnehmende Acidität der Oxide vom Phosphor zum Bismut (P > As > Sb > Bi) und von der Fünf- zur Dreiwertigkeit tragen zum geochemischen Charakter dieser Elemente bei [13].

Das Schicksal von Arsen ist eng mit dem geochemischen Verhalten von Eisen und Mangan verknüpft. In Böden wird die Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit von Arsen hauptsächlich durch Sorption an Oxiden und Hydroxiden des Eisens und Aluminiums (sog. Sesquioxide) sowie an Tonmineralen und humosen Bodenbestandteilen eingeschränkt. Die Arsenmobilität ist umgekehrt proportional zum Eisen- und Aluminiumgehalt des Bodens [14: S. 174].

An bedeutsamsten scheint dabei die Fixierung an Eisenoxiden zu sein, die sich als spezifische Adsorption (Chemisorption) darstellt. Für die Fixierung von Arsenat an Eisenhydroxid (Fe(OH)<sub>3</sub>) wurde vorgeschlagen und für die Fixierung von Arsenat an Goethit (α-FeOOH) konnte in Laborexperimenten gezeigt werden, dass es sich um einen Vorgang der Oberflächenkomplexierung handelt, bei dem Arsenat (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>) durch Ligandenaustausch an die Stelle von Hydroxyl (OH<sup>-</sup>) tritt [15,16].

Asenit (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>) wird durch ähnliche Adsorptionsreaktionen fixiert wie Arsenat, doch in geringerem Umfang. Voraussetzung für diesen Ligandenaustausch scheint zu sein, dass die Arsensäure bzw. die arsenige Säure dissoziiert werden, wobei das dabei abgespaltete Proton (H<sup>+</sup>) dazu dient, das Hydroxylion (OH<sup>-</sup>) von der Koordinationsschicht der Oxidoberfläche zu entfernen und so einen Platz für das Arsenoxoanion zu schaffen [17]. Dabei ist die arsenige Säure im Nachteil, weil sie eine schwache Säure ist, die unterhalb pH 9,2 wenig Neigung zeigt zu dissoziieren. Demgegenüber liegt der Ladungsnullpunkt (isoelektrischer Punkt) der Oxide und Hydroxide des Eisens und Aluminiums eher unterhalb pH 9,2 [18], d. h. deren Oberflächenladung wird mit steigendem pH-Wert zunehmend negativ, sodass die Oxidoberflächen ihre elektrostatische Anziehungskraft für Anionen in entsprechendem Maß einbüßen. Unter diesen Bedingungen ist die Arsensäure gegenüber der arsenigen Säure begünstigt, da die Arsensäure oberhalb pH 3,6 bereits in der ersten Dissoziationsstufe (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>) und oberhalb pH 7,3 in der

zweiten Dissoziationsstufe ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) vorliegt. Dementsprechend liegt das Maximum der Arsenatadsorption an Aluminium- und Eisenoxiden im sauren Bereich, wo die Oxide und Hydroxide stark positiv geladene Oberflächen aufweisen und nimmt mit steigendem pH-Wert graduell ab [19]. Möglicherweise handelt es sich bei an Eisenoxide gebundenem Arsen allgemein eher um Arsenat als um Arsenit [20].

In verschiedenen Untersuchungen ist nachgewiesen worden, dass Eisen(III)oxidhydrat ein besonders geeignetes Sorbenz für Arsen in wässriger Lösung ist. In Oberflächen-Komplexierungsmodellen wird angenommen, dass gelöste Ionen mit Plätzen an der festen Oberfläche des Adsorbens Komplexe bilden in Analogie zur Bildung von gelösten Komplexen. Der Ladungsnullpunkt, an dem die positiven und die negativen Oberflächenladungen ausgeglichen sind, liegt für Eisenoxidhydroxid ( $\text{FeOOH}$ ) bei pH 8. Bei niedrigeren pH-Werten entwickelt die Oberfläche infolge des Überschusses an Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) eine positive Ladung, was Anionen wie dem Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) die Adsorption erleichtert. Infolgedessen ist die Adsorption im sauren Bereich am höchsten und nimmt mit steigendem pH-Wert ab [21].

Waychunas *et al.* (1993) haben Laborexperimente zur Aufklärung der Adsorption und Mitfällung von Arsenat an Ferrihydrit ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) durchgeführt. Ferrihydrit bezeichnet wenig geordnete Eisen(III)oxid-Niederschläge mit einer Stöchiometrie nahe  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die als Ergebnis von bei niedrigen Temperaturen an der Erdoberfläche ablaufenden Prozessen verbreitet in Erscheinung treten, etwa wenn gelöstes zweiwertiges Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) aus dem Untergrund austritt und vom Luftsauerstoff zum dreiwertigen Eisen oxidiert und ausgefällt wird. Wie die Experimente gezeigt haben, ist die anfängliche Aufnahme von Arsenat bei der Mitfällung erheblich größer, bis zu 0,7 Mol As pro Mol Fe, als bei der nachträglichen Adsorption von Arsenat an ausgefälltem Ferrihydrit, wo nur 0,25 Mol As adsorbiert worden sind. Doch hat sich auch gezeigt, dass bei Mitfällung im Überschuss aufgenommenes Arsenat im Verlauf der Alterung des Ferrihydrit-Gels langsam wieder abgegeben wird in dem Maß, wie durch das Wachstum von Kristalliten die Ordnung zunimmt [22].

Gulens *et al.* (1979) haben Laborexperimente durchgeführt, um das Mobilitätsverhalten von Arsen in einem Grundwasserleiter aufzuklären, welcher oxidierende Bedingungen aufweist, wo er von sauerstoffhaltigem Niederschlagswasser gespeist wird, jedoch stromabwärts durch Reduktionsvorgänge an Sauerstoff verarmt (Übergangszonen), sodass das Grundwasser schließlich in reduzierter Form wieder zu Tage tritt. Diese drei Zonen - oxidierende, Übergangszonen, reduzierende - sind in Säulenversuchen nachgestellt worden. Die Plexiglassäulen wurden mit Sand gefüllt, dessen Körner natürlicherweise mit Eisenoxidhydrat überzogen waren. Der Eisen- und Mangan-Gehalt des Sands war 0,6 bzw. 0,011 Gew. %. Die Lösungen, welche in separaten Versuchen durch die Säulen geschickt wurden, hatten einen Arsengehalt von 0,18 mg/l, wobei radioaktives Arsen verwendet worden ist [23].

Zur Simulation des oxidierenden Grundwassers wurde luftgesättigtes destilliertes Wasser genommen (pH 5,7, Eh +580 mV). Das Elutionsverhalten von As(III) erwies sich als völlig anders als das von As(V), was Durchlaufzeit und eluierte Menge anbetraf. Denn As(III) wurde im Säuleneluat wesentlich eher entdeckt als As(V), und die eluierte Menge an As(III) - etwa 60 % der aufgegebenen - war etwa acht-mal höher als die an As(V) [23].

Zur Simulation der Übergangszonen wurde ein natürliches Grundwasser genommen (pH 6,9, Eh +140 mV). Dabei blieben die relativen Mengen beider Arsen-Spezies in den Eluaten unverändert, nur dass As(V) sich schneller durch die Säule bewegte, im Vergleich zu As(III) dennoch verzögert. Zur Simulation des reduzierenden Grundwassers wurde ebenfalls natürliches Grundwasser genommen (pH 8,3, Eh +75 mV). Dabei traten beide Arsen-Spezies in den Eluaten praktisch gleichzeitig in Erscheinung und wurden fast quantitativ eluiert, As(V) zu etwa 80 Prozent und As(III) zu annähernd 100 Prozent [23].

Gulens *et al.* (1979) haben ihre Ergebnisse so gedeutet, dass die starke Rückhaltung von As(V) unter oxidierenden Bedingungen seiner Adsorption an Eisenoxidhydrat im Sand zugeschrieben werden kann. Unter mehr reduzierenden Bedingungen kann die zunehmende Mobilität von As(V) dem höheren pH-Wert oder der Reduktion nicht nur von Fe(III), sondern auch von As(V) zugeschrieben werden.

Die geringe Rückhaltung von As(III) deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen As(III) und Eisenoxidhydrat viel schwächer ist als zwischen As(V) und Eisenoxidhydrat. Infolgedessen wird ein deutlicher Unterschied der Mobilität von As(III) verglichen mit As(V) beobachtet, wobei die relative Konzentration jeder der beiden Arsen-Spezies hauptsächlich vom Redox-Milieu bestimmt wird. Eine Oxidation von As(III) durch Fe(III) ist nicht beobachtet worden, obgleich sie thermodynamisch günstig wäre. In der Schlussfolgerung heißt das, wenn arsenhaltige Abfälle unter der Erdoberfläche abgelagert werden, müssen die Redox-Verhältnisse des infiltrierenden Grundwassers geklärt und bedacht werden [23].

Tretner *et al.* (2001) haben die Verschränkung des Redox-Verhaltens von Arsen mit dem des Eisens aufgezeigt. In Gegenwart von gelöstem zweiwertigem Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sollte gelöstes Arsen in dreiwertiger Oxidationsstufe vorherrschen. Doch bei der Untersuchung von arsenkontaminierten Grundwässern war festzustellen, dass sich alle Proben nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befanden, was die prozentuale Verteilung von As(III) und As(V) in Bezug auf gelöstes zweiwertiges Eisen anbetraf. Das gemessene Redox-Potential erlaubt eine grobe Charakterisierung des Redox-Zustands eines Grundwassers, ist jedoch als Indikator für die darin ablaufenden Prozesse nicht hinreichend [24].

Nach Tretner (2003) laufen im Grundwasserleiter Redox- und Sorptionsreaktionen zwischen Feststoffen und gelöstem Arsen ab, bei denen Manganoxide und Eisenhydroxide eine entscheidende Rolle spielen. Mangan(IV)oxide ( $\text{MnO}_2$ ) sind starke Oxidationsmittel für As(III). Eisen(III)hydroxide ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{FeOOH}$ ) vermögen beide Arsenspezies, As(V) und As(III), als Oberflächenkomplexe zu binden. Auch an Oberflächen von Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) findet eine langsame Oxidation von As(III) zu As(V) statt. Die Akkumulation des Arsens an Eisenhydroxid wird offenbar durch die Oxidation noch verstärkt. Tretner bevorzugt eine Modellvorstellung, wonach As(III) nicht durch im Wasser gelösten Sauerstoff oxidiert wird - das gehe zu langsam - sondern durch Manganoxid, das dabei reduziert wird und als zweiwertiges Mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ ) in Lösung geht, wo es mit freiem Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) reagieren und als Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ) wieder ausfallen kann. Auf diese Weise soll Mangan eine Vermittlerrolle bei der Oxidation von Arsenit zu Arsenat spielen. Daraufhin kann Arsenat leicht an Feststoffoberflächen im Grundwasserleiter adsorbiert und wirkungsvoll eliminiert werden, vorzugsweise an Eisenhydroxiden [25]. Dies ist eine in der Bodenkunde lang etablierte Vorstellung, die hier auf Vorgänge in einem Grundwasserleiter unter oxidischen Bedingungen übertragen wird.

Aus den zitierten Untersuchungsergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Eisenhydroxide sind wirkungsvolle natürliche Sorbenzien für gelöstes Arsen.
2. Die Adsorption von Arsen an Eisenhydroxiden wird als Oberflächenkomplexierung betrachtet.
3. Der Ladungsnulldpunkt von Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) liegt bei pH 8, d.h. die Adsorption von Arsen an Eisenhydroxiden ist im sauren Milieu begünstigt.
4. Das Sorptionsverhalten von Arsen in seinen beiden Oxidationsstufen III und V unterscheidet sich deutlich; As(V) ist leichter adsorbierbar als As(III).
5. Die Mobilität von As(III) ist unter oxidierenden Bedingungen deutlich höher als die von As(V).
6. Unter schwach reduzierenden Bedingungen nimmt die Mobilität beider Arsen-Spezies zu, und die Unterschiede im Verhalten von As(III) und As(V) werden geringer.
7. Viel spricht dafür, dass dem Mangan eine Mittlerrolle bei der Oxidation von As(III) zu As(V) zukommt.
8. Um an Eisenhydroxid adsorbiertes Arsenat zu Arsenit zu reduzieren und in Lösung zu bringen, bedarf es wahrscheinlich erst der reduktiven Auflösung der Hydroxidmatrix.

### 3 Herkunft und Verteilung

Das Halbmetall Arsen (As) gehört nicht zu den häufigen Elementen in der Erdkruste. In der Reihenfolge der Häufigkeit der Elemente liegt es etwa in der Mitte. Wedepohl (2004) gibt seine Häufigkeit in der kontinentalen Kruste mit 3,1 mg/kg an [26].

In Gesteinen kommt Arsen in ganz unterschiedlichen Gehalten vor. Kipling (1977) hat für Kalkstein und für Sandablagerungen 1 mg/kg angegeben, für Intrusivgesteine 2 mg/kg, doch für vulkanische Gesteine bis zu 20 mg/kg, im Meersalz 3 mg/kg und dementsprechend auch im Speisesalz 2,7 mg/kg. In nicht kultivierten Böden (*virgin soils*) und Waldhumus sind 3-5 mg/kg gefunden worden [27].

In einem Arsen-Bericht des deutschen Umweltbundesamts (1983) wurde der natürliche Arsengehalt im Boden mit durchschnittlich 6 mg/kg angegeben. Allerdings wurde festgestellt [28: S. 190]: "Geht man von einem Orientierungswert für tolerierbare Gesamtgehalte in Kulturböden von 20 mg/kg aus, wie er von Kloke (1980) definiert wurde, so zeigt sich, daß in bestimmten Regionen beträchtliche Überschreitungen vorkommen."

Eikmann *et al.* (1991) haben für den Arsengehalt in nicht anthropogen belasteten Böden eine Bandbreite von <1-100 mg/kg angegeben, bei einem mittleren Gehalt von ca. 5 mg/kg. Nur ein geringer Teil des Arsens ist wasserlöslich, wobei der lösliche Anteil keine Beziehung zum Gesamtgehalt erkennen lässt [29: S. 139].

Röllecke (1999) hat Arsengehalte nach Bodenarten differenziert für sandige Böden 10 mg/kg, für lehmig-schluffige Böden 15 mg/kg und für tonige Böden 20 mg/kg [30]. Hirner *et al.* (2000) geben den Arsengehalt von normalen Böden mit 2-20 mg/kg an [31: S.268]. Diese niedrigen Arsengehalte sind als natürliche Hintergrundwerte anzusehen, mit denen Arsengehalte in Abfällen und belasteten Böden in Vergleich zu setzen wären.

Bei der Verhüttung sulfidischer Kupfer-, Blei-, Zink- und Nickelerze fällt Arsentrioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) als Nebenprodukt an. Die Erze werden geröstet, und die Hauptmenge des dabei entweichenden Arsens wird in Kondensationskammern niedergeschlagen. Das aufgefangene Roharsenik wird entweder trocken durch Sublimation oder nass durch Kristallisation gereinigt. Arsentrioxid bildet dann den Ausgangsstoff für alle anderen industriell hergestellten Arsenverbindungen und für Arsenmetall [2: S. 361].

Arsenhaltige Abfälle entstehen bei der Verhüttung arsenhaltiger Erze in Form von Filterstäuben und Abwasserschlämmen, beim Rösten von Schwefelkies zur Schwefelsäuregewinnung, beim Aufschluss von Phosphorit zur Herstellung von Phosphorsäure und Phosphatdüngemitteln, beim Aufschluss von Borax zur Herstellung von Borsäure, sowie bei der Herstellung und Verwendung der meisten Arsenchemikalien.

Zur Herstellung von Phosphorsäure wird das Phosphatgestein (Phosphorit) zumeist mit Schwefelsäure aufgeschlossen, und es entsteht ein Gipsschlamm (4-6 t  $\text{CaSO}_4$  pro Tonne  $\text{P}_2\text{O}_5$  Produkt), der von der nassen Phosphorsäure abfiltriert wird. Zur Abtrennung von Arsen wird der Rohphosphorsäure Natriumsulfid-Lösung zugesetzt, Arsen als Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) gefällt und abfiltriert. Auf ganz ähnliche Weise entsteht beim Aufschluss von Calciumborat mit Schwefelsäure ein verunreinigter Gipsschlamm, der abfiltriert wird.

In Deutschland gibt es keine Bilanzierung für Arsen in Abfällen. Doch das britische Umweltministerium (DoE) hat 1980 für das Gebiet des Vereinten Königreichs (UK) einen Bericht über Anfall und Beseitigung von arsenhaltigen Abfällen veröffentlicht, der eine Vorstellung von den Größenordnungen gibt. Dort wird auch klargestellt, dass arsenhaltige Abfälle fast in allen Fällen bei der Abtrennung von Arsen entstehen, welches natürlicherweise in verschiedenen Rohstoffen vorkommt, sodass wahrscheinlich keine wesentliche Verringerung des Anfalls von arsenhaltigen Abfällen durch Änderungen in den Verarbeitungsverfahren erreicht werden könnte. Weil Arsentrioxid (Arsenik) weltweit als Nebenprodukt verschiedener Metallgewinnungs- und -raffinationsverfahren im Überschuss anfällt, ist

eine Rückgewinnung von Arsen aus Abfällen unsinnig. Es geht um Ausschleusung aus dem und nicht um Rückführung in den Wirtschaftskreislauf. Auch besteht kaum eine Chance für eine Verminderung des Abfallanfalls durch die Wahl anderer mineralischer Rohstoffe, da der damalige Anfall (1980) aus der Verarbeitung von Rohstoffen stammte, die Arsen in Konzentrationen am niedrigeren Ende der natürlichen Arsengehalte aufwiesen, als bereits wirtschaftliche Anreize bestanden, Rohstoffe mit höheren Arsenkonzentrationen heranzuziehen, was zu tendenziell steigenden Arsenmengen in einschlägigen Produktabfällen führen muss [32].

Im UK fiel die größte Masse an Arsen, nämlich 920 t/a (als Arsen) in rd. 11 Mio. t Steinkohlekraftwerksfilteraschen (*pulverized fuel ash*) an, gefolgt von 650 t/a Arsen in einem schwefelsauren Abwasserschlamm (ca. 1,65 Mio. t/a) aus einem metallurgischen Industriebetrieb. Der Arseninhalt von rd. 18 Mio. t Hausmüll pro Jahr wurde auf 100 t/a geschätzt, der Arseninhalt von Stäuben und Schlämmen aus der Abgasreinigung der Eisen- und Stahlproduktion (ca. 400.000 t/a) auf 48 t/a. Die Arseninhalte in allen anderen betrachteten Abfallströmen waren noch geringer: 10 t/a Arsen in Dünnsäure (ca. 23 Mio. t/a) aus der Titandioxidproduktion, 4-5 t/a in Rotschlamm (ca. 50.000 t/a) aus der Aluminiumproduktion, 1-13 t/a in Gipsschlamm (ca. 30.000 t/a) aus der Borsäureproduktion, 2 t/a in einem Arsentrisulfid-Abfall (ca. 60 t/a) aus der Phosphorsäureproduktion [32]. Rückstände aus Abfallverbrennungsanlagen blieben unerwähnt.

Die geschilderten Mengenverhältnisse dürften in Deutschland ähnlich sein, da sich die Industriestruktur in Deutschland nicht nennenswert von der in Großbritannien unterscheidet.

In der deutschen Fachliteratur veröffentlichte Analysendaten der Arsengehalte von diversen Abfällen sind eher spärlich gesät. Die in den folgenden Abschnitten gesammelten Daten machen allerdings deutlich, dass Arsen in den meisten Abfallarten nur in Spurenkonzentrationen nachweisbar ist, insbesondere auch in den sog. Massenabfällen, wie Aschen aus Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen. Arsengehalte in Abfällen liegen überwiegend unter 1000 mg/kg. Vergleicht man sie mit Arsengehalten in Gesteinen und unbeeinflussten Böden, können sie dennoch signifikante Anreicherungen darstellen. Nur wenige der im Folgenden zitierten Arsenkonzentrationen in Abfällen überschreiten die Promille- oder gar die Prozentgrenze. Dabei handelt es sich typischerweise um Fällschlämme, Stäube oder Schlacken aus der Nichteisen-Metallurgie, wo Erze verarbeitet werden, welche von vornherein hohe Arsengehalte aufweisen können, die weit über den Gehalten von nicht vererzten Gesteinen liegen.

Die gesammelten Daten sind insofern etwas dürftig, als Abfälle in der Vergangenheit eher selten auf ihre Arsengehalte untersucht worden sind. Sicherlich gibt es dazu in staatlichen Untersuchungsämtern unveröffentlichtes Datenmaterial und wohl auch in den abfallerzeugenden Industriebetrieben, die gehalten sind, Deklarationsanalysen zu ihren Entsorgungsnachweisen vorzulegen. Diese Daten können allerdings nicht für wissenschaftliche oder statistische Zwecke geborgen werden, etwa zur Erstellung einer Stoffflussbilanz von der oben zitierten Art – das ist bedauerlich.

In diesem Zusammenhang weist Matschullat (2000) auf ein zusätzliches Problem hin, nämlich das der Probenahme und Analytik. Er hält viele veröffentlichte Daten von Arsenkonzentrationen für fragwürdig, nicht nur die älteren vor den 1980iger Jahren, als die Analytik auf Arsen noch nicht so weit entwickelt war wie etwa die auf Schwermetalle, sondern auch viele der jüngeren Daten, die mit Vorsicht zu betrachten seien [33].

Die Spurenanalyse bewegt sich oft recht nah an der Nachweisgrenze, was bei einem toxisch wirkenden Spurenelement wie Arsen keineswegs bedeutet, dass Spurengehalte irrelevant und zu vernachlässigen seien. Bei Abfällen, wie bei Gesteinen und Böden, kommt es letzten Endes nicht allein auf die Ausgangskonzentrationen in der Matrix an, sondern auf die Gefahr der Mobilisierung und des Transports eines solchen toxischen Stoffes im Wasser, im Hinblick auf die Abfallentsorgung also in erster Linie im Grundwasser.

In den nun folgenden Abschnitten wird eher anekdotisch berichtet, was sich der deutschen Fachliteratur zum Thema Arsen in Abfällen lehrreiches abgewinnen lässt. Herangezogene Fallstudien geben Einblick in das Verhalten von Arsen in oberirdischen Abfallablagerungen und in oberflächennahem Grundwasser.

### 3.1 Bergbaurückstände

Arsen kommt als Begleitelement in verschiedenen mineralischen Rohstoffen vor, insbesondere in sulfidischen Erzen des Kupfers, Bleis und Zinks, aber auch in oxidischen Erzen wie des Zinns und einigen Uranerzen, ja sogar in Golderzen, sodann in nichtmetallischen Rohstoffen wie Phosphorit und Borax und nicht zuletzt auch in Kohlen.

Primäre Arsenminerale sind Scherbenkobalt (As), Realgar (AsS), Auripigment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), Arsenkies (Arsenopyrit FeAsS), Glanzkobalt (CoAsS), Arsennickelkies (NiAsS), Enargit (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>), Fahlerze wie Tennantit (Cu<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), auch schwefelfreie Arsenide wie Arsenikalkies (FeAs<sub>2</sub>), Speiskobalt (CoAs<sub>2</sub>), Weißnickelkies (NiAs<sub>2</sub>) und Rotnickelkies (NiAs). Zudem ist Arsen in Schwefelkies (Pyrit bzw. Markasit, beide FeS<sub>2</sub>) als Verunreinigung enthalten, zwei Sulfiden, die nicht nur in sulfidischen Erzen, sondern allgemein verbreitet in Gesteinen, Sedimenten und Kohlen vorkommen. All diese Arsenminerale sind, wohlgemerkt, nicht (mehr) Ziel bergbaulicher Tätigkeit, sondern fallen als lästige Nebenbestandteile an und werden, so gut es geht, bereits an den Bergbaustandorten von den geförderten Rohstoffen abgesondert.

Die geförderten Rohstoffe werden zuerst aufbereitet, um sie von Nebengestein (Gangart) und unerwünschten Nebenbestandteilen zu befreien und so zu konzentrieren. Dazu werden Blöcke und Brocken des geförderten Rohstoffs zermalmt und gemahlen, um dann aus dem zerkleinerten Material mit diversen Verfahren die Wertstoffe herauszugewinnen. So entstehen (a) Konzentrate der Wertstoffe und (b) Aufbereitungsrückstände (sog. Berge, engl. *tailings*), aus denen Wertminerale oder Kohle weitgehend abgetrennt worden sind. Der Bergegehalt, also der Anteil der Rohfördermengen an nicht verwertbaren Bergen, beträgt im Steinkohlenbergbau 30-60 % und kann im Erzbergbau bis über 99 % ausmachen. Sie fallen als Abfälle an, typischerweise als Feststoffsuspension, welche hauptsächlich aus sandig-tonigem Gesteinsmaterial und Wasser bestehen (Silicate, Carbonate) und häufig genug Pyrit enthalten.

Bei der Erzaufbereitung bleibt ein Großteil des Arsens in den Aufbereitungsrückständen zurück. Bei der Aufbereitung von Zinnerz geht nur 7,8 Prozent des Arsens in das Zinnkonzentrat über, bei Kupfer- und Kupfer-Zinkerzen sind es allerdings etwa 30 Prozent der Arsenmenge, welche ursprünglich im Erz vorhanden war. Deshalb enthält Kupferkonzentrat noch 0,5-1 Prozent Arsen, und Konzentrate gemischter Erze enthalten sogar 5-8 Prozent Arsen [34: S. 115].

In Deutschland, dessen Industrie mit dem Bergbau groß geworden ist, sind in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts die letzten Erzbergwerke stillgelegt worden. Die dt. Hüttenindustrie verarbeitet seither ausschließlich importierte Erzkonzentrate. Doch Bergbaurückstände sind praktisch an allen Standorten des jahrhundertelangen Erzbergbaus zu finden. Sie stellen Altlasten dar, die dem Bergrecht und der bergbehördlichen Überwachung unterliegen.

Hergebrachterweise sind Aufbereitungsrückstände als Suspensionen in eingedämmte Geländemulden eingespült worden, wo sich die Feststoffe absetzen und das Wasser oberflächlich über einen Überlauf in den Vorfluter ablaufen konnte. In bergigen Gegenden, wo Bergbau umging, geschah das typischerweise durch Abriegelung einer Talmulde im Oberlauf eines Baches durch einen Querdamm aus Erdmaterial, hinter den die Suspension eingespült wurde. Für diese Praxis gibt es auch in Deutschland an ehemaligen Bergwerksstandorten Beispiele genug.

Hierzu ein geeignetes Beispiel aus dem Osterzgebirge im Bergbaugesamt Altenberg (Sachsen), wo seit dem Mittelalter Zinnstein (Kassiterit  $\text{SnO}_2$ ) abgebaut worden ist und die Aufbereitungsrückstände nahe den Bergwerken in Tälern abgelagert worden sind. In einem Flotationsschlammteich (IAA Bieltal) sind von 1967 bis zur Produktionseinstellung 1991 ca. 10 Millionen Kubikmeter Aufbereitungsrückstände eingespült worden. Der Rückstand besteht aus Quarz, Feldspat, Biotit, Hämatit, Topas, untergeordnet Sulfide. Die Ablagerung wird von Niederschlagswässern und seitlich zulaufenden Oberflächenwässern durchströmt. In der Ablagerung hat sich ein jahreszeitlich schwankender Grundwasserspiegel eingestellt. Mittlere Verweilzeiten des Wassers in der Ablagerung werden auf zehn Jahre geschätzt. Die Oberfläche der Schlammablagerung hat ein geringes Gefälle zur Mitte hin, wo sich ein kleiner See (sog. 'Spülsee') gebildet hat. Ein großer Teil der Niederschläge fließt direkt in diesen Spülsee und über dort installierte Schächte (Schrote) in einen Stollen ab [35].

Doch gibt es am Fuß des Hauptdamms talwärts drei Sickerstellen, wo Grundwasser aus der Schlammablagerung bei einer mittleren Schüttung von etwa 25 Litern pro Sekunde unkontrolliert austritt und dem Bach zufließt. Wennrich *et al.* (1997) haben diverse Wässer beprobt. Während im Spülsee eine Arsenkonzentration von nur 0,1 mg/l gefunden wurde, ergab die Analyse einer Grundwasserprobe aus einem Pegelbrunnen in der Rückstandsablagerung eine Konzentration von 1 mg/l und Analysen der Sickerwässer am Dammfuß Arsengehalte von 1-2 mg/l [36]. Aus den Angaben zur mittleren Schüttung der Sickerwasseraustritte von 25 l/s und zum mittleren Arsengehalt von 1,5 mg/l errechnet sich eine Freisetzungsrate von 1,18 Tonnen Arsen pro Jahr, die dort buchstäblich den Bach runtergehen.

Der Arsengehalt des Grundwassers und des aus ihnen gespeisten Sickerwassers wird auf die Verwitterung von Arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ) im abgelagerten Aufbereitungsrückstand zurückgeführt. Erhöhter Arsengehalt von 1,55 mg/l in einer ungefilterten Sickerwasserprobe korrelierte mit einem erhöhten Eisengehalt von 8,5 mg/l bei pH 6,5, Eh +250 mV und einem geringen Sauerstoffgehalt von nur 1,46 mg/l. Gelöstes Arsen wurde in Form von As(III), As(V) und als Komplex  $[\text{FeAsO}_x]^{n-}$  gefunden, gelöstes Eisen ebenfalls in beiden Oxidationsstufen Fe(II) und Fe(III), was alles zusammen auf leicht reduzierende Bedingungen im Innern der Schlammablagerung schließen ließ. Das Verhältnis von Fe(II) zu Fe(III) bestimmt das Redox-Potential und damit das Verhältnis von As(III) zu As(V) in den Wasserproben [36]. Zum Vergleich: Nach Hölting & Coldewey (2013) haben sauerstoffgesättigte Grundwässer einen Sauerstoffgehalt um 10 mg/l [10: S. 154].

Mit der Entfernung vom Damm auf einer Fließstrecke von 30-50 m talabwärts nahm in Folge der Belüftung der Sauerstoffgehalt im Wasser auf 8,45 mg/l zu, der pH-Wert stieg auf 7 und der Anteil an As(III) verringerte sich. Auf diesem kurzen Fließweg wurden bereits Niederschläge von Eisenocker gefunden, die ebenfalls beprobt wurden. Die Analysen ergaben hohe Arsenkonzentrationen von maximal 87.500 mg/kg Ocker (luftgetrocknet bei 40°C). Zum Vergleich, der höchste Arsengehalt in Materialproben aus den obersten 10 cm der Schlammablagerung lag bei nur 860 mg/kg, d.h. außerhalb des Ablagerungsbereichs wurde im Ocker eine Anreicherung von Arsen um das Hundertfache festgestellt. Der analysierte Ocker stellt sich als Eisen(III)hydroxid mit Gehalten von Arsenat, Phosphat und Sulfaten des Mangans, Calciums, Molybdäns und Eisens dar [36]. Dieser Befund belegt zugleich das hohe Adsorptionsvermögen von frisch ausgefälltem Eisenhydroxid für diverse Kationen und Anionen, wie auch umgekehrt die hohe Sorptionsaffinität des Arsenats an ausgeflocktem Eisenhydroxid.

Möchte man wissen, wie es mit dem Arsen weitergeht, muss man flussabwärts blicken und in den Stausee Malter hineinschauen. Dort haben Matschullat *et al.* (1994) Oberflächensedimente im See beprobt und analysiert. Die durchschnittliche Arsenkonzentration der Sedimentproben lag bei 140 mg/kg (Minimum 19, Maximum 210 mg/kg) und damit zehnfach über dem mittleren Arsengehalt von Tonschiefern (13 mg/kg, nach Turekian & Wedepohl 1961), der hierzu als Vergleichsmaßstab für den geogenen Hintergrund verwendet worden ist. Freilich lagen die Anreicherungsfaktoren (AF) der analysierten Schwermetalle noch höher, vor allem Cadmium (AF 200), gefolgt von Zinn (AF 70), Blei (AF

20) und Zink (AF 17). Der Stausee bei Malter wird von der Roten Weißeritz gespeist, die von Altenberg herunter kommend mit ihrem Flussnetz das Altenberger Erzrevier mit seinen Entwässerungstollen und Bergbauhalden entwässert. In diesem Stausee setzt sich die suspendierte Fracht ab, welche die Zuflüsse mit sich bringen, auch Schwebstoffe wie Ton- und Ockerflocken sowie organischer Detritus samt den daran adsorbierten Schwermetallen und Arsen, die in die Sedimente eingebettet werden [37].

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

1. Bergbaurückstände enthalten häufig Pyrit und werden so zu einer Quelle von Arsen.
2. Bei der Verwitterung von Pyrit werden Eisen und Sulfat sowie Neben- und Spurenbestandteile, wie das Arsen, in Lösung gebracht.
3. Sie gelangen entweder in das natürliche Grundwasser unter der jeweiligen Ablagerung oder über Sickerwasserdrainagen bzw. unkontrollierte Austritte ins Freie.
4. Wo eisenhaltiges Sickerwasser belüftet wird und mit ausreichend Sauerstoff in Berührung kommt, fällt Eisen als Hydroxid aus und bildet Verockerungen.
5. Wo keine Sickerwasserauffangvorrichtung existiert, schlägt sich Ocker in der näheren Umgebung von Sickerwasseraustrittsstellen nieder.
6. Ocker besteht aus Eisenhydroxiden und -sulfaten, welche Schwermetalle (z.B. Mangan) und Metalloide eliminieren - ein durchaus positiv einzuschätzender Effekt - und zu erstaunlichen Aufkonzentrierungen derartiger Stoffe im Ocker führen.
7. Betrachtet man eine Ablagerung von Bergbaurückständen wie die IAA Bielatal als eine Industrieanlage (IAA steht für 'industrielle Absetzanlage') und die damit beaufschlagte, dem Naturzustand entfremdete Fläche als eine tolerierbare Flächeninanspruchnahme - die hergebrachte Sichtweise - handelt es sich bei den beobachteten Sickerwasseraustritten dennoch um eine unkontrollierte Freisetzung von Stoffen aus der Anlage heraus in ihr Umfeld.
8. Die Verockerung des Bachbetts ist unerwünscht und stellt eine Umweltbeeinträchtigung dar.
9. Würde der Ocker innerhalb der Anlage anfallen, z.B. in einer nachgeschalteten Sickerwasserbehandlungsanlage, müsste er als Abfall entsorgt werden.
10. Nicht allein seine widerwärtige Konsistenz, sondern im hier betrachteten Fall auch sein hoher Arsengehalt machen den Ocker-Rückstand zum Sonderabfall.
11. Als Niederschläge und Überzüge im Bachbett belassen, würde der Ocker bei starker Wasserführung abgelöst, erodiert und mit dem Hochwasser als suspendierte Feststofffracht fortgeführt, samt seinen problematischen Inhaltsstoffen.
12. Das verfrachtete Material würde in Überschwemmungsgebieten (Auen) und in Stillwasserbereichen (Teichen, Seen) sedimentiert werden.
13. Bei den skizzierten Vorgängen würde es sich, bezogen auf die genannten Stoffe, um Verteilungs- und Verdünnungsvorgänge unter weiterer Inanspruchnahme diverser Umweltmedien (Wasser, Boden, Sediment) handeln.

Um der Entwicklung nicht freien Lauf zu lassen und Abhilfe zu schaffen, geht die Tendenz dahin, Grubenwässer an den Mundlöchern von Entwässerungstollen und Haldenwässer an den Ablaufstellen zu fassen und in Behandlungsanlagen zu reinigen. Dazu bedient man sich üblicherweise der Neutralisation mit einer Calciumhydroxid-Suspension (sog. Kalkmilch), um den pH-Wert anzuheben und eine Reihe von Schwermetallen als Hydroxide auszufällen. Dabei fallen wasserhaltige Eisenhydroxidschlämme zur Beseitigung an, die schlecht sedimentieren und thixotrop sind, d.h. sie gelieren nach dem Absetzen zu einer puddingartigen Masse, welche sich bei Agitation wieder verflüssigt.

Bei der Grundwasserabsenkung im Betrieb des Braunkohlentagebaus Nochten im Regierungsbezirk Görlitz (Sachsen) wird in den Behandlungsanlagen Tzschelln und Schwarze Pumpe eisensulfathaltiges Grundwasser vor Einleitung in die Spree durch Neutralisationsfällung mittels Kalkmilch gereinigt, wobei ein Schlamm aus Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) und Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) als Abfall anfällt. Um die großen

Mengen an Branntkalk einzusparen und ein womöglich verwertbares Produkt zu erzeugen, betreibt die Ingenieurgesellschaft G.E.O.S. am Standort Nochten eine Pilotanlage zur mikrobiellen Ausfällung von Eisen(III)hydroxosulfat (Schwertmannit  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) im sauren Milieu (pH 2,8 bis 4,5), das als feinkristallin, rein und gut entwässerbar beschrieben wird, mit einem Eisengehalt von etwa 50 Gew.% und einem Arsengehalt von 100 mg/kg, bezogen auf Trockenmasse. Erklärtes Ziel ist die Herstellung von Eisenoxid-Pigment oder auch eine direkte Nutzung von Schwertmannit als Wasser/Abwasser-Behandlungsmittel, um das bei seiner hydrolytischen Spaltung entstehende Eisenhydroxid mit dessen großer Sorptionskapazität für Schwermetalle und Arsenat zu nutzen [38].

Schwertmannit ist im pH-Bereich 4-6 stabil. Über pH 6 wird es hydrolytisch gespalten, und Eisen fällt als Eisenhydroxid (Ferrihydrit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) aus [39]. - Dabei gehen Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) in Lösung, die den pH-Wert niedrig halten.

Parallel zu solchen Nachsorgeaktivitäten gibt es Bemühungen, Rechenmodelle zu verbessern, um Prognosen des Verhaltens von Stoffen in Rückstandshalden zu ermöglichen, d.h. die chemischen Abläufe im Porenwasser, im Sickerwasser und davon beeinflusstem Grundwasser besser zu verstehen. Die Situation ist insbesondere für Arsen unbefriedigend, weil die Datengrundlage unzureichend ist. Das gilt auch für die Modellierung der Arsenabscheidung in Grubenwasserbehandlungsanlagen [40].

Forster *et al.* (1998) haben Aufbereitungsrückstände einer stillgelegten Goldmine in Kalifornien beprobt und mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie die Wertigkeit und Bindungsform von Arsen an Ineraloberflächen bestimmt. Der Rückstand war voll oxidiert, sein Arsengehalt lag bei 3650 mg/kg. Arsen war in fünfwertiger Form zu etwa gleichen Teilen an Eisen(III)hydroxiden und an Aluminosilicaten - wahrscheinlich Tonmineralen - adsorbiert [41]. Brett *et al.* (2003) haben Rückstände aus der Aufbereitung und Nassextraktion von Uranerz in Saskatchewan untersucht, ebenfalls mit röntgenabsorptionsspektroskopischen Methoden, und festgestellt, dass Arsen als Arsenat in Form von bidentaten Oberflächenkomplexen fest an gering kristallines Eisenhydroxid (Ferrihydrit) gebunden ist. Je geringer die Kristallinität des Ferrihydrits, desto größer ist seine Sorptionsaffinität für Arsen [42].

### 3.2 Metallhüttenrückstände

Rohstoffe für die Hüttenindustrie, also Erze, Erzkonzentrate, aber auch Schrott, können Arsen in unterschiedlichsten Konzentrationen enthalten. Im Hüttenbetrieb durchlaufen die Rohstoffe eine Abfolge von Verfahrensschritten, die alle darauf hinauslaufen, Wertmetalle anzureichern, um sie herauszugewinnen zu können, sodass die Rückstände dann von eben diesen Metallen abgereichert sind. Zu diesem Zweck kommen sowohl pyrometallurgische Verfahren zum Einsatz (Rösten, Schmelzen, Konvertieren, Raffinieren) als auch hydrometallurgische Verfahren (nasschemische Trennungsgänge und Elektrolyse). Die Grenze der Extrahierbarkeit von Metallen ist ihre Wirtschaftlichkeit, d.h. in den Abfällen bleiben die Stoffe zurück, die wirtschaftlich nicht interessant oder deren Gehalte zu niedrig sind, um sie wirtschaftlich herauszugewinnen. Zwischenprodukte wie Hüttenstäube oder Anodenschlamm sind keine Abfälle, solange sie in weiteren Verfahrensschritten aufgearbeitet werden können, um ihnen Wertmetalle zu entziehen. Am Ende der Verfahrenskette stehen im Wesentlichen zwei Abfallströme, nämlich Schlacken aus pyrometallurgischen Prozessen und Schlämme aus der Abwasserbehandlung und Abgaswäsche.

Die Arsengehalte von Eisenhütten Schlacken sind vergleichsweise gering; sie liegen im Bereich natürlicher silicatischer Gesteine. Im Merkblatt über die Verwendung von Hüttenmineralstoffgemischen und Schlacken aus der Eisen- und Stahlerzeugung von 1998 sind für Mineralstoffgemische, welche sich aus Eisenhütten Schlacken und feuerfesten Mineralien zusammensetzen, Arsengehalte von 2-30 mg/kg angegeben, für sekundärmetallurgische Schlacken <1-25 mg/kg und für Edelstahlschlacken 1-30 mg/kg [43: Tab. 2]. Wegen ihres hohen Freikalkgehalts (bis zu 20 Gew.%) reagieren sie in Auslaugversuchen

nach dem Deutschen Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) alkalisch mit pH-Werten bis 13. Die Arsenkonzentrationen im Eluat werden mit  $<0,001-0,01$  mg/l angegeben, typischerweise  $0,001-0,002$  mg/l [Tab. 3]. Schlacken der angesprochenen Art kommen als Unterbau- und Erdbaumaterial sowie in Frostschutzschichten und Tragschichten im Straßenbau zum Einsatz. Sie unterliegen entsprechenden technischen Anforderungen [S.8].

Sulfidische Erzkonzentrate müssen erst geröstet werden, um den Schwefel (als Schwefeldioxid) auszutreiben und die Metalle in oxidische Form zu überführen. Bei den hohen Temperaturen des Röstens und Schmelzens gelangen flüchtige Metalle und Metalloide ins Abgas und werden bei der Abgasentstaubung mit den Filterstäuben abgeschieden. Auch Arsen reichert sich in Filterstäuben an. Beispielsweise haben Moore & Luoma (1990) für einen Kupfererzaufbereitungsrückstand einen ermittelten Arsengehalt von 2960 mg/kg angegeben, für eine Röstschlacke 1070 mg/kg, jedoch für einen Abgasfilterstaub aus einer Kupferhütte 10.400 mg/kg [45].

Doyle *et al.* (1994) haben 214 Proben von Filterstäuben aus verschiedenen nordamerikanischen Kupferhütten auf ihre Gehalte an Arsen, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Blei und Zink analysiert. Die Arsengehalte lagen zwischen 16.500 und 79.200 mg/kg, im Durchschnitt 51.700 mg/kg [46].

Abhängig von der Temperatur, dem Sauerstoffgehalt und dem Schwefelgehalt des Röstgases wird Arsen bei hohem Sauerstoffpartialdruck als Metallarsenat oder bei hohem Schwefelpartialdruck als Arsentrioxid ( $As_2O_3$ ) abgeschieden werden. Dementsprechend kann es im Filterstaub in drei- oder fünfwertiger Form vorliegen [34: S. 117].

Dem Hüttenmann ist Arsen als Störstoff und Problemstoff, auch seine Giftigkeit, von alters her bekannt. Da für Arsen immer weniger Verwendung zulässig ist, verlagert sich das Problem immer mehr in den Bereich der Abfallbeseitigung. Ein Bericht des Technischen Arbeitskreises Arsen der dt. Wirtschaftsvereinigung Metalle von 1990 erwähnt bekannte Vorkommen arsenhaltiger Erze in verschiedenen Ländern der Welt, darunter auch Grubenbetriebe, die bereits dazu übergegangen waren, ihre Kupferkonzentrate zum Zweck der Entarsenung am Standort der Erzgrube teilweise oder ganz abzurösten. Dann verbleibt das vorab abgeschiedene Arsen und damit das Umweltproblem vor Ort im Erzeugerland, ist damit aber nicht aus der Welt. Bezüglich der Arsengehalte in Kupferkonzentraten, Bleiglanzkonzentraten und Zinkblendekonzentraten sei auf jenen Bericht verwiesen [47].

In den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts lag die Produktion von Arsentrioxid in der Bundesrepublik Deutschland (West) bei nur noch 400 Tonnen pro Jahr. Davon wurden 1986 allein 220-230 Tonnen in zwei dt. Zinkhütten bei der Laugenreinigung der elektrolytischen Zinkgewinnung eingesetzt und sind in deren Fällschlämme eingegangen. An Abfällen, welche in dt. NE-Metallhütten zur Beseitigung anfallen, nennt der zitierte Bericht nur Schlacken und Fällschlämme [47: S. 31]. Das besagt, dass Filterstäube aus dt. NE-Metallhütten schon lange nicht mehr zur Beseitigung gekommen sondern auf ihre Wertmetallgehalte aufgearbeitet worden sind.

Beim Schmelzen von Kupfer, Blei, Zink oder Chrom aus ihren Erzen und bei der Gewinnung von Zinkoxid fallen Metallhüttenschlacken an, welche an flüchtigen Metallen und Metalloiden abgereichert sind. Kupferhüttenschlacke besteht im Wesentlichen aus Eisensilicat und ist hart und verwitterungsbeständig. Sie kann vielfach einer Verwertung als Baumaterial zugeführt werden (Wasserbausteine, Gleis- und Wegebau, bedingt auch Straßenbau, Betonzuschlag für Schwerbeton). Mineralisches Strahlmittel aus Kupferhüttenschlacke wird fast ausschließlich für Freistrahlarbeiten zur Oberflächenreinigung an Stahlkonstruktionen eingesetzt. Schlackenstrahlmittel unterliegen den Technischen Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe. Danach darf in Strahlmitteln die Summe der cancerogenen und toxischen Metalle 2 % ihres Gewichts nicht überschreiten und cancerogene (krebserzeugende) Metalle allein 0,2 % (2000 mg/kg). Nach dieser Vorschrift sind Arsen, Beryllium, Chrom(VI), Cobalt und Nickel als cancerogen anzusehen [48].

Nachdem in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts der heimische Erzbergbau stillgelegt worden ist, verarbeiten noch bestehende Metallhütten, wie die Kupferhütte in Hamburg oder die Zinkhütte in Nordenham an der Unterweser, importierte Erzkonzentrate oder haben sich, wie die Zinkhütte in Harlingerode am Harz, auf die Extraktion unterschiedlicher Wertmetalle aus Sekundärrohstoffen wie Schrott, Filterstäuben und Industrieschlämmen verlegt. Darin enthaltenes Arsen kann sich dort zusammen mit anderen ausgeschleusten Stoffen wiederum in Schlämmen aus der Abwasserreinigung sammeln.

Ein Bericht des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie (2000) enthält Angaben über deutsche NE-Metallhütten, in denen pyrometallurgische Schlacken anfallen, nämlich die Norddeutsche Affinerie (NA) in Hamburg, die Hüttenwerke Kayser in Lünen (HKL), die Mannsfelder Kupfer- und Messing Gesellschaft (MKM) in Hettstedt, die Harz-Metall Gesellschaft (HMG) in Goslar und die Harzer Zink Gesellschaft (HZG) in Harlingerode. Die NA gilt als die größte Kupferhütte Europas. Sie ist in Deutschland die einzige, die Primärrohstoffe in Form von Kupfererzkonzentraten verarbeitet, über 700.000 t/a, welche überwiegend aus Chile, Indonesien, Neu Guinea und Portugal stammen. Dazu kommt das Schwebeschmelzverfahren zur Anwendung. Daneben werden kleinere Mengen Sekundärrohstoffe sowie Hüttenzwischenprodukte in einem Elektroofen verarbeitet. Zur Verschlackung von Eisen, Aluminium und anderen Verunreinigungen werden im Verhüttungsprozess ca. 100.000 t/a Sand als Zuschlagstoff eingesetzt. Dabei fallen ca. 450.000 t/a Hütten Schlacken an, die zu ca. 300.000 t/a Wasserbausteinmaterial und ca. 150.000 t/a Schlackegranulat verarbeitet werden, welches u.a. zu Strahlmittel weiterverarbeitet und vermarktet wird [49: S. 89].

Die HKL verarbeiten Sekundärrohstoffe und erzeugen Kupfer im Schachtofen bei etwa 1200°C unter Zugabe von Eisen, Koks, Kalk und Sand. Dort fallen ca. 75.000 t/a Hütten Schlacke an. Davon werden ca. 55.000 t/a zu Baustoffen für den Straßen- und Wasserbau verarbeitet, ca. 20.000 t/a zu Granulat, welches als Zuschlagstoff in der Betonindustrie eingesetzt wird. Auf die gleiche Weise erzeugt die MKM Kupfer im Schachtofenbetrieb bei etwa 1200°C. Dort fallen ca. 25.000 t/a Hütten Schlacke an, die zu Baustoffen für den Straßen- und Tiefbau weiterverarbeitet werden [49: S. 89].

Die HMG betreibt zwei Produktionsschienen, zum einen das Recycling von Bleiakumulatoren im Kurztrommelofen, zum anderen die Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben und zinkhaltigen Schlämmen im Drehrohrofen (Wälzverfahren). Es werden ca. 70.000 t/a an zinkhaltigen Abfällen wechselnder Zusammensetzung verarbeitet, darunter auch sog. Räumasche, die im Hüttenwerk über Jahrzehnte als Rückstand der Zinkgewinnung angefallen und aufgehaldet worden ist, eine Halde mit ca. 1,2 Mio. t Material, das ebenfalls zur Aufarbeitung herangezogen wird. Neben ca. 35.000 t/a Stahlwerksstaub und ca. 5000 t/a an zinkhaltigen Schlämmen (Galvanik-, Phosphatier-, Kupolofenschlamm u.a.) werden so ca. 40.000 t/a Räumasche aufgearbeitet. Zur Schlackebildung kommen dort ca. 7000 t/a Sand zum Einsatz und fallen ca. 50.000 t/a Hütten Schlacke an, davon ca. 45.000 t/a Wälz Schlacke und ca. 3500 t/a Kurztrommelofenschlacke [49: S. 81].

Die HZG betreibt in Harlingerode bei Goslar eine Zinkhütte nach dem New Jersey-Verfahren mit stehenden Retorten. Zum Einsatz kommen ausschließlich zinkhaltige Abfälle wie Aschen, Schlacken, Stäube und Schlämme aus diversen Industriezweigen. Zusätzlich wurde 1996 eine Schmelzreaktoranlage in Betrieb genommen. Diese erzeugt ein Zink-Blei-Mischoxid in Form von Filterstaub zur Weiterverarbeitung. Die Hütten Schlacke nimmt alle nicht verbrannten und nicht verflüchtigten Bestandteile der Einsatzmaterialien auf – keine Mengenangaben [49: S. 93].

Der hier zitierte NLFÖ-Bericht (2000) enthält im Anhang Tabellen mit Analysendaten einer ganzen Anzahl von Abfällen, darunter auch von einigen Schlackeproben aus den o.g. Hüttenbetrieben und Produktionsverfahren. Ohne auf die residualen Schwermetallgehalte in diesen Hütten Schlacken zu schauen, nur in Hinblick auf ihre Arsengehalte, ergibt sich folgendes Bild: Kurzrohrschlacke <100 mg/kg, Kupferhütten Schlacke (primär) 190-200 mg/kg, Kupferhütten Schlacke (sekundär) 10-50 mg/kg, Kurztrommelofenschlacke (Blei, sekundär) <100 mg/kg, Wälz Schlacke (sauer) <100 mg/kg,

Wälzschlacke (basisch) 11-50 mg/kg sowie drei weitere Wälzschlackeproben mit Arsengehalten zwischen  $200 \pm 20$  mg/kg und  $340 \pm 30$  mg/kg [49: Anhang B.1]. Auf die bei den o.g. NE-Metallhütten zwangsläufig anfallenden Abfälle zur Beseitigung geht der hier zitierte NLFÖ-Bericht nicht ein.

Aus der Innenansicht der Norddeutschen Affinerie hat Fabian (1987) die Gewinnung von Kupfer aus sulfidischen Kupferkonzentraten dargestellt. Diese müssen geröstet werden, um die Hauptbestandteile als Kupfer, Schwefeldioxid und Eisensilicat-Schlacke voneinander zu trennen. Die Schlacke enthält über 60 % Eisen in Form von Oxiden und Eisensilicat. Schlacken mit weniger als 0,8 % Kupfer sind Abfälle mit Eigenschaften ähnlich denen von natürlichem Basalt. Beim Rösten des Konzentrats entstehen Metallverbindungen, die nassmetallurgisch extrahiert werden können. Ein wachsendes Problem stellen steigende Arsengehalte der verfügbaren Kupfererze dar (sog. *dirty ores*). Das meiste Arsen wird durch Verflüchtigung und Kondensation als Arsen trioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) im Filterstaub angereichert. Der Filterstaub besteht hauptsächlich aus Sulfaten der Metalle Kupfer, Blei und Zink sowie flüchtigen Komponenten wie Arsen, Antimon, Bismut und Selen. Die Masse des Filterstaubs wird in den Prozess zurückgeführt. Durch die Kreislaufführung können die Wertmetalle so weit angereichert werden, dass sie extrahiert werden können. Zurück bleiben Schlämme, in denen unerwünschte Elemente wie Arsen angereichert sind. Anodenschlamm hat einen Arsengehalt von 0,5-5 % (5000-50.000 mg/kg) [50]. Anodenschlamm wird als Zwischenprodukt weiter aufgearbeitet, in erster Linie auf Selen und Tellur.

Ebenfalls aus der Innenansicht der NA gibt es ein Beitrag von Langner (1996) über die Aufarbeitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen wie Schrott, Filterstäuben und Krätzen. Doch geht er nicht auf das Arsenproblem ein und auch nicht auf die am Ende anfallenden arsenhaltigen Fällschlämme als Abfälle zur Beseitigung [51].

Hagemann *et al.* (2006) haben eine Röntgenfluoreszenz-Analyse eines Eisen-Arsenschlammes aus der nassen Abgasreinigung einer pyrometallischen Kupfererzeugung mit einem Arsengehalt von 127.000 mg/kg veröffentlicht [44: Tab. 33, Nr. 556]. Diese Analyse gibt eine Vorstellung, welcher Art Abfall am Ende einer längeren Prozesskette dann anfällt.

Chemisch gesehen gibt es verschiedene Möglichkeiten, Arsen aus hydrometallurgischen Prozesswässern zu entfernen, etwa die Fällung als Arsensulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), das bei pH-Werten  $<4$  eine geringe Löslichkeit hat. Doch als Abfall zur Beseitigung kommt Arsensulfid kaum in Betracht wegen der Restlöslichkeit und leichten Oxidierbarkeit der Verbindung. Als zweite Möglichkeit kommt die Ausfällung als Calciumarsenat in Frage. Bei der Abwasserbehandlung mit Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) im Überschuss und entsprechend hohem pH-Wert  $>12$  kann die Arsenkonzentration im Abwasser unter 0,01 mg/l gedrückt werden. Doch ist Calciumarsenat in Hinblick auf den Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre nicht stabil und fällt der Carbonatisierung anheim, unter Bildung von Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) und Freisetzung des Arsens [52: S. 63].

Eine dritte Möglichkeit ist die Ausfällung als Eisenarsenat bei pH-Werten  $<2$ . Bei niedrigen Temperaturen fällt Eisenarsenat (Skorodit  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) feinstkörnig, röntgenamorph an, doch bei Temperaturen über  $90^\circ\text{C}$  nimmt es kristalline Form an, und seine Wasserlöslichkeit liegt zwei Größenordnungen unter der des amorphen Fällprodukts. Über pH 2 löst sich Skorodit inkongruent und wandelt sich langsam in Eisenhydroxid (Ferrihydrit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) um, welches das in Lösung gehende Arsenat adsorbieren kann, sodass nicht mit hohen Arsenkonzentrationen in Lösung zu rechnen ist. Doch unter neutralen oder basischen Bedingungen ist Skorodit nicht stabil und deshalb für eine direkte Ablagerung ungeeignet [52: S. 64].

Darüber hinaus kann Arsen noch mit anderen zweiwertigen Metallen wie Barium, Blei, Kupfer und Zink Arsenate bilden, welche bei neutralem pH-Wert stabiler und weniger löslich sind als die Arsenate des Calciums und dreiwertigen Eisens, aber nicht weiter untersucht worden sind [52: S. 64]. Immerhin wäre denkbar, dass sich in Abwässern und Abwasserschlämmen der NE-Metallurgie, wo solche Lö-

sungsgenossen in höheren Konzentrationen zur Verfügung stehen, entsprechende Verbindungen bilden und so für eine verminderte Auslaugbarkeit abgelagerter arsenhaltiger Schlämme im circumneutralen pH-Bereich sorgen könnten.

Zahlreiche Metallhütten, die bis in die neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts bestanden oder noch immer in Betrieb sind, haben eine über hundertjährige Industriegeschichte hinter sich und Zeiten gesehen, in denen Gesichtspunkte des Umweltschutzes keinen Stellenwert gehabt haben. Hüttenrückstände aller Kategorien, soweit sie nicht zur anderweitigen Verwertung nach außen abgegeben worden sind, sind üblicherweise auf dem Hüttengelände oder angrenzendem Gelände abgelagert worden: Schlackehalden, Röstrückstände, Hüttenstäube, teilentwässerte Schlämme. Solche Hinterlassenschaften werden spätestens dann bekannt, wenn eine Hütte ihren Betrieb einstellt und die Aufräumarbeiten, Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen beginnen, die sich oft außerordentlich aufwändig gestalten. Dabei stellen sich Boden- und Grundwasserverunreinigungen sowie Belastungen von Sedimenten in Abwassergräben, Flüssen und Kanälen heraus, wobei eine Palette von Schwermetallen zu meist im Vordergrund der Betrachtung steht und Arsen fast immer mit im Spiel ist. Derartige standorttypische Belastungen gehen in erster Linie auf die Betriebsweise solcher Metallhütten zurück, vor allem auf das Ableiten oder Versickern von Abwässern und die Emissionen von Stäuben und Gasen über den bewusst hoch gezogenen Schornstein, aber eben auch auf abgelagerte Abfälle.

Beispielhaft dokumentiert ist etwa die Industriegeschichte der KupferschiefERVERHÜTTUNG im Mansfelder Land (Thüringen) anhand der devastierten Hüttenstandorte Eisleben und Helbra [53]. Auf die dortigen standortspezifischen Probleme muss hier nicht eingegangen werden, weil Arsen dort nicht im Vordergrund der Betrachtung steht, dennoch durchaus eine Rolle spielt, gerade auch im Zusammenhang mit den Abfallablagerungen.

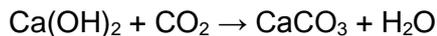
### 3.3 Kalkarsenschlamm

In den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts kamen in Deutschland zahlreiche Zwischenfälle bei der Beseitigung von gefährlichen Abfällen ans Licht, die in der Presse unter dem Schlagwort 'Giftmüllskandale' angeprangert wurden. Darunter waren auch Fälle von unsachgemäßer Beseitigung von arsenhaltigen Abfällen. So waren 1967-68 auf dem Betriebsgelände der Zinkhütte Nievenheim (Nordrhein-Westfalen) beim Abrösten von Schwefelkies (Pyrit) etwa fünftausend Tonnen eines arsenhaltigen Kalkschlammes aus der Abwasserbehandlung angefallen und dort zwischengelagert worden. Als der Betrieb 1971 stillgelegt und verkauft werden sollte, musste das Abfalllager geräumt werden, doch fand man keine für dieserart Abfall geeignete Deponie. Eine beauftragte Entsorgungsfirma transportierte mit der Behauptung, den Schlamm in eine untertägige Schachtanlage bei Peine einzubringen, im Sommer 1971 3340 t dieses arsenhaltigen Abfalls stattdessen auf sechzehn verschiedene oberirdische Abfallkippen in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen, bis der Schwindel aufflog, die Aufsichtsbehörden auf den Plan rief und die überall abgekippten Schlämme, schon vermischt mit anderen Abfällen, aufwändig geborgen und vorerst auf das Hüttengelände in Nievenheim zurückgebracht werden mussten, bevor sie schließlich ordnungsgemäß auf der Sonderabfalldeponie Hoheneggelsen (Niedersachsen) abgelagert werden konnten [54: S. 20-24]. – Trotz der dort vorgefundenen günstigen geologischen Situation waren die Betriebsbedingungen auf der Deponie Hoheneggelsen damals allerdings auch nicht gerade vorbildlich [55: S. 17-22].

Damals ist man anscheinend davon ausgegangen, dass Arsen im Kalkarsenschlamm als Calciumarsenat ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ) vorliegt [2: S.361]. Man hat unterstellt, dass Arsen im Abwasser bei dessen Behandlung mit Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension) ausschließlich in fünfwertiger Form vorliegen kann, was nicht gesagt ist und jedenfalls nach Ablagerung des feuchten Fällschlammes nicht so bleiben muss. Sobald Arsen in fünfwertiger Form vorliegt, entsteht bei seiner Ausfällung aus wässriger Lösung kein

wasserfreies Calciumarsenat, sondern bei den hohen pH-Werten, die sich bei der Kalkfällung einstellen, entstehen stattdessen verschiedene Hydrate wie  $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$  mit der geringsten Gleichgewichtskonzentration von Arsen nahe 0,01 mg/l, aber auch  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ , das sich im pH-Bereich 7-12 bildet, sowie  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{AsO}_4)_3$  (Johnbaumit), ein Mineral mit Apatit-Struktur, das noch bei nahezu neutralem pH-Wert stabil ist. Für den Johnbaumit ist eine Gleichgewichtskonzentration von <0,5 mg/l für sein ganzes Stabilitätsfeld festgestellt worden [56].

Zum Verständnis: Ein pH-Wert von 12,5 entspricht dem Gleichgewichts-pH-Wert der Lösung in Bezug auf Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Solche hohen pH-Werte im alkalischen Bereich sind unter Ablagerungsbedingungen nicht langfristig aufrecht zu halten [32: S.45]. Denn Calciumhydroxid reagiert mit dem Kohlendioxidgehalt der Luft, des Wassers und des Bodens zu Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), und der pH-Wert der Lösung sinkt auf pH 8:



Im Gefolge der geschilderten Affäre um den arsenhaltigen Kalkschlamm, jedoch nicht damit im Zusammenhang stehend, wurde bei amtlichen Untersuchungen im Untergrund des Betriebsgeländes der Zinkhütte Nievenheim eine massive Grundwasserverunreinigung durch Arsen festgestellt. In zwei eigen installierten Beobachtungsbrunnen wurden variierende Arsenkonzentrationen zwischen 7,4 und 53,8 mg/l sowie Sulfatgehalte bis weit über 1000 mg/l im Grundwasser festgestellt [54: S. 40-48]. Die Ursache wurde im jahrzehntelangen Betrieb von sog. 'Sickerteichen' zur Entwässerung von Kalkarsenschlamm und Rückständen aus der Schwefelsäureproduktion gesehen. Der Kalkschlamm war bei der Neutralisation von schwefelsauren Prozessabwässern angefallen und enthielt durchschnittlich 12 % Arsen, 11 % Blei, 8 % Schwefel (in Form von Sulfat) sowie 32 % CaO (in Form von Calciumhydroxid und Calciumsulfat), war aber arm an Eisen (0,3 %). Bei Aufschlammung mit Wasser wurden alkalische pH-Werte von 9-11 gemessen. Wegen seines hohen Bleigehalts wurden die Sickerteiche zwar regelmäßig geräumt und der entwässerte Schlamm an eine Bleihütte zur Verwertung abgegeben. Doch das versickerte Schlammwasser hatte den Untergrund kontaminiert [57].

Unter dem Betriebsgelände besteht dieser Untergrund aus rd. 23 m mächtigen, wasserdurchlässigen Sand- und Kiesablagerungen des Rheins, überdeckt von Hochflutlehm bzw. Decksand und unterlagert von gering durchlässigem schluffigen Feinsand, der einen Grundwasserstauer bildet. Das Grundwasser fließt mit einer Geschwindigkeit von über 300 m pro Jahr in Richtung Rhein. Unter diesen hydrologischen Bedingungen waren die hohen Arsen- und Sulfatgehalte im Grundwasser nur so zu deuten, dass sich in der Tiefe chemische Ausfällungen gebildet hatten, vielleicht Sulfide, aus denen im darüber hinwegströmenden sauerstoffführenden Grundwasser andauernd Stoffe in Lösung gingen, schwer zu begreifende Vorgänge, die von einer Temperaturerhöhung des Grundwassers bis zu 12°C begleitet waren und auf exotherme Oxidationsprozesse schließen ließen. Diese Prozesse liefen in reduzierendem, etwa neutralen Milieu ab (unbeeinflusstes Grundwasser im Oberstrom pH 7,1-7,4, im kontaminierten Bereich pH 6,6). Die reduzierenden Bedingungen äußerten sich in Sauerstoffzehrung, Nitratreduktion und gelöstem Eisen von 33-36 mg/l [57].

41 Kontrollbrunnen wurden in der arsenkontaminierten Zone gebohrt. Im Zentrum wies das durchbohrte Sediment Arsengehalte von 10-170 mg/kg auf, im Schnitt 78 mg/kg. Mittels sequentieller Extraktion von Sedimentproben wurde festgestellt, dass Arsen in Form von wasserlöslichen Oxiden und in verdünnten Säuren schwer löslichen Sulfiden vorlag. Mineralogisch konnten Arsensulfid (Realgar  $\text{As}_2\text{S}_3$ ), ein Kupferarsenat und Gips ( $\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ) als Arsen-träger identifiziert werden. Der Arsengehalt des Gipses lag bei 50 mg/kg [58].

Wurde 1971 nahe des Kontaminationsherdes eine Arsenkonzentration im Grundwasser bis zu 56 mg/l gemessen, schwand bis 1975 die Kontaminationswolke im Untergrund, doch wurde die höchste Arsenkonzentration von 26,4 mg/l immer noch im selben Kontrollbrunnen festgestellt. Die pH- und Eh-

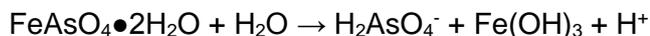
Werte waren indessen angestiegen. Um diese Veränderungen in Richtung oxidierende Grundwasser-Verhältnisse zu beschleunigen, wurde von Dezember 1976 bis Mai 1977 eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung ( $\sim 2 \text{ g/l}$ ) in 17 Kontroll- und Injektionsbrunnen hineingepumpt, insgesamt 29 Tonnen Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ). Permanganat ist ein starkes Oxidationsmittel, welches das gelöste As(III) zu As(V) und das gelöste Fe(II) zu Fe(III) oxidieren und als Eisen(III)hydroxid zusammen mit Mangandioxid (Braunstein  $\text{MnO}_2$ ) im Grundwasserleiter ausfällen sollte, unter Mitfällung des Arsenats. Offensichtlich konnte damit eine deutliche Verbesserung der Grundwasserbeschaffenheit erreicht werden, doch gelang keine vollständige Vermischung des injizierten Wassers mit dem kontaminierten Grundwasser. 1979 wurden lokal noch negative Eh-Werte und Arsenkonzentrationen über  $1 \text{ mg/l}$  gemessen, maximal  $5,6 \text{ mg/l}$ , im Schnitt  $0,4 \text{ mg/l}$  [58].

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

1. Im Grundwasser unter dem Betriebsgelände herrschten hypoxische Bedingungen, charakterisiert durch Sauerstoffzehrung, Nitratreduktion und gelöstes Eisen und Arsen.
2. Trotz des hohen Sulfatgehalts im kontaminierten Grundwasser fand offenbar keine Sulfatreduktion gepaart mit Ausfällung des Eisens und Arsens als Sulfid mehr statt.
3. Im Gegenteil, oxidative (exotherme) Auflösung von Sulfid ist als eine Ursache der Arsenkontamination des Grundwassers angenommen worden.
4. Das lässt den Rückschluss zu, dass es im betroffenen Grundwasserleiter an anderer Stelle, etwa in größerer Tiefe oder seitwärts, zu einem früheren Zeitpunkt oder noch, eine anoxische Zone gegeben hat, in der Eisen und Arsen sulfidisch gebunden gewesen sind, doch im Kontaktbereich zwischen jener anoxischen Zone und dieser hypoxischen Zone eine Wiederauflösung des Sulfids unter Freisetzung von Arsen vorstattenging.

### 3.4 Skoroditschlamm

Auf Grund der mit Kalkarsenschlamm gemachten schlechten Erfahrungen bot sich an, Arsen nicht als Calciumarsenat im alkalischen Milieu zu stabilisieren, sondern als Eisenarsenat im sauren Milieu. Eisenarsenat (Skorodit  $\text{FeAsO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ) kommt natürlicherweise als Verwitterungsmineral in Eisen-Arsen-Lagerstätten vor, typischerweise in enger räumlicher Beziehung zu Arsenkies (Arsenopyrit  $\text{FeAsS}$ ). Nach Dove & Rimstidt (1985) bildet er sich bei niedrigem pH-Wert (1-2), hohem Eh-Wert und hohen Konzentrationen an gelöstem Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) und Arsen ( $\text{H}_3\text{AsO}_4 > 0,01 \text{ molal}$ ). Bei Anstieg des pH-Werts wird Eisenarsenat hydrolytisch gespalten. Während das Arsenat in Lösung geht, fällt das Eisen als Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) wieder aus [59]:



In Laborexperimenten hat diese inkongruente Auflösung von Skorodit zu entsprechend niedrigen Eisenkonzentrationen in der Lösung, doch zu ansteigenden Arsenkonzentrationen bis zum tausendfachen der Eisenkonzentration geführt [59].

Zwar könnte man unter diesen Bedingungen die Adsorption von Arsenat an dem frisch ausfallenden Eisenhydroxid erwarten. Doch wurden die Fällprodukte nicht auf ihren Arsengehalt untersucht. Allerdings ist die Sorptionskapazität von Eisenhydroxid nicht so hoch, dass mit einer Adsorption von Arsenat im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 zu rechnen wäre; deshalb der ansteigende Arsengehalt.

Doyle *et al.* (1994) haben mit Skoroditschlamm, den sie aus Materialproben von Filterstäuben amerikanischer Kupferhütten im Labor selbst hergestellt haben, Säulenelutionsversuche mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Bei einem pH-Wert von 5 hatten die Eluate Arsenkonzentrationen von rd.  $0,11 \text{ mg/l}$ , bei einem Eluat-pH-Wert von 4 hingegen von rd.  $1,2 \text{ mg/l}$ , woraus die Autoren geschlossen haben, dass der niedrigere pH-Wert zur höheren Löslichkeit von Arsen und Eisen im Eluat beigetragen

haben dürfte, was darauf hindeutet, dass die pH-Kontrolle des Fällprozesses ein kritischer Faktor für die chemische Stabilität des Fällschlammes ist [46].

Interessant an diesen Säulenelutionsversuchen mit Skoroditschlamm war auch folgendes zusätzliches Experiment: Nachdem durch eine mit dem Schlamm gefüllte Laborsäule bereits 19,3 Porenvolumen an deionisiertem Wasser durchgesetzt waren, wurde eine Lösung mit einem Arsengehalt von 2,5 mg/ml aufgegeben (das entsprach annähernd der zehnfachen Konzentration im Eluat zum Zeitpunkt des Versuchsablaufs), mit Bromid als *tracer*. Selbst nachdem der Bromidtracer durchgebrochen war, zeigte sich kein Anstieg der Arsenkonzentration im Eluat, was bedeutet, dass das überschüssige gelöste Arsen im Schlamm sorbiert oder ausgefällt worden ist. Die Autoren haben aus ihren Versuchsergebnissen geschlossen, dass die Arsenkonzentrationen in den Eluaten durch die Löslichkeit einer unreinen Form von Skorodit und anderen Arsenaten bestimmt wird, welche in dem Rückstand vorkommen könnten [46].

Nach thermodynamischen Berechnungen von Zhu & Merkel (2001) soll die geringste Wasserlöslichkeit von Skorodit bei pH 5,0-5,8 liegen und außerhalb dieses engen pH-Bereichs sowohl bei einem Anstieg des pH-Werts als auch bei seinem Absinken rasch zunehmen. Die Auflösung von Skorodit in Wasser könnte durch die Lösungs/Fällungsgleichgewichte von coexistierenden Eisen(III)hydroxiden wie Ferrihydrit ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) oder Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) stark beeinflusst sein [60].

Die Fällung des Arsens als Skorodit dient der Abtrennung von Arsenverunreinigungen aus Prozesswässern und der Ausschleusung des Arsens aus dem Prozess in Betrieben der hydrometallurgischen Aufarbeitung von polymetallischen Sekundärrohstoffen (Abfällen zur Verwertung) aus verschiedenen Industriezweigen, z.T. auch aus der Gewinnung von Metallen aus primären Rohstoffen. Gewöhnlich werden die Sekundärrohstoffe in Abfallschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) aufgelöst. Die schwefelsaure Lösung enthält vor allem die zurückzugewinnenden Metalle (Kupfer, Zink, Blei) sowie Eisen und Arsen. Um Arsen in die fünfwertige Form zu überführen, wird die Lösung mit Chlor behandelt und bei einem pH-Wert  $<1$  mit Eisen(III)lösung versetzt, oder auch mit eisen(III)haltigen anderen Fällschlammern. Bei der anschließenden Anhebung des pH-Werts mit Kalkmilch auf 2-2,5 fällt Eisenarsenat ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aus, während die o.g. NE-Metalle bei diesem pH-Wert noch in Lösung bleiben. Unlösliches Bleisulfat (Anglesit  $\text{PbSO}_4$ ) kann vorher abgetrennt werden [61].

Der so erzeugte Skoroditschlamm fällt als Abfall zur Beseitigung an. Er besteht charakteristischerweise aus 60-65 % Gips, rd. 15 % Eisenarsenat, rd. 8 % Eisenhydroxid, 8-10 % basischen Eisen(III)sulfaten, rd. 3 % Bleisulfat u.a. Die Elution des Schlammes mit destilliertem Wasser nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) ergibt ein Eluat mit einem pH-Wert von 4-4,5, einer Arsenkonzentration von 0,3-2 mg/l, Eisen 0,1-1 mg/l, Blei 1-3 mg/l, sowie Kupfer und Zink in allerdings weitaus höheren Konzentrationen bis 300 mg/l [61].

Diese Erkenntnisse beruhen auf umfangreichen Laboruntersuchungen und mehrjährigen kontrollierten Ablagerungsversuchen sowie gesammelten Betriebserfahrungen der Duisburger Kupferhütte mit produktionspezifischen Fällschlammern (Skoroditschlamm, Anglesitschlamm, Eisengipsschlamm), welche durch die Kalkbehandlung der schwefelsauren Abwässer vor allem aus Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bestehen und abgeschiedene Störstoffe wie Eisen, Arsen und Blei enthalten. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Austrag dieser Stoffe mit dem Sickerwasser aus einer Monodeponie für derartige Schlämme um das Hundert- bis Tausendfache unter den Konzentrationen liegt, die im Labor-Elutionstest eluiert werden. Auf diese Weise sollte die Ablagerungsfähigkeit der Fällschlämme und die Langzeitsicherheit ihrer oberirdischen Ablagerung unter Beweis gestellt werden [62]. Dennoch bleibt festzustellen, dass es sich bei dieserart Abfall wegen seiner Konsistenz, Acidität und hohen Gehalten an toxisch wirkenden Schwermetallen und Metalloiden um einen gefährlichen Abfall handelt.

Folgende Schlüsse lassen sich daraus ziehen:

1. Arsen kann in stark schwefelsaurer Lösung mit einem Überschuss an Fe(III) als Eisenarsenat (Skorodit) ausgefällt und chemisch stabilisiert werden.
2. Die Stabilität der chemischen Fixierung scheint einerseits durch die geringste Wasserlöslichkeit von Skorodit im pH-Bereich 5-6, andererseits durch seine Koexistenz mit Eisenhydroxid gewährleistet zu sein.
3. Da unter Ablagerungsbedingungen an der Erdoberfläche nicht mit einem weiteren pH-Anstieg zu rechnen ist, zumal die hydrolytische Spaltung von Skorodit Säure freisetzen und zur Ausfällung von weiterem Eisenhydroxid beitragen würde, an dem gelöstes Arsenat adsorbiert werden könnte, sind bei Ablagerung von Skoroditschlamm auf einer Monodeponie keine Milieubedingungen vorstellbar, unter denen Arsen freigesetzt werden könnte, kämen doch dafür nur hypoxische Bedingungen in Betracht.
4. Gleichwohl bleibt die erforderliche Sickerwassersammlung, -kontrolle und -behandlung im Rahmen der Nachsorge eine Bürde.
5. Da Skoroditschlamm vor allem aus Gips besteht, der relativ wasserlöslich ist, fällt dieser der Verwitterung zuerst anheim und hinterlässt letztendlich ein Residuum von Eisenhydroxid mit daran gebundenem Arsen und Blei in eine ungeklärte Zukunft.

### 3.5 Jarositschlamm

Über achtzig Prozent des Primärzinks werden durch hydrometallurgische Verfahren gewonnen. Problematisch daran ist der Anfall großer Mengen eisenhaltiger Rückstände in Form von Jarositschlamm oder Goethitschlamm, die nicht weiter verwertet werden können und abgelagert werden. Das heute dominierende Jarositverfahren wurde gegen Ende der sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts entwickelt, und viele Anlagen wurden erst um 1970 in Betrieb genommen. Bei dem Verfahren wird das Zink durch Röstung von Zinkerzkonzentraten, gefolgt von verschiedenen Laugungsstufen und elektrolytischer Abscheidung des Metalls aus schwefelsaurer Lösung gewonnen. Dem geht die Aufbereitung und Anreicherung der Erze in den Werken und Ländern voraus, wo sie abgebaut werden. Dabei wird schon ein Großteil des im Erz vorhandenen Arsens abgetrennt und bleibt dort zurück. So gelangen lediglich 1,8-3,8 Prozent der ursprünglichen Menge des Arsens in das Zinkerzkonzentrat zur Verhüttung [63]. - In Deutschland ist der Abbau von Zinkerz in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts eingestellt worden, zuletzt im Harz (Rammelsberg, Bad Grund).

Der Arsengehalt von Zinkerzkonzentraten wird mit 0-2 % angegeben, im Mittel von 168 Proben mit 0,14 % (1400 mg/kg). Die Hauptmenge des Arsens (77 Prozent) verlässt den Prozess mit dem ausgefallenen Jarosit und geht auf die Deponie. Weitere 23 Prozent verbleiben im Blei-Silber-Rückstand und werden mit diesem in die Verfahren der Bleigewinnung überführt [63].

Interessanter Hinweis: Bei der Zinkelektrolyse wird zur Reinigung der Elektrolytlösungen Arsenoxid zugesetzt, das dann größtenteils als unlösliches Eisenarsenat ausfällt. Dabei können geringe Mengen Arsenwasserstoff emittiert werden.

Ein Anfall großer Mengen an Jarositschlamm aus der Zinkgewinnung wird für die Zinkhütte Nordenham (Niedersachsen) verzeichnet, wo für das Jahr 1975 ein jährlicher Anfall von rd. 70.000 t angegeben wurde [55: S. 33], in einem späteren Arbeitsgruppenbericht von 1993 allerdings nur 40.000 t, jeweils als Trockensubstanz [64: S. I-13].

Das namensgebende Mineral Jarosit ist ein komplexes basisches Alkali-Eisen(III)sulfat, das in der industriellen Abwasserbehandlung i.d.R. mit Ammonsulfat gefällt wird und die ungefähre Formel  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  hat. Der wirtschaftliche Vorteil dieses Behandlungsverfahrens liegt in der hohen Eliminationsrate für Eisen bei gleichzeitiger hoher Zinkausbeute, der Nachteil liegt darin, dass Jarosit Störstoffe wie insbesondere Arsen und Cadmium nicht so effektiv bindet wie Eisenoxidhydrat (Goethit).

Für den Jarositschlamm des Werks Nordenham wurden Eisengehalte von 25-30 Gew.% angegeben, bezogen auf Trockensubstanz, für Zink 25.000-40.000 mg/kg, für Blei 20.000-30.000 mg/kg und für Arsen 1500-2500 mg/kg [64: S.I-13]. Der Schlamm wurde seit 1972 als pumpfähiger Dünnschlamm in weiträumige Sonderdeponie-Becken am Standort der Zinkhütte Nordenham eingespült, wo sich die Feststoffe absetzten. Die überstehende schwefelsaure Lösung (pH 4) wurde abgepumpt und in den Betriebskreislauf zurückgenommen, d.h. die Becken dienten sowohl als Absetzbecken wie als Ablagerungsbecken [55: S. 33].

Jarosit kommt als natürliches Verwitterungsmineral in eisensulfidhaltigen Gesteinen und Sedimenten vor, in der Kaliumform, nicht in der Ammoniumform. Er bildet sich, von der sauren Seite herkommend, bereits bei pH 1,5, ist stabil in pH-Bereich 3-5, hydrolysiert allerdings bei pH 6 unter Freisetzung von Schwefelsäure, wobei das Eisen als Eisenhydroxid ausfällt. Gegenüber den Atmosphärien erweist sich Jarosit als beständig, einerseits weil Regenwasser selbst leicht sauer ist (pH <5,5), zum anderen weil bereits bei beginnender Hydrolyse wieder Säure frei wird und dafür sorgt, dass die günstigen Bedingungen eines niedrigen pH-Werts im abgelagerten Jarositschlamm über längere Zeit hinweg aufrecht erhalten werden.

Ungeachtet dessen ist Jarositschlamm ein gefährlicher Abfall mit hohen Gehalten u.a. an Zink, Blei, Arsen, Kupfer, Mangan und Cadmium. Es wird sich zeigen, wie man in Zukunft mit den Jarositschlamm-Deponien im Raum Nordenham (Rahden, Galing) umgehen wird. Jedenfalls bedürfen sie der ständigen Nachsorge, die sich zu einer 'Ewigkeitsaufgabe' entwickeln könnte [55: S.39]. In den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden Überlegungen angestellt, den Schlamm stattdessen in eine Untertagedeponie vom Typ Solkaverne einzubringen, doch der Gedanke wurde nicht weiterverfolgt.

### 3.6 Kiesabbrand

Als 'Kiesabbrand' wird ein Industrieabfall bezeichnet, der beim Rösten von 'Kies' zur Gewinnung von Schwefelsäure anfällt. Unter 'Kies' werden hier sulfidische Erze (Schwefelkies, Kupferkies, Arsenkies) verstanden, wobei zur Schwefelsäuregewinnung insbesondere Schwefelkies (Pyrit  $\text{FeS}_2$ ) verwendet wird. – Pyrit kann bis zu 5 % Arsen enthalten [65: S. 48].

Beim Rösten von Pyrit unter hohen Temperaturen (800-900°C) wird das Eisen oxidiert zu Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), daneben auch Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), während der Schwefel gasförmig als Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) entbunden und zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) weiterverarbeitet wird. Aus 1 t Pyrit entstehen annähernd 0,7 t Abbrand mit einem Eisengehalt bis 63 % [66].

1993 gab es in Deutschland noch vier Industrieanlagen, in denen Pyrit geröstet worden ist, mit einem Anfall an Kiesabbrand von 386.000 t pro Jahr, der zu 38 % verwertet worden ist [64: S.I-24]. Derartige Abbrand ist vornehmlich auf Eisen sowie weitere Wertmetalle aufgearbeitet, jedoch lokal auch abgelagert worden. Seither ist Schwefelsäure aus Pyrit nur noch zeitweilig hergestellt worden [67].

Der Abbrand wird zu 50-90 % als Staub mit dem Gasstrom abgeführt und über verschiedene Filteranlagen abgeschieden. Er ist feinkörnig und porös. In den feinen Fraktionen des Abbrands und im Filterkuchen sind Schwermetalle, Arsen und Selen angereichert. Die Schwermetalle liegen teilweise als Metallsulfate vor, welche an die Oberflächen der feinkörnigen Partikel gebunden, aber leicht löslich sind [66].

Steffes-Tun *et al.* (1989) hatten festgestellt, dass es in den einzelnen Abbrandfraktionen zu einer Anreicherung von Zinn, Arsen, Cadmium und Thallium kommt, hingegen zu einer Abreicherung von Barium, Blei, Antimon und Chrom. Markant ist vor allem die starke Anreicherung von Arsen und Thallium um den Faktor 12. In der feinsten Abbrandfraktion, dem Rauchgasreinigungsstaub, ermittelten sie Gehalte an Arsen von 2300 mg/kg, an Thallium von 1200 mg/kg [68].

Im Raum Kehlheim a.d. Donau (Niederbayern) wurden Beeinträchtigungen eines Grundwasserreservoirs durch Ablagerungen von Kiesabbränden aus früherer Schwefelsäureproduktion untersucht. Die Untersuchungen sind auch in Hinblick auf das Verhalten von Arsen in den Ablagerungen und im oberflächennahen Grundwasser lehrreich. Clauß (2001) ermittelte in frischem Kiesabbrand Arsengehalte von 170-460 mg/kg, in vierzig Jahre abgelagertem Abbrand 1000 mg/kg. Frischer Röstrückstand enthält noch Pyritreste und anhaftende freie Schwefelsäure. Durch Oxidation des Pyrits an der Luft bildet sich weitere Säure. Kiesabbrand hat eine geringe Pufferkapazität und kann die entstehende Säure nicht neutralisieren. Die Schwefelsäure greift den Abfall an und führt zur Freisetzung von gefährlichen Inhaltsstoffen. Aus den Ablagerungen austretende Sickerwässer sind z.T. sehr sauer (pH 0-3) und enthalten hohe Sulfatkonzentrationen sowie Schwermetalle und Metalloide (Arsen, Selen) in gelöster Form [66].

Als Sekundärmineral wurde in Abfallproben aus Abbrandablagerungen bei Kelheim stets Jarosit nachgewiesen, und zwar in Form von Natrojarosit ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), in frischem Abbrand zu ca. 1 Gew. %, in altem Abbrand höher [66: S.30]. Jarosit fungiert in sauren Lösungen als Speichermineral für Sulfat, Eisen, fast alle Schwermetalle und auch Arsen. Hydrolyse im pH-Bereich 2,6-4 führt zur neuerlichen Freisetzung gespeicherter Stoffe [S.125]. Wie sich im Kaskadenauslaugversuch mit Wasser bestätigte, kommt die Hydrolyse nur langsam voran, weil sie Säure bildet und so den pH-Wert niederrhält. Dazu wurde 100 g Abfallprobe mit 200 ml deionisiertem Wasser 30 Minuten über Kopf geschüttelt, dekantiert, filtriert und das Filtrat analysiert. Frischer Abbrand erbrachte im ersten Elutionsschritt eine Arsenkonzentration von 0,23 mg/l, eine vierzig Jahre lang abgelagerte Abfallprobe 0,03 mg/l, in allen weiteren Elutionen nur noch minimale Konzentrationen. Die vierzig Jahre alte Probe hatte anfangs einen Arsengehalt von 1000 mg/kg, nach 33 Elutionen nur noch 200 mg/kg [S. 83].

Die Schwefelsäureproduktion in Kelheim wurde 1993 eingestellt. Abfälle aus rd. hundert Jahren Pyritröstung wurden überwiegend abgelagert, teilweise als Grundbaumaterial verwendet. Röstrückstände wurden oft vermischt mit anderen Abfällen wie Kohleschlacken, Gerbereiabfällen und Abfällen aus der Zellulosegewinnung (sog. Spuckstoffe) sowie Bauschutt abgelagert, zumeist in ehemaligen Kiesgruben nahe der Donau [66].

Die Kiesgruben waren in eiszeitlichen Niederterrassenschottern angelegt und in der Regel bis zum Grundwasserspiegel hinunter ausgebeutet worden, sodass die Abfälle nicht im Grundwasser, doch dicht über dem Grundwasserspiegel lagern. Da die Donau oberhalb von Kelheim durch das Kalksteingebirge der oberen Juraformation (Malm) fließt, bestehen auch die Flussschotter überwiegend aus Kalkstein, und die chemische Zusammensetzung des Grundwassers ist calciumdominiert hydrogencarbonatisch (Typus 'Kalkschotterwasser') mit einem natürlichen pH-Wert von 7-8 [69].

Im Raum Kelheim gibt es eine Anzahl von Grundwassermessstellen. Diese zeigen, dass das Grundwasser im Untersuchungsgebiet im Großen und Ganzen intakt ist und Beeinträchtigungen der Wasserqualität sich auf Kontaminationszentren beschränken, welche räumlich eng an die Quellen der Verunreinigung gekoppelt sind, sodass es zur Ausbildung von lokal begrenzten Kontaminationswolken im Grundwasser kommt. Neben Schwermetallen und Arsen treten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Abfallablagerungen erhöhte Carbonat-, Sulfat-, Chlorid-, Nitrat-, Ammonium- und gelöste organische Kohlenstoffgehalte (DOC) auf. Schimetschek (1997) hat diese Verhältnisse durch umfangreiche Wasseruntersuchungen aufgeklärt. Der Kalksteinschotter und die Alkalinität des Grundwassers erweisen sich als segensreich, weil aus den Altablagerungen ausgewaschene und in den Untergrund eingebrachte Stoffe entweder schon in der wasserungesättigten Bodenzone oder dann im Grundwasser abgefangen werden können. Schwefelsäure kann durch den Kalk im Untergrund neutralisiert werden; es bilden sich Gipsbänke. Aus Pyritabbränden freigesetzte Schwermetalle werden unter den gegebenen hydrochemischen Bedingungen rasch immobilisiert, wenn sie nicht bereits in der ungesättigten Zone durch Ausfällung und Sorption festgelegt werden [69].

Im Gegensatz zu den meisten anderen aus Abbrandmaterial mobilisierten Elementen wird Arsen durch den Kalkschotter nicht fixiert, sondern bleibt auch im neutralen und basischen Milieu mobil. In  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationsen von Abbrandproben mit basischen Lösungen auf pH 8 bestätigte sich die erhöhte Mobilität von Arsen bei gleichzeitiger Verringerung der Mobilität des übrigen Inventars [66: S. 113].

Schimetschek (1997) konnte im Raum Kelheim zwei verschiedene Grundwassermilieus ausmachen, in denen Arsen in gelöster Form auffällig wird, nämlich Grundwasser mit reduzierendem Milieu und Grundwasser mit 'indifferentem' Milieu. Während reduzierende Grundwässer im Zusammenhang mit der Ablagerung von Abfällen aus der Zellstoffherstellung stehen und bei Oxidation von aus den Abfällen stammendem organischen Kohlenstoff (Lignin-Rückstände) bei hohem gelösten Kohlenstoffgehalt (DOC) durch Sulfatreduktion unter Bildung von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) charakterisiert sind, stehen 'indifferente' Grundwässer im Zusammenhang mit der Ablagerung von Pyritabbrand bzw. Versickerung von Prozessabwässern, sind anorganisch betont und weisen Redoxverhältnisse im niedrig positiven Bereich auf [69: S. 154].

Dazu folgende Randbemerkung: Da das Redoxpotential in vielen Fällen vom pH-Wert der Lösung abhängt, bedient man sich manchmal des rH-Werts, der den Eh-Wert mit dem pH-Wert verknüpft:

$$\text{rH} = 2 \frac{\text{Eh}}{\text{EN}} + 2 \text{pH}$$

wobei Eh das Normalpotential und EN die Nerst-Spannung bedeutet. Die rH-Skala reicht von 0 bis 42. Der rH-Wert 0 entspricht dem Potential einer stark reduzierenden Lösung (z.B. Ti(III)-Lösung), der rH-Wert 42 entspricht dem Potential einer stark oxidierenden Lösung (z.B. Permanganat). Die rH-Skala wird folgendermaßen unterteilt [10: S.159]:

rH	0- 9	stark reduzierend
rH	9-17	vorwiegend schwach reduzierend
rH	17-25	indifferent
rH	25-34	vorwiegend schwach oxidierend
rH	34-42	stark oxidierend

Diesem Bezugssystem entstammt der von Schimetschek (1997) verwendete Begriff 'indifferentes' Milieu. Für Grundwasser des reduzierenden Milieus steht beispielhaft an erster Stelle die Messstelle KB15 auf dem Gelände der Fa. Bayerische Zellstoff [69: S. 52], wo Pyrit zur Herstellung von Calciumbisulfid geröstet worden ist. Nach Rässler (1997) wies eben diese Messstelle KB15 - von ihm als Brunnen E anonymisiert - mit Abstand die höchsten Arsengehalte auf, maximal 0,328 mg/l (Wasserprobe E1 vom 17.1.1995), minimal 0,131 mg/l (Probe E3 vom 14.2.1995), und dies bei ebenfalls erhöhten Konzentrationen an gelöstem Eisen und Mangan. Probe E1 wies einen Eisengehalt von 1,24 mg/l und einen Mangangehalt von 0,55 mg/l auf [70: S. 93].

Es bestätigte sich, dass dieser Brunnen E in Anwesenheit von Ligninsulfonsäure reduzierende Verhältnisse aufweisen konnte, doch eher milde. So lagen in der Wasserprobe E1 bei einem Eh-Wert von -24,5 mV dreiwertiges und fünfwertiges Arsen nebeneinander vor, in Probe E2 bei Eh -62,3 mV ausschließlich als As(III), in Probe E3 bei Eh +28,2 mV ausschließlich als As(V) und in Probe E4 bei Eh +20,3 mV wiederum ausschließlich als As(III) [70: S. 92].

Diese Verhältnisse entsprechen einem schwach reduzierenden (hypoxischen) Milieu, in dem Arsen, Eisen und Mangan in gelöster Form vorliegen. Nur das erwähnte Auftreten von gelöstem Sulfid ( $\text{HS}^-$ ) [70: S. 89; 69: S. 58] will dazu nicht recht passen, da die Eh-Werte nicht niedrig genug erscheinen und Eisen wie Arsen in Anwesenheit von überschüssigem Sulfid ausgefällt werden müssten. Nach thermodynamischen Berechnungen ist im neutralen Bereich (um pH 7) dreiwertiges Arsen (als arsenige Säure  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) im Eh-Bereich zwischen etwa +200 mV und -200 mV die stabile Phase. Dass unter den geschil-

dernten reduzierenden Bedingungen im kontaminierten Grundwasser von Kelheim sowohl dreiwertiges als auch fünfwertiges Arsen vorkommen, wird damit erklärt, dass im Abbrand der Pyritröstung Arsen in fünfwertiger Form vorliegt und in dieser Form auch mit dem Sickerwasser ins Grundwasser transportiert wird, wo es unter den dort herrschenden schwach reduzierenden Bedingungen nur zögerlich zu As(III) reduziert wird [70: S. 104].

Eine klare Beziehung zwischen den gelösten Arsengehalten und den Eisen- und Mangangehalten war nicht auszumachen. Während der Jahresmittelwert der Messstelle KB15 für Arsen bei 0,26 mg/l lag, war die Eisenkonzentration im Mittel eher niedrig (0,38 mg/l), die Mangankonzentration nicht ungewöhnlich hoch (0,49 mg/l) [69: S. 69].

Ähnlich verhielt es sich an der Messstelle SC9 auf dem Gelände der Süd-Chemie, wo dem höchsten Jahresmittelwert für Arsen von 0,09 mg/l eine mittlere Eisenkonzentration von 0,05 mg/l gegenüberstand, Mangan nur 0,004 mg/l. Umgekehrt lagen die Jahresmittel der Messstelle SC10 für Eisen bei 12,5 mg/l, Mangan 2,4 mg/l, doch Arsen nur 0,04 mg/l [69: S. 75].

Das Grundwassermilieu auf dem Süd-Chemie-Gelände wird von Schimetschek (1997) als 'indifferent' bezeichnet, will sagen, es weist weder deutlich reduzierende noch deutlich oxidierende Verhältnisse auf, Eh-Werte variierend zwischen + 151 und + 360 mV bei pH-Werten zwischen 5,7 und 6,9 [69: S. 60].

Es besteht auch kein Zusammenhang zwischen kolloidal gebundenem Arsen und hohen Gehalten an gelöstem Eisen und Mangan. Der kolloidal gebundene Arsenanteil lag, falls vorhanden, bei ca. 15 %, d.h. Arsen lag in den untersuchten Grundwasserproben überwiegend ionisch gelöst vor, in allen Proben zu über 80 Prozent [70: S. 88].

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

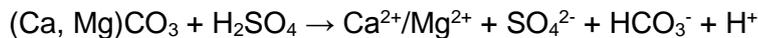
1. Aus oberirdisch abgelagerten Pyritabbränden werden unter der sich einstellenden sauren Verwitterung Schwermetalle und Metalloide (Arsen, Selen) freigesetzt.
2. Als typisches Verwitterungsmineral bildet sich Jarosit, der unter mineralsauren Bedingungen als Zwischenspeicher für Schwermetalle und Metalloide dient.
3. Calciumdominiertes hydrogencarbonathaltiges Grundwasser mit einem natürlichen pH-Wert von 7-8 vermag die Säure abzupuffern und gelöste Schwermetalle rasch im Untergrund zu immobilisieren, nicht jedoch gelöstes Arsen.
4. Unter schwach reduzierenden Bedingungen bleiben Eisen, Mangan und Arsen in erhöhten Konzentrationen in Lösung.
5. Arsen kann sowohl in fünf- wie in dreiwertiger Form auftreten und liegt überwiegend ionisch gelöst vor.
6. Eine klare Beziehung zwischen den gelösten Arsengehalten einerseits und den gelösten Eisen- und Mangangehalten andererseits ist nicht ausgemacht. Auch zum Beweis einer inversen Beziehung reicht das Datenmaterial nicht aus.
7. Es ist nicht ausgeschlossen, dass das Konkurrieren der Carbonationen im Grundwasser mit den Oxoanionen des Arsens um limitierte Sorptionsplätze an Bodenbestandteilen die mangelhafte Immobilisierung des Arsens im Untergrund fördert.

Zum Vergleich sei ein weiterer Altstandort mit Arsenkontaminationen im Untergrund und im Grundwasser herangezogen, das Gelände der Technischen Fachhochschule Wildau bei Berlin, auf dem zuvor eine Fabrik gestanden hatte, wo bis 1945/46 Pyrit zur Herstellung von Schwefelsäure geröstet worden ist. Dieser Standort ist von Haus *et al.* (2001) untersucht worden. Das Gelände liegt ebenfalls auf einer eiszeitlichen Flussterrasse, hier des Berliner Urstromtals. Doch sind diese Sedimente nicht kalkhaltig, sondern hauptsächlich Quarzsande mit hohem Gehalt an Feldspat und untergeordnet Tonmineralen.

Die obersten ein bis zwei Meter waren aufgeschüttetes Material, und zwar Sand und Schluff mit Steinen, Ziegelbruchstücken, Kohlepartikeln sowie purpurrotem Material, welches hauptsächlich aus Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bestand und für die Überreste von Pyritabbrand gehalten wurden. Arsengehalte im Boden variierten zwischen 11,67 und 17.700 mg/kg, bedingt durch die Art der Auffüllung und sekundäre Transport- und Retardationsmechanismen. Je höher der Gesamtgehalt, desto höher war auch der wasserlösliche Anteil des Arsens im Boden. Ein Großteil war sulfidisch gebunden und schwer mobilisierbar, während Eisen- und Manganoxide bzw. -hydroxide für die Arsenimmobilisierung nur eine untergeordnete Rolle spielten [71]. - Der Befund deutet wohl darauf hin, dass in dem Material noch unverbrannter Pyrit zugegen war, mit darin eingebundenem Arsen, dessen langsame Verwitterung die primäre Quelle der Arsenkontamination des Grundwassers darstellte.

An neunzehn Messstellen auf dem Gelände der Fachhochschule Wildau sind Grundwasserproben genommen worden. Der Grundwasser-pH-Wert lag vorwiegend zwischen 6 und 7, die Redoxpotentiale (Eh) lagen zumeist zwischen +100 und +300 mV, in einem Bereich, wo auf Grund thermodynamischer Berechnungen Arsen durchaus noch in fünfwertiger Form, doch auch schon in dreiwertiger Form vorliegen kann. Dies haben Analysen der Grundwasserproben bestätigt. Die festgestellten Arsengehalte lagen zwischen <0,005 und maximal 303 mg/l. In den meisten Grundwasserproben dominierte dreiwertiges Arsen. As(III) überstieg in 13 von 19 Proben den Anteil von 60 Prozent des Gesamtgehalts, in sieben Proben wurde ausschließlich As(III) nachgewiesen [71].

Unter den gegebenen Eh/pH-Bedingungen ist auch mit gelöstem Eisen und Mangan zu rechnen, doch wurden die Wasserproben nicht darauf analysiert. Der Ionengehalt des Grundwassers zeichnete sich durch hohe Gehalte an Calcium und Sulfat aus, welche auf den Angriff von Schwefelsäure auf Kalkbestandteile im Untergrundmaterial schließen lassen, wie auch die ebenfalls erhöhten Konzentrationen von Magnesium und Hydrogencarbonat, im Sinne einer einfachen Neutralisationsreaktion:



Die elektrische Leitfähigkeit variierte zwischen 383 und 2620  $\mu\text{Sm}/\text{cm}$  und signalisierte unterschiedliche Kontaminationsgrade des betroffenen Grundwasserkörpers durch die Sickerwasserinfiltration von oben [71]. - Haus *et al.* (2001) sind der Frage nicht nachgegangen, ob die Arsenkonzentrationen im Grundwasser mit den Hydrogencarbonatgehalten korrelieren.

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

1. Die teilweise extrem hohen Arsenkonzentrationen im Grundwasser von Wildau werden einzig auf die dort vorherrschenden Eh-pH-Bedingungen zurückgeführt: schwach reduzierende Redox-Verhältnisse bei schwach sauren Reaktionen.
2. Die Möglichkeiten des Einflusses der Carbonatgehalte des Grundwassers auf die Arsenmobilität durch Konkurrenz der Hydrogencarbonationen mit den gelösten Oxoanionen des Arsens um limitierte Sorptionsplätze sollten auch in diesem Fall nicht ausgeschlossen sein.
3. Eisen- und Manganoxide bzw. -hydroxide im Abfall und dem damit kontaminierten Oberboden spielen für die Immobilisierung des Arsens nur eine untergeordnete Rolle.
4. Es deutet sich an, dass Überreste von unverbranntem Pyrit im Kiesabbrand die eigentliche Quelle der Arsenkontamination sind. Dazu passen auch die erhöhten Sulfatgehalte im Grundwasser.

Die drei oben beschriebenen kontaminierten Altstandorte Nievenheim, Kelheim und Wildau ähneln sich insofern, als die arsenhaltigen Abfälle nicht im Grundwasser selbst liegen, sondern auf Terrassenschottern oberhalb des Grundwasserspiegels in der ungesättigten Bodenzone. Das bedeutet, dass hier nicht das Grundwasser die Abfälle auswäscht, sondern das den Boden durchsickernde Niederschlagswasser die Mobilisierung und den Transport von wasserlöslichem Arsen und anderen Spurenelementen übernimmt und diese als gelöste Fracht dem Grundwasser zuführt.

### 3.7 Steinkohlenberge

Beim Aufsuchen, Aufschließen und Gewinnen von Steinkohlen fällt neben der verwertbaren Kohle unvermeidlicherweise taubes Gestein mit an, sog. Berge. Die Berge stammen vor allem aus Mineralbestandteilen der Kohlenflöze selbst und aus den Gesteinen des Hangenden und Liegenden der Kohlenflöze. Deutsche Steinkohlen haben einen hohen Anteil von Bergen bis 50 Prozent. Beispielsweise wurden im Steinkohlenbergbau des Ruhrgebiets 1989 neben 55,7 Mio.t verwertbarer Kohle 50,3 Mio.t Bergematerial mitgefördert, von denen 14,4 Mio.t weiterverwendet werden konnten, doch 35,9 Mio.t aufgehaldet werden mussten. Rund 90 Prozent der Berge sind sog. Waschberge, die in Abhängigkeit von unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren (Klassieren, Sortieren) als Grobberge (Korngröße 10-120 mm), Feinberge (0,75-10 mm) und Flotationsberge (<0,75 mm) anfallen [72].

Da es bei der Aufbereitung vor allem darum geht, die Kohle von Gesteinsbestandteilen zu trennen, enthält die Waschberge 1-2 % Pyrit, der je nach Verwachsung mit der Kohle zu 50 bis 80 Prozent ab-scheidbar ist. Da Schwermetalle überwiegend an die Berge gebunden sind, wird durch die Aufberei-tung auch ein guter Teil der Schwermetalle abgetrennt und durch die Pyritabscheidung der Gehalt der Kohle an Schwefel gesenkt [74]. Page *et al.* (1979) haben eine Veröffentlichung von Ford *et al.* (1976) zitiert, die festgestellt haben sollen, dass mehr als 60 Prozent der Mengen an Arsen, Blei, Mangan, Quecksilber und Selen bei der Kohlenaufbereitung bereits abgetrennt werden [75].

Schöpel & Thein (1991) haben Ergebnisse von zehnjährigen Freilandlysimeterversuchen mit Berge-material aus dem Steinkohlenbergbau zusammengefasst, die Aufschluss über die chemischen Vor-gänge in Bergehalden gegeben haben. Demnach kommt es im Lauf der Zeit unter dem Einfluss von in-filtrierendem Niederschlagswasser zu einer Abfolge von chemischen Reaktionen, die zu sukzessiven Veränderungen der Sickerwasserzusammensetzung in Bergehalden führen. In der ersten Phase wer-den die leichtlöslichen Salze herausgewaschen. In einer zweiten Phase treten Oxidationsprozesse und Kationenaustauschreaktionen in den Vordergrund. Pyritoxidation führt zur Bildung von Schwefel-säure, die mit Carbonaten (Calcit, Ankerit) reagiert und Sulfat, Hydrogencarbonat sowie die zugehöri-gen Alkali- und Erdalkalimetalle freisetzt: in der Abfolge Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium. Des-halb herrschen neutrale bis leicht basische Bedingungen (pH >6,2). Das Sickerwasser mobilisiert keine wesentlichen Mengen an Schwermetallen. Zwar treten Zink, Nickel und Arsen in Erscheinung, jedoch in Konzentrationen unterhalb der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung, wie sie häufig auch im Grundwasser unterhalb von Bergehalden nachgewiesen werden. Grundwasserbeobachtungen im Abstrom älterer Bergehalden haben gezeigt, dass sich die meisten Halden im Ruhrgebiet in der zwei-ten Phase befinden, in der das Kohlensäure-Carbonat-Puffersystem die Versauerung des Sickerwas-sers noch verhindert [74].

Schöpel & Thein (1991) haben im Lysimeterversuch noch eine dritte Verwitterungsphase ausgemacht, in der im Bergematerial gesteinsbildende Silicate wie Felspäte und Tonminerale angegriffen und er-hebliche Mengen an Magnesium freigesetzt werden. Es bildet sich ein Kaolinit-Silicat-Jarosit-Puffersys-tem bei pH-Werten um 3 aus. Eisen, Mangan und andere Schwermetalle können bei pH-Werten <4 mo-bilisiert werden, während die Arsenkonzentrationen im Sickerwasser weiter abnehmen auf Werte weit unter 0,001 mg/l [74: Abb. 5.6.5]. Zum Vergleich: Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 2001 für Arsen liegt bei 0,01 mg/l und lag zuvor bei 0,04 mg/l.

Ob ein Haldensickerwasser neutral bis leicht basisch und schwermetallfrei bleibt oder ob es sauer wird, hängt letztlich vom Verhältnis des Säureproduktionspotenzials zur Pufferkapazität ab, also vom Gehalt des Bergematerials an oxidierbaren Sulfiden (insbesondere Pyrit) einerseits und dem Gehalt vor allem an Carbonaten andererseits [74].

Bei den höheren pH-Werten zu Beginn der Pyritverwitterung fällt Eisen als Hydroxid (Goethit FeOOH) aus. Durch die freiwerdende Schwefelsäure werden die im Bergematerial vorhandenen Erdalkalicar-

bonate unter Bildung von Gips ( $\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ) aufgelöst, wobei der pH-Wert des Sickerwassers im Hydrogencarbonat-Pufferbereich bei 7-8 gehalten wird. Sind am Ort der Pyritverwitterung keine Erdalkalicarbonate mehr vorhanden, fällt der pH-Wert stark ab, und es kommt zur Bildung von Jarosit ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ), der nur bei einem pH-Wert unter 3 stabil ist. Jarosit ist maßgeblich für die Pufferung im niedrigen pH-Bereich, da sich Jarosit bei Anhebung des pH-Werts unter Abgabe von Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) zersetzt und Goethit bildet [73]. Bezogen auf Arsen kommen also je nach pH-Wert des Porenwassers Goethit oder Jarosit als effektive Sorbenzien in Betracht, welche die Arsenkonzentration im Sickerwasser niedrig halten.

Zuvor schon hatte van Berk (1987) eine mustergültige Untersuchung der Steinkohlenbergehalde "Norddeutschland" südwestlich von Kamp-Lintford (Nordrhein-Westfalen) vorgelegt. Diese Bergehalde nimmt eine Fläche von 82 Hektar ein und hatte zum Zeitpunkt der Veröffentlichung des Untersuchungsberichts ein Schüttvolumen von etwa 2,5 Millionen Kubikmetern erreicht. Im ersten Abschnitt der Aufhaltung seit 1952 wurde das Bergematerial direkt auf der Geländeoberfläche angeschüttet, mit trockenem Fuß, und erreichte eine Höhe von etwa 60 Metern. Derweil wurde östlich davon Kiesabbau betrieben. Nach erfolgter Auskiesung wurde die Kiesgrube ab 1972 mit Bergematerial verfüllt und dann darauf aufgehaldet. Diese Haldenerweiterung steht mit nassem Fuß im Grundwasser [76: S. 33].

Im Rahmen der Untersuchung sind im Umfeld der Halde acht Trockenbohrungen abgeteuft worden, durch die gesamte quartäre Abfolge von Lockersedimenten des Holozäns (Tallehm mit Torf) und des Pleistozäns (Sand, Kies, Ton) hindurch bis in den Grafenberger Feinsand des Tertiärs hinein, der mit seiner geringen Wasserwegsamkeit die Basis des durchteuften Grundwasserleiters darstellt. Aus den Bohrungen waren schichtweise Sedimentproben aus verschiedenen Tiefen des Grundwasserleiters entnommen worden, zur vergleichenden mineralogischen Untersuchung der Sedimente im Grundwasser-Oberstrom mit denen im Unterstrom und der Bestimmung von Mineralneubildungen unter dem Einfluss des Haldensickerwassers [76: S. 27].

Der Grundwasserleiter selbst hat eine wassererfüllte Mächtigkeit von 12 bis 18 m. Die Bohrungen sind durchgehend mit PVC-Filterrohren ausgebaut worden, sodass das Grundwasser in verschiedenen Tiefen beprobt werden kann. Der im Oberstrom installierte Grundwasserbeobachtungsbrunnen 1471 erlaubt den Vergleich mit den Befunden der Wasseruntersuchungen aus den sieben Brunnen im Unterstrom der Halde [76: S. 29].

Das Wasser im Brunnen 1471 weist direkt unter dem Grundwasserspiegel einen Sauerstoffgehalt von 4,2 mg/l auf, doch ab 4 m Tiefe nur noch etwa 0,5 mg/l. Auch der Eh-Wert sinkt ab von über + 300 mV auf +100 mV in 18 m Tiefe, während der pH-Wert im circumneutralen Bereich liegt. Mit der Sauerstoffverarmung in der Tiefe geht eine entsprechende Zunahme des  $\text{CO}_2$ -Gehalts (gesamt) von 100 auf 350 mg/l einher und des Sulfidgehalts ( $\text{H}_2\text{S}$  gesamt) von 0 auf 0,01 mg/l in 18 m Tiefe unter dem Grundwasserspiegel. Der Gehalt an gelöstem Eisen bleibt unter 2 mg/l, Mangan unter 1 mg/l, und die Arsen- und Selengehalte sind unauffällig [76: S. 39].

Das bedeutet aber, dass im unbeeinflussten Grundwasser im Oberstrom der Halde bereits hypoxische Verhältnisse herrschen, keine günstige Voraussetzung für die nachfolgende Befruchtung mit dem Haldensickerwasser. Das von Süden her anströmende Grundwasser unterströmt die Halde. Dabei werden auch die Verfüllungen unterströmt, da die Auskiesung nicht bis zur Basis des Grundwasserleiters reicht. Ein wesentlicher Teilstrom des Grundwassers fließt der Horizontalbrunnenanlage der "Wassergewinnung Norddeutschland" zu. An der Unterstromseite zunächst dem Nordrand der Bergehalde sind vier Grundwasserüberwachungsbrunnen installiert (1443, 1444, 1445, 1469) [76: S. 33].

Wie sich herausgestellt hat, ist das Unterstromwasser über die ganze Tiefe des Grundwasserleiters bis zu seiner Basis stark beeinträchtigt. Denn das Haldensickerwasser ist derart mit gelösten Stoffen befrachtet, dass es infolge seiner größeren Dichte durch das spezifisch leichtere Grundwasser hindurch sinkt und die Stoffkonzentrationen in der Tiefe tendenziell höher sind als oben [76: S. 44].

Der Sauerstoffgehalt tendiert gegen Null, die Eh-Werte liegen zwischen +10 und +100 mV und stets unter denen im Kontrollbrunnen 1471, während die pH-Werte in zwei Brunnen tiefer als 7 liegen, in zwei Brunnen aber höher als im Kontrollbrunnen, nämlich um pH 7,5. Dementsprechend sind auch die Gehalte an gelöstem Eisen, Mangan und Sulfid ( $\text{H}_2\text{S}$  gesamt) durchweg noch weiter erhöht. Selen tritt in einem der Brunnen in Erscheinung. Auch die Arsenkonzentrationen sind durchweg erhöht bis zu 0,0047 mg/l [76: S. 39]. Die Zunahme der Arsenkonzentrationen im Grundwasser ist möglicherweise auf ihre Mobilisierung aus Oxidhydroxiden bei deren reduktiver Auflösung und Umbildung zu Eisen-carbonaten zurückzuführen [S.148]. Doch bleiben die Arsenkonzentrationen im Bereich der Geringfügigkeitsschwelle der LAWA für Arsen von 0,0026 mg/l.

Zum Zeitpunkt der Untersuchung waren es jedenfalls nicht die Arsengehalte des beeinträchtigten Grundwassers, die Anlass zur Besorgnis gaben. Doch hat van Berk (1987) darauf hingewiesen, dass der vorgefundene Zustand keineswegs ein abgeschlossener Vorgang ist, sondern ein dynamisches Geschehen. Denn der Stoffaustrag aus Bergehalden verändert sich quantitativ und qualitativ über den Verwitterungszeitraum hinweg. Das Aquifer-System stellt mit dem im Grundwasser gelösten Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) und den Carbonatmineralen im Lockergestein des Grundwasserleiters ein Puffersystem dar, das saure Sickerwässer aus der Halde abpuffern kann und den pH-Wert des Grundwassers im circumneutralen Bereich (pH 6,5-7,5) hält, solange diese Pufferkapazität nicht erschöpft wird [76: S. 51]. In der zeitlichen Entwicklung werden sich in frühen Phasen des Stoffaustrags aus der Halde, welche pH-Wert-Erhöhungen im Grundwasser zur Folge haben, stärker reduzierende Bedingungen im Grundwasser einstellen als in späteren Phasen, die zu pH-Wert-Erniedrigungen und damit zu einer Erhöhung des Redoxpotentials (Eh) führen [S. 64].

Die chemischen Reaktionen des Haldensickerwassers mit dem Grundwasser führen zu Übersättigungseffekten und Ausfällungen von neuen Mineralphasen. Die bei den Bohrungen beprobten Lockergesteine des Grundwasserleiters sind auf solche Mineralneubildungen untersucht worden. Als den Oberflächen von Gesteinskörnern aufgewachsene Minerale konnten Eisenmonosulfid, Calciumcarbonat, sideritische Mischcarbonate variabler Zusammensetzung, Gips und Eisen(III)oxidhydrat identifiziert werden [76: S.67]. Sideritische Carbonate stellten den größten Teil der Mineralneubildungen im Porenraum der Sande und Kiese des Grundwasserleiters [76: S. 74].

Im Grundwasser-Unterstrom der jüngeren Haldenerweiterung wurden noch Carbonate und Eisenmonosulfid ( $\text{FeS}$ ) ausgefällt [76: S.78]. Das geschieht bei Grundwasser-pH-Werten um 7,75 und begrenzt die  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration im Wasser auf ca. 3 mg/l. Verringert sich der pH-Wert unter 7,6, wird Eisenmonosulfid bereits instabil und löst sich unter Ausfällung von Eisencarbonat (Siderit  $\text{FeCO}_3$ ) auf [76: S. 155]. So erklärte sich, dass im Grundwasser-Unterstrom des älteren Haldenteils Eisenmonosulfid und Carbonate wieder aufgelöst und auch die ursprünglichen Kalkbestandteile des Gesteins angegriffen wurden [76: S. 79].

Mit weiter fallendem pH-Wert löst sich auch Siderit wieder auf, und die  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration im Grundwasser kann auf ca. 12 mg/l bei pH 7 ansteigen. Es bildet sich Calciumsiderit ( $\text{Fe}_9\text{Ca}(\text{CO}_3)_{10}$ ). Führt der Säureeintrag aus der Halde in das Grundwasser zum weiteren Absinken des pH-Werts unter 6,2, wird sich auch zuvor ausgefällter Calciumsiderit wieder auflösen, und die letzte Phase der Entcarbonatisierung des Grundwasserleiters mit deutlich steigenden  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen beginnt [76: S. 156].

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

1. Der Ablauf der Verwitterung von Ablagerungen pyrithaltiger Abfälle wird durch allgemeingültige chemisch-thermodynamische Prinzipien gesteuert und ist wohlverstanden.
2. Die Pyritverwitterung produziert laufend Schwefelsäure und führt zu einer verstärkten Mobilisierung von Eisen und Mangan wie auch Arsen.
3. Im Haldenkörper und im haldensickerwasserbeeinflussten Grundwasserleiter finden Pufferreaktionen statt, welche das Absinken des pH-Werts aufhalten können, bis das jeweilige Pufferpotential

aufgebraucht ist. Dabei handelt es sich zuerst um das Carbonat-Puffersystem, das den pH-Wert des Sickerwassers über pH 7 halten kann, während das Jarosit-Puffersystem zuletzt den pH-Wert bei pH 3 aufzufangen vermag.

4. Der pH-Wert ist ein die Stoffmobilisierung im Bergematerial entscheidend beeinflussender Faktor.
5. In einer Bergehalde und im haldensickerwasserbeeinflussten Grundwasserleiter laufen sowohl mineralzersetzende wie auch mineralneubildende Vorgänge ab. Unter den Neubildungen dominieren eisen- und manganhaltige Mineralphasen wie Oxidhydroxide, Siderite, Jarosit und Eisenmonosulfid, die sich unter wechselnden Eh-pH-Bedingungen bilden und wieder auflösen können.
6. Mit dem absinkenden pH-Wert des Haldensickerwassers verändert sich der Stoffaustrag aus Bergehalden im Lauf der Zeit sowohl qualitativ als auch quantitativ.
7. Die herrschenden schwach basischen bis sauren Bedingungen im Haldensickerwasser sind für die adsorptive Bindung von Spurenelementen wie Arsen und Selen an Feststoffoberflächen günstig zu beurteilen.
8. In haldensickerwasserbeeinflusstem Grundwasser herrschen sauerstoffverarmte (hypoxische) Bedingungen vor, die die Freisetzung und den Transport von Arsen begünstigen können, doch ist keine besorgniserregende Arsenkontamination des Grundwassers festgestellt worden.

Mitte der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts belief sich der Anfall von Berge auf rd. 50 Mio.t pro Jahr. Seither ist er infolge der sukzessiven Zechenstilllegungen stark im Rückgang und wird mit der gänzlichen Einstellung der Kohlenförderung um 2018 schließlich aufhören. Die Bergehalden werden zu Landschaftselementen und begrünt. Doch die darin ablaufenden chemischen Umsetzungsvorgänge gehen weiter und setzen noch lange Stoffe frei. Das ist kein abgeschlossenes Kapitel.

### 3.8 Kohleflugasche

Arsen kann in Torf und Kohlen in erhöhten Konzentrationen vorkommen. Smith (1980) hat für die Erdrinde einen durchschnittlichen Arsengehalt von 1 mg/kg angegeben, für eine typische Kohle aber 10 mg/kg [77].

Yudovich & Ketris (2005) haben den weltweiten Durchschnittsgehalt (sog. Clarke-Wert) von Arsen in Kohlen revidiert auf  $9,0 \pm 0,8$  mg/kg für Steinkohlen (*bituminous coals*) und auf  $7,4 \pm 1,4$  mg/kg für Braunkohlen (*lignites*). Auf die Asche bezogen liegen die Arsengehalte höher und näher beieinander:  $50 \pm 5$  bzw.  $49 \pm 8$  mg/kg [78: S. 146].

Multipliziert man die Clarke-Werte für Kohlen mit der Menge an Kohlen, welche jährlich in dt. Kohlekraftwerken verfeuert werden, kommt man auf die Gesamtmasse an Arsen, das mit den Kohlen zu Tage gefördert wird und in die Rückstände aus Kohlekraftwerken hierzulande eingeht. In dt. Steinkohlekraftwerken wurden im Jahr 1998 etwa 58 Mio.t Steinkohle verfeuert [118]:

$$9 \times 58 \text{ Mio.} = 522 \text{ Mio.g} = 522 \text{ t Arsen pro Jahr}$$

In dt. Braunkohlekraftwerken wurden im Jahr 1998 etwa 159 Mio.t Braunkohle verfeuert [118]:

$$7,4 \times 159 \text{ Mio.} = 1173,6 \text{ Mio.g} = 1173,6 \text{ t Arsen pro Jahr}$$

Addiert käme man auf fast 1700 t/a an Arsen, das aus diesem Prozess alljährlich in die Abfallwirtschaft eingespeist wird, wobei allerdings nicht berücksichtigt ist, dass sich der Clarke-Wert auf Trockenmasse bezieht, wohingegen den Kraftwerken die Kohlen im bergfeuchten Zustand angeliefert werden. Das würde den o.a. Schätzwert etwas verringern, doch die Größenordnung dürfte stimmen.

Die Variationsbreite der Arsengehalte in Kohlen reicht bis in den Promille-Bereich. Rüde (1996) hat eine Variationsbreite von 0 bis 2000 mg/kg angegeben [79: S. 3].

Im Fall einer slowakischen Kohle mit Arsengehalten von 900-1500 mg/kg, welche seit rd. fünfzig Jahren in einem Kohlekraftwerk im Distrikt Prievidza verfeuert wird, haben derart hohe Arsengehalte zu erheblichen Emissionen in die Atmosphäre und zu beträchtlichen Umweltbelastungen im weiteren Umkreis des Kraftwerks sowie erkennbaren gesundheitlichen Folgen für die ortsansässige Bevölkerung geführt, bis hin zu einer dramatisch angestiegenen Hautkrebshäufigkeit im am stärksten kontaminierten Gebiet [80].

Goetz *et al.* (1981) haben in neunundzwanzig Proben von Steinkohlen, welche in Kraftwerken in der Europäischen Gemeinschaft (EC) verfeuert worden sind, Arsengehalte von 1,46-63,37 mg/kg gefunden (Mittelwert 11,96 mg/kg). In fünf Proben von Kohlen deutscher Provenienz, welche in dt. Kraftwerken verfeuert worden sind, haben sie Arsengehalte von 3-13,5 mg/kg gefunden (Mittelwert 6,8 mg/kg) [81].

Kautz (1984) hat die Bandbreite der Arsengehalte von Steinkohlen, welche in dt. Kraftwerken verfeuert werden, mit 2-36 mg/kg angegeben (Mittelwert 13,6 mg/kg) [82].

Tauber (1987) hat ein anspruchsvolles Buch über Spurenelemente in Kohleflugaschen geschrieben. Er hat auf die Abhängigkeit des Spurenelementgehalts in Kohlen von deren Aschegehalt hingewiesen. So liegt der Arsengehalt von Steinkohlen aus dem Ruhrrevier mit geringen Aschegehalten (unter 10 Masse-%) bei nur 2-20 mg/kg Kohle, bei hohen Aschegehalten (10-30 Masse-%) hingegen zwischen 10 und 50 mg/kg [83: S. 35].

In einem dt. Kraftwerk mit Schmelzkammerfeuerung hat er Proben genommen und ihren Spurenelementgehalt analysiert, zuerst vier Proben der Einsatzkohlen, Steinkohlen aus dem Aachener Revier, darin Arsengehalte von 9,7-15,6 mg/kg nachgewiesen. Dann in zwei Flugascheproben aus selbigem Kraftwerk lagen die Arsengehalte bei 192 bzw. 306 mg/kg [83: S. 210].

Des Weiteren hat Tauber (1987) mehrere Steinkohleproben aus einem zweiten dt. Kraftwerk auf ihre Spurenelementgehalte analysiert. Sie wiesen folgende Arsengehalte auf: eine Ruhrkohle 6,3 mg/kg, zwei austral. Kohlen 3,6 bzw. 3,8 mg/kg, drei südafrik. Kohlen 2,2-3,8 mg/kg, vier poln. Kohlen 0,9-4 mg/kg. Dieses Kraftwerk war mit einer Trockenfeuerung, Trockenadditivverfahren (Kalksteineinblasung) und elektrostatischen Entstaubern ausgerüstet. Die Arsengehalte von Additivproben lagen unter 0,5 mg/kg. Die beprobten Flugaschen wiesen Arsengehalte von 10,4-96,5 mg/kg auf [83: S. 284].

Ein drittes dt. Kraftwerk war ein Heizkraftwerk mit Wirbelschichtfeuerung, in dem Ballastkohlen vermischt mit Kalkstein bei Feuerraumtemperaturen um 850°C verfeuert wurden. Der Arsengehalt einer Kohleprobe lag bei 25,2 mg/kg, einer Kalksteinprobe bei 12,1 mg/kg, in zwei Flugascheproben aus dem Fliehkraftentstauber (Zyklon) bei 22 mg/kg, in zwei Proben aus dem Gewerbeentstauber bei 116 bzw. 174 mg/kg [83: S. 313]. Der Vergleich der jeweiligen Spurenelementgehalte in den Rückständen der beprobten Kraftwerke 1 und 3 hat gezeigt, dass die Anreicherung der flüchtigen Elemente Arsen, Blei, Cadmium und Zink in den Flugaschen aus der Wirbelschichtfeuerung weniger ausgeprägt ist, was mit der niedrigeren Feuerraumtemperatur zusammenhängt [83: S. 323].

Die chemischen und mineralogischen Eigenschaften der festen Rückstände aus Kohlekraftwerken hängen von der Zusammensetzung der eingesetzten Kohlen ab, aber mehr noch vom Typ der Feuerungsanlage und deren Betriebsbedingungen. Bei Kraftwerken mit Schmelzkammerfeuerung herrschen Feuerraumtemperaturen von 1600 bis 1700°C. Die technologischen Eigenschaften der Rückstände sind deshalb ziemlich konstant. Demgegenüber wird in Kraftwerken mit Wirbelschichtfeuerung die aufgemahlene Kohle in einer Wirbelschicht, deren Träger Asche ist, bei Temperaturen um 850°C verfeuert. Der Vorteil ist, dass durch Zugabe von basischen Additiven eine Verminderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen direkt in der Wirbelschicht erfolgt und die NO<sub>x</sub>-Bildung infolge der niedrigeren Temperatur geringer ist als bei Anlagen mit höherer Feuerraumtemperatur. Die Zusammensetzung und technologischen Eigenschaften der Rückstände aus Wirbelschichtanlagen können stark variieren [84].

Kohleflugasche fällt bei der Entstaubung des Rauchgases an den elektrostatischen Filtern der Großkraftwerke als trockenes Pulver an. Sie besteht zu 50 bis 80 Prozent aus aluminosilicatischen Gläsern, dazu gesellen sich als wichtigste Minerale Quarz, Mullit und Hämatit. Die Korngrößen liegen bei 100 µm und beliebig darunter im submikroskopischen Bereich. Flugasche aus der Schmelzkammerfeuerung besteht überwiegend aus kugeligen, bei Feuerraumtemperaturen bis 1800°C glasig verschmolzenen Partikeln unterschiedlicher Korngröße. Flugasche aus der Trockenfeuerung besteht aus einzelnen Partikeln, die bei Feuerraumtemperaturen unter 1100°C nur z.T. geschmolzen und rund sind, zum großen Teil unregelmäßig geformt und porös. Flugasche aus der Wirbelschichtfeuerung mit Feuerraumtemperaturen um 850°C besteht aus kantigen, nicht glasigen Partikeln, die wenig fest und stark saugfähig sind. Ihr Anteil an Sulfat und Kalk ist häufig hoch. In Abhängigkeit vom Freikalkgehalt (CaO) zeigen Flugaschen puzzolanische Eigenschaften und binden mit Wasser ab. Zementtechnologisch gesehen haben Flugaschen aus Schmelzkammerfeuerungsanlagen die günstigsten Eigenschaften.

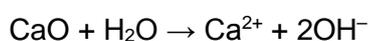
Kohleflugaschen können mit Wasser entweder alkalisch oder sauer reagieren. Theis & Wirth (1977) haben Elutions- und Extraktionsversuche an elf verschiedenen Flugaschen durchgeführt, die Elutionen als 24-stündige Schütteltests mit destilliertem Wasser bei einem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 1:5 und verschiedenen pH-Werten von 3, 6, 9 und 12. Dabei hat sich gezeigt, dass die Desorption der Spurenmetalle einem vorhersagbaren Muster abnehmender Freisetzung mit zunehmendem pH-Wert folgt, ausgenommen Arsen bei hohem pH-Wert [85]. Zwar haben die Autoren ihren Befund anders gedeutet, doch hängt das andersartige Verhalten von Arsen wohl damit zusammen, dass es Anionen bildet, welche durch die Übermacht an Hydroxylionen in der alkalischen Lösung von ihren Sorptionsplätzen verdrängt werden, wohingegen viele Schwermetalle Kationen bilden, welche bei hohen pH-Werten als schwerlösliche Metallhydroxide ausgefällt werden.

Theis & Wirth (1977) haben die gleichen Flugascheproben mit drei unterschiedlichen Lösungen extrahiert. Die mildeste Extraktion ist mit einer Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung bei pH 3 durchgeführt worden, die selektiv auf Manganoxide wirkt und wenig Eisen und Aluminium extrahiert. Die zweite Extraktion ist mit Ammoniumoxalat-Lösung durchgeführt worden, welche die röntgenamorphen Oxide des Eisens, Mangans und Aluminiums angreift. Zur Bestimmung der Gesamtgehalte an Spurenelementen sind die Ascheproben in Flusssäure und Königswasser aufgelöst worden. Durch den Vergleich der Mengen an gelösten Spurenelementen ist es oft möglich gewesen, die Oxide zu bestimmen, an welche die Spurenelemente gebunden sind. So konnte festgestellt werden, dass sie zumeist mit bestimmten Oxidphasen des Eisens, Mangans oder Aluminiums assoziiert sind, welche an der Oberfläche von Flugascheteilchen liegen, wobei amorphes Eisenoxid mengenmäßig im Vordergrund steht [85].

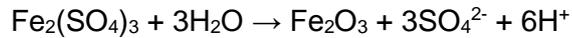
Arsen erwies sich weitgehend mit oxalateextrahierbaren Phasen assoziiert, im Mittel zu 93 Prozent, bezogen auf den Arsengesamtgehalt der Proben. In neun von zehn darauf untersuchten Flugascheproben war Arsen an amorphes Eisenoxid gebunden, nur in einer Probe an amorphes Aluminiumoxid, das in jener Probe in großen Mengen die Oberfläche von Flugaschepartikeln überzog [85].

Auch konnten Theis & Wirth (1977) in ihren Versuchen feststellen, dass es auf die relativen Mengen an Calciumoxid und amorphen Eisenoxiden an der Oberfläche von Flugascheteilchen ankommt, die letztendlich die saure oder basische Reaktion mit Wasser bestimmen. Demnach soll ein Eisen/Calcium-Verhältnis von etwa 3:1 die ungefähre Grenze zwischen einer sauren und einer basischen Flugasche ziehen [85].

Reardon *et al.* (1995) haben die anfänglich alkalische Reaktion von calciumreichen Flugaschen der Hydrolyse von Erdalkalioxiden wie Calciumoxid (CaO) und Magnesiumoxid (MgO) zugeschrieben, die den pH-Wert des Eluats nach oben treibt [86]:



Dem entgegen wirkt die Auflösung von Borsäure ( $B_2O_3$ ) und sauren Salzen wie Eisensulfat ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) und Aluminiumsulfat ( $Al_2(SO_4)_3$ ), die hydrolytisch gespalten werden, dabei Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) freisetzen sowie hydratisiertes Eisenoxid ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ) und Aluminiumoxid ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ) an der Oberfläche der Flugaschepartikel zurücklassen [86]:



Treibt man die Analogie noch weiter, dann wäre denkbar, dass auch Arsen im heißen Rauchgasstrom zuerst Metallarsenate wie Eisen(III)arsenat ( $FeAsO_4$ ) bildet, das ebenfalls hydrolytisch gespalten wird und wiederum hydratisiertes Eisenoxid plus gelöstes Arsenat ( $H_2AsO_4^-$ ) bildet, welches dann in saurer Lösung leichthin am frisch ausgefällten Eisenoxidhydrat adsorbiert werden könnte, das die Partikeloberflächen überzieht:



Der Gedanke an Eisenarsenat als primärer Phase in Kohleflugasche taucht bereits bei Theis & Wirth (1977) und dann wieder bei Reardon *et al.* (1995) auf.

Die Bandbreite der Arsengehalte in Kohleflugaschen reicht bis in den Promille-Bereich. Page *et al.* (1979) haben an Hand von Literaturdaten eine Bandbreite von 2,3-6300 mg/kg angegeben [75]. Goetz *et al.* (1981) haben in vierzehn Proben von Flugaschen aus Kraftwerken in der Europäischen Gemeinschaft (EC) Arsengehalte von 10-448 mg/kg (Mittelwert 125 mg/kg) gefunden. In drei Schlackeproben aus dt. Kraftwerken lagen die Arsengehalte bei 14,8-20 mg/kg [81]. Kautz (1984) hat zwei Einzelanalysen von E-Filteraschen aus Steinkohlekraftwerken veröffentlicht, aus einer Schmelzkammerfeuerung und einer Rostfeuerung mit Arsengehalten von 147 bzw. 230 mg/kg [82].

Heinrichs *et al.* (1984) haben für westdeutsche Kraftwerke mittlere Arsengehalte in Braunkohlen von 2,2 mg/kg angegeben, in Steinkohlen 12-13 mg/kg. Demgegenüber lagen die Arsengehalte in Flugasche aus Braunkohle-Trockenfeuerung bei 16 mg/kg, in Flugasche aus Steinkohle-Trockenfeuerung bei 155 mg/kg und in Flugasche aus Steinkohle-Schmelzkammerfeuerung sogar bei 447 mg/kg [87]. Diese Zahlen belegen die Anreicherung von Arsen in Rückständen aus Kohlekraftwerken im Vergleich zum Arsengehalt in den Einsatzkohlen.

Theis & Gardner (1990) haben für Kohlerostaschen Arsengehalte von 0,5-18 mg/kg angegeben, für Flugaschen 6-1200 mg/kg [88]. Gruber (1993) hat den Arsengehalt der Flugasche aus dem slowakischen Braunkohlekraftwerk Novaky mit 2500 mg/kg angegeben [89].

Meyrahn *et al.* (1996) haben als Mittelwert des Arsengehalts in Braunkohleflugasche aus Brikettierkohle des niederrheinischen Reviers 12 mg/kg angegeben. Die Arsenkonzentration im Eluat nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) bleibt unter der Nachweisgrenze (<0,001 mg/l) [90: Tab. 2].

Bambauer (1998) hat den Arsengehalt in Flugaschen aus hauptsächlich dt. Braunkohlekraftwerken mit 3-190 mg/kg angegeben, in Flugaschen aus dt. Steinkohlekraftwerken mit 500 mg/kg [91]. Einzelne Abfallanalysen von Brasser *et al.* (1998) weisen für Flugasche aus einem Braunkohlekraftwerk einen Arsengehalt von 98 mg/kg aus, für Flugasche aus einem Steinkohlekraftwerk 49 mg/kg Asche [92: S. 53].

Hagemann *et al.* (2006) haben Röntgenfluoreszenz-Analysen von einer Steinkohleflugasche mit einem Arsengehalt von 16 mg/kg und drei Braunkohleflugaschen (BFA) mit Arsengehalten von 12-125 mg/kg veröffentlicht [44: Tab.27 ff.]. Die BFA-Probe Nr.157 mit einem Arsengehalt von 100 mg/kg zeigte dann in der nasschemischen Analyse einen Gehalt von 98 mg/kg [Tab.34]. Herbert & Reichelt (2009) haben in einer Einzelprobe einer dt. Braunkohleflugasche einen Arsengehalt von 142,8 mg/kg bestimmt [93: S. 30].

Eary *et al.* (1990) haben aus verschiedenen Literaturquellen die Bandbreite der Konzentrationen der Nebenelemente Arsen, Selen und Bor in Böden, Kohlen, Bettaschen und Flugaschen sowie Rauchgasentschwefelungsschlammern zusammengestellt. Sie geben die Arsengehalte von Kohlen mit 0,5-106 mg/kg an, von Bettaschen mit 0,02-168 mg/kg und von Flugaschen mit 2-440 mg/kg. Zusätzlich haben sie Elementgehalte in Ölaschen angeführt, für Arsen eine Bandbreite von 3-10.000 mg/kg [94].

Eary *et al.* (1990) zitieren Summers *et al.* (1983), dass Arsen zu 65 bis 100 % des Gesamtgehalts auf den Oberflächen der Flugaschepartikel angereichert sei. Der Grund ist, dass Elemente, welche sich bei der Verfeuerung verflüchtigen, dann bei Abkühlung des Rauchgases in unterschiedlichen Raten kondensieren. Die flüchtigsten Elemente, welche als letzte kondensieren, werden an den feineren Partikeln niedergeschlagen. Ihre oberflächliche Anheftung hat zur Folge, dass sie bei ansetzenden Verwitterungsvorgängen für Lösungen leichter zugänglich sind und deshalb frühzeitig leichter abgelöst werden können [94].

Schon Davison *et al.* (1974) hatten herausgefunden, dass Konzentrationen von Arsen und Antimon sowie einer Reihe von Schwermetallen und auch Schwefel in Flugaschepartikeln mit abnehmender Korngröße deutlich zunehmen. Während in der Größenfraktion  $>74 \mu\text{m}$  einer Flugascheprobe eine Arsenkonzentration von 180 mg/kg gefunden wurde, lag sie in der Fraktion  $5-10 \mu\text{m}$  bei 800 mg/kg und in der Fraktion  $1,1-2,1 \mu\text{m}$  sogar bei 1700 mg/kg. Spurenelemente in der Kohle, die bei hohen Temperaturen verflüchtigt werden und bei Abkühlung des Rauchgases kondensieren, werden an Partikeln in Abhängigkeit von deren Größe adsorbiert [95]. - Das kann damit zusammenhängen, dass mit abnehmender Korngröße der Aschepartikel deren spezifische Oberfläche zunimmt, welche für die Adsorption zur Verfügung steht. Freilich stellt die gröbere Fraktion die Hauptmasse der abgeschiedenen Flugasche.

Arsen und Antimon wie auch Blei und Cadmium sind in der feineren, lungengängigen Fraktion ( $<5 \mu\text{m}$ ) von Kohleflugaschen nachweislich stärker angereichert als in der gröberen [81]. Shoji *et al.* (2002) geben für Flugaschen aus der experimentellen Verfeuerung von sieben amerik. Kohlen verschiedener Provenienz, darunter vier Steinkohlen (*bituminous coals*), zwei Braunkohlen (*lignite coals*) und einer im Inkohlungsgrad dazwischen liegenden Kohle (*subbituminous*) Arsengehalte zwischen 63 und 462 mg/kg für die feinere Partikelfraktion ( $<2,5 \mu\text{m}$ ) an und zwischen 45 und 206 mg/kg für die gröbere Fraktion ( $>2,5 \mu\text{m}$ ) [96].

Nach Pacyna (1987) tritt Arsen im Rauchgas von Kohlefeuerungsanlagen in erster Linie als Arsentrioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) in Erscheinung, also in dreiwertiger Form, wie übrigens auch in den Röstgasen von NE-Metallhütten [97]. Das besagt noch nicht, dass es dann in der Flugasche ebenfalls in dreiwertiger Form vorliegt.

Verschiedene Autoren haben bei Auslaugversuchen an Kohleflugaschen mit destilliertem Wasser in den Eluatn Arsen sowohl in fünfwertiger als auch dreiwertiger Form in unterschiedlichen Proportionen nachgewiesen, was darauf hindeutet, dass Arsen in Flugaschen in drei- und fünfwertiger Oxidationsstufe vorliegen kann [98; 99]. Doch haben van der Sloot *et al.* (1985) aus entsprechenden Versuchen den Schluss gezogen, dass Arsen und auch Antimon aus Flugaschen primär als As(III) und Sb(III) freigesetzt werden, gefolgt von der Oxidation zu As(V) bzw. Sb(V) und Adsorption an Feststoffen [100].

Demgegenüber konnten Shoji *et al.* (2002) mit Hilfe der röntgenabsorptionsspektroskopischen Analyse von feinen Aschepartikeln aus einer experimentellen Verbrennung von sieben verschiedenen Kohlesorten (Stein- und Braunkohlen) Arsen nur in fünfwertiger Form nachweisen [96].

Zevenhoven *et al.* (2007) zitieren Veröffentlichungen von Seames & Wendt (2000) und Sterling & Helble (2003), die gezeigt haben sollen, dass Arsen in calciumreichen Flugaschen als Calciumarsenat ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  und  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ) vorliegt, d.h. in fünfwertiger Form, dennoch annehmen, dass Arsen aus dem

Abgas in dreiwertiger Form als Arsentrioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) abgeschieden und daraufhin As(III) zu As(V) oxidiert wird [101].

Von Resch & Burgmann (1981) analysierte Feuerraumaschen und Flugaschen aus dt. Steinkohlekraftwerken mit Trockenfeuerung und Feuerraumtemperaturen weit über  $1000^\circ\text{C}$  wiesen Arsengehalte von 6-18 mg/kg bzw. 22-49 mg/kg auf. Mit diesen Aschen sind Auslaugversuche nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) mit vollentsalztem Wasser bei einem Feststoff/Wasser-Verhältnis von 1:10 durchgeführt worden, vier Flugascheproben und drei Feuerraumaschen. Wegen ihrer hohen Freikalkgehalte (CaO) lagen die pH-Werte der Eluate nach 24-stündigem Schütteln teilweise über 12,5. Drei Versuchsreihen sind durchgeführt worden: (a) Standardtest 24 Std., (b) dito 10 Tage ohne Eluatentnahme während des Schütteltests und (c) 10 Tage bei täglichem Wasserwechsel, Elementanalysen erst am Schluss der Versuche nach 10 Tagen. In den Versuchsreihen b und c fiel der pH-Wert der Flugascheeluete binnen 10 Tagen von etwa 12,5 auf 11,6 bzw. 11,1. Die Arsengehalte der analysierten Eluate fielen wie in Tabelle 3 dargestellt aus [102].

Tabelle 3: Arsengehalte von Flugaschen und Feuerraumaschen (mg/l)

Versuch	Flugaschen	Feuerraumaschen
(a)	0,002-0,024	0,004-0,014
(b)	0,001-0,009	0,008-0,012
(c)	0,004-0,121	0,005-0,027

Wie zu erkennen, unterscheiden sich die Arsengehalte der Eluate aus der 24-stündigen Elution (Standardtest) kaum von denen der Eluate aus der zehntägigen, ununterbrochenen Elution. Doch sieht es so aus, dass bei der Versuchsreihe (c) nach täglichem Wasserwechsel die analysierten Eluate aus dem zehnten Schütteltest höhere Arsengehalte aufgewiesen haben als aus dem Standardtest, zumal wenn man bedenkt, dass mit den verworfenen neun Eluaten zuvor auch deren Arsengehalte eliminiert worden sind, also kumulativ eine insgesamt höhere Arsenmenge aus ein und demselben Probematerial in Lösung gegangen ist.

Daraus könnte der Schluss gezogen werden, dass sich nach jedem Wasserwechsel zwischen der Probe und dem Wasser erneut ein chemisches Gleichgewicht einstellen musste und dadurch das Probematerial stärker beansprucht worden ist als beim zehntägigen, ununterbrochenen Schütteltest, wo sich das Gleichgewicht in aller Ruhe einstellen konnte. Schließlich ist bei der zehntägigen Elution mit täglichem Wasserwechsel das Probematerial mit zehnmal so viel Wasser gewaschen und gespült worden, als beim Standardtest, nämlich mit 10 Litern auf 100 g Materialprobe anstatt mit 1 Liter beim Standardtest. Vielleicht entspricht der Elutionsversuch mit mehrfachem Wasserwechsel eher den Verhältnissen in einer Ascheablagerung, die intermittierend von Niederschlagswasser durchsickert wird, jedenfalls im oberflächennahen Bereich. Das kann zur Umlagerung von Arsen in tiefere Bereiche der Ablagerung führen.

Bei solchen Auslaugversuchen an Aschen muss man sich darüber im Klaren sein, dass Kohleflugaschen keineswegs chemisch inert sind, sondern ausgesprochen reaktiv sein können. Enthalten sie freien Kalk, so reagiert das Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) mit Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid (Portlandit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), der sich langsam auflöst und zusammen mit weiteren alkalischen Bestandteilen wie Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ), Kaliumhydroxid ( $\text{KOH}$ ) und Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) für eine stark alkalische Reaktion des Eluats sorgt. Diese Lauge greift andere Aschebestandteile an, insbesondere silicatisch-aluminatische Glasphasen, und reagiert sich an diesen ab, zuerst unter Bildung von Ettringit (Tricalciumaluminat-Trisulfat-Hydrat  $[\text{Ca}_3(\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \bullet 12\text{H}_2\text{O}]_2 \bullet (3\text{SO}_4) \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ) als einem Zwischenprodukt. Das in den Versuchen von Resch & Burgmann (1981) beobachtete Fallen des pH-Werts unter 12 signalisiert, dass Portlandit nach zehn Tagen aufgelöst war und sich Ettringit gebildet hatte. Mit dieser langsam voranschreitenden Mineralumwandlung durch die Hydratation von Hochtemperaturphasen in

der Asche geht die Zerstörung oder elektrische Umladung von Feststoffoberflächen einher, an die Arsen gebunden war, sodass Arsen gleichfalls in Lösung gebracht wird, bis es an anderen, neu gebildeten Oberflächen wieder adsorbiert wird. Das sind langsam ablaufende Reaktionen, die auch nach zehn Tagen keineswegs abgeschlossen sind.

Turner *et al.* (1982) haben im Auftrag des amerikanischen Elektroenergie-Forschungsinstituts (EPRI) die Zusammensetzung und das Auslagerverhalten von Steinkohlekraftwerksflugaschen untersucht und besonderes Augenmerk auf das Verhalten von Arsen unter Ablagerungsbedingungen gerichtet. Dazu wurden in zwölf Kohlekraftwerken im US-Bundesstaat Tennessee sowohl Kohleproben als auch Flugascheproben genommen, auf ihre Elementgehalte analysiert und diese Elementgehalte der Kohleproben und der Flugascheproben miteinander korreliert. Des Weiteren wurden Proben der Abwasserabläufe aus den zugehörigen Ascheabsetzteichen analysiert. Die Betreiber der Kraftwerke dort bedienen sich eines einfachen Systems, indem die trocken abgezogene Flugasche mit Wasser vermischt in Absetzteiche eingespült wird, wo sie sich ablagert und verbleibt, ein Verfahren, das hierzulande nicht praktiziert wird. Das solchermaßen geklärte Spülwasser läuft am anderen Ende des Teichs hinaus und wird in den jeweiligen Vorfluter eingeleitet. Chemikalien werden nicht zugesetzt, sodass dieses System den Sedimentationsverhältnissen in einem natürlichen Gewässer nicht unähnlich ist und eine geochemische Betrachtungsweise erlaubt. Die Untersuchungsbefunde wurden durch ergänzende Auslagerversuche an Flugascheproben im Labor untermauert [98, 103].

Elf analysierte Kohleproben wiesen Arsengehalte zwischen 3,5 und 24 mg/kg auf, im Mittel 12,1 mg/kg. In 22 Flugascheproben aus denselben elf Kohlekraftwerken lagen die Arsengehalte zwischen 30 und 513 mg/kg, im Mittel 150 mg/kg - man erkennt die Anreicherung. Auch die Eisengehalte in den 22 Flugascheproben variierten. Sie lagen zwischen 2,52 und 21,9 Gew.-%, im Mittel 9,86 %. Auf Grund der ganz unterschiedlichen Gehalte der verfeuerten Kohlen an Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) als Quelle der Säurebildung einerseits und an Erdalkalien als Quelle hoher Alkalinität andererseits unterschieden sich die Säuregrade der Abwässer aus den zwölf untersuchten Ascheabsetzteichen erheblich. Sie überspannten eine Breite von pH 5,7 bis 10,7, was den Felduntersuchungen über das Mobilitätsverhalten aller betrachteten Spurenelemente zugute kam. Wie es schien, begünstigen saure Verhältnisse eine höhere Mobilisierung der meisten Spurenelemente aus Flugaschen, insbesondere Eisen, Mangan, Kupfer, Zink und Cadmium. In Ascheabsetzteichen mit neutralen bis alkalischen Verhältnissen hingegen scheinen Elemente, die in wässriger Lösung Anionen bilden, wie Arsen, Selen, Chrom und Molybdän, deutlich mobilisiert zu werden [103].

Die Arsengehalte waren weder im schwach sauren Bereich (pH <7) noch in stark alkalischen Bereich (pH >10) auffällig hoch, sondern nur im basischen Milieu (pH 7-10). Die Spannbreite der Arsengehalte in den Teichabläufen lag zwischen <0,0005 und 0,15 mg/l. Dabei blieb der Anteil von As(III) am Gesamtgehalt gering, in jedem Fall unter 0,001 mg/l [103].

Die Mobilität des Arsens unter den belüfteten Verhältnissen der Teichoberfläche wird dort im leicht sauren und neutralen Bereich mutmaßlich durch Sorption an Eisenoxidhydroxiden eingeschränkt, im stark alkalischen Bereich durch Bildung von gering löslichen Metallarsenaten. Wie in einem derartigen System zu erwarten, waren die Gehalte an gelöstem Eisen und Mangan im Teichablaufwasser bei pH 5,7 vergleichsweise noch am höchsten (Fe 0,129 mg/l, Mn 0,285 mg/l), mit abnehmender Acidität entsprechend deutlich geringer [103].

Turner *et al.* (1982) haben die gemessenen Arsengehalte der Teichabläufe nicht als bedenklich angesehen, zumal das Arsen fast vollständig in fünfwertiger Form vorlag. Arsen wird offenbar im belüfteten Oberflächenwasser der Absetzteiche oxidiert und schon dort der Lösung weitgehend entzogen, ebenso wie gelöstes Eisen und Mangan und in chemischer Wechselwirkung mit deren Oxiden. Bezeichnenderweise wies eine Ockerflocke, welche nahe dem Abfluss eines dieser Absetzteiche entnommen und analysiert worden war, einen Arsengehalt von über 10.000 mg/kg auf, bezogen auf Trockengewicht [103].

Verglichen mit dem geringen Arsengehalt des Oberflächenwassers wies allerdings das Porenwasser, welches aus der wassergesättigten Zone einer der Ascheablagerungen gewonnen wurde, in 10-12 m Tiefe einen erhöhten Gehalt an gelöstem Arsen bis rd. 1,5 mg/l auf, welches obendrein größtenteils in dreiwertiger Form vorlag [98].

Im Gefolge dieser Felduntersuchungen von Turner *et al.* (1982) durchgeführte Auslaugversuche im Labor mit den gleichen Kohleflugaschen zeigten erhebliche Unterschiede zwischen den Flugaschen, auch was die Menge und Form des Arsens anbetraf, das anfänglich aus den Ascheproben in Lösung ging. Elutionen mit destilliertem Wasser ergaben, dass nur eine der Flugaschen ein saures Eluat lieferte, wohingegen die anderen Aschen nahezu neutrale bis stark alkalische Eluate lieferten, wobei der pH-Wert im Allgemeinen mit der Elutionsdauer anstieg. Die pH-Wert-Spanne der verschiedenen Ascheeluate reichte von 4 bis 12. Es wurde nicht bestätigt, dass As(III) die anfänglich freigesetzte Form des Arsens aus Kohleflugaschen sei, obschon ein solcher Fall vorkam, doch nicht systematisch und generalisierbar in Bezug auf die in trockenen Flugaschen etwa vorherrschende Arsenspezies [98, 103].

Weitere Elutionsversuche wurden mit auf bestimmte pH-Werte eingestellten Lösungen gemacht. Dabei stellte sich heraus, dass die Konzentrationen von As(V) in den Eluaten systematisch in Funktion des pH-Wertes variierten, wohingegen die As(III)-Konzentrationen unabhängig vom pH-Wert über eine weite Spanne von pH 3 bis 12 nahezu gleich blieben. Dieses Auslaugverhalten von Arsen aus Kohleflugaschen untermauerte die Befunde aus den Felduntersuchungen [103].

Turner *et al.* (1982) zogen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass über das Spurenelement Arsen hinaus, wo ihnen die Umweltrelevanz bei der Flugascheablagerung bereits hinreichend geklärt erschien, noch weitere Schlüsselemente in Betracht kommen, die bei der Ablagerung von Kohleflugasche ein Umweltproblem schaffen könnten, und zwar Chrom, Selen, Antimon, Molybdän, Bor und Fluor, alles Anionenbildner [103].

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

1. Absetzteiche für Kohleflugaschen unterscheiden sich von naturnahen Gewässern mitunter durch hohe Alkalinität des Wassers, welche die Freisetzung von Arsen und anderen anionenbildenden Spurenelementen fördern kann.
2. Während im belüfteten Oberflächenwasser solcher Absetzteiche As(V) vorherrscht, kann im sauerstoffverarmten Porenwasser der sedimentierten Asche As(III) die vorherrschende Spezies sein.
3. Die Freisetzung von As(III) aus Kohleflugasche ist über einen weiten Bereich von pH 3 bis 12 pH-Wertunabhängig.
4. Diese unter schwach reduzierenden Bedingungen mobilisierbare dreiwertige Form des Arsens stellt bei Ascheablagerung an der Erdoberfläche und bei Einbringung in untertägige Bergwerke möglicherweise eine Gefahr für das Grundwasser dar.

Seyfried & Peters (1987) haben eine Altablagerung bei Lünen (Nordrhein-Westfalen) untersucht, wo bis 1957 auf einem größeren Gelände Auffüllungen mit Flugaschen aus einer Schmelzkammerfeuerungsanlage stattgefunden hatten, mit Schütthöhen bis 15 m, z.T. in Wasserlöcher. Dreißig Jahre später ist eine 7,5 m tiefe Bohrung bis in den gewachsenen Untergrund niedergebracht worden. Das Bohrprofil zeigte von 0,3 bis 6,5 m Tiefe reine Flugasche, nur in den oberen 30 cm eine Abdeckung aus Sand vermischt mit Kesselasche und Flugasche. In 3,5 m Tiefe stand Grundwasser an. Der Arsengehalt dieses Stauwassers lag bei 0,057 mg/l [104].

Zu Vergleichszwecken haben Seyfried & Peters (1987) Auslaugversuche an zwei Flugascheproben nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) mit Wasser durchgeführt, Proben aus einer Schmelzkammerfeuerung und aus einer Trockenfeuerung. Bei Eluat-pH-Werten von 11,1 bzw. 12,5 lagen die Arsengehalte in den Eluaten bei 0,072 bzw. 0,006 mg/l [104].

Roeder *et al.* (1987) haben Analysen der metallischen Nebenbestandteile in Rückständen aus der Rauchgasreinigung und in ihren Eluaten veröffentlicht, und zwar in einer anhydrit- und calciumoxidhaltigen ZWS-Asche aus einer Wirbelschichtfeuerungsanlage, in einem KW-Staub, d.h. einem trockenen Rückstand aus der Trockensorption eines Kraftwerks, der calciumsulfat- und -sulfithaltig war, sowie in einem calciumchloridhaltigen Filterstaub aus einer Müllerbrennungsanlage (MVA). Im wässrigen Auszug reagierten alle drei Rückstände alkalisch ( $\text{pH} > 12,5$ ), was auf Restgehalte von freiem Kalk ( $\text{CaO}$ ) schließen lässt. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Arsengehalte wurden in den Rückstandsproben, sowie Arsenkonzentrationen in den Eluaten nach DEV S4 (in mg/l) festgestellt [105].

Tabelle 4: Arsengehalte in den Rückstandsproben (mg/kg) und Arsenkonzentrationen in den Eluaten

	ZWS-Asche		KW-Staub		MVA-Staub	
	Rückstand	Eluat	Rückstand	Eluat	Rückstand	Eluat
pH		13		12,6		12,7
As	14,1	0,001	3,9	0,002	5,8	0,001

Wie zu erkennen, waren die Arsenkonzentrationen in den Eluaten von Seyfried & Peters (1987) und Roeder *et al.* (1987) ausgesprochen niedrig, was beruhigend wirken konnte. Dann hat Tauber (1987) an sieben Ascheproben aus dt. Steinkohlekraftwerken verschiedene Auslaugversuche durchgeführt, einer Flugasche aus einer Schmelzkammerfeuerung, vier Flugaschen aus einer Trockenfeuerung mit Kalksteineinblasung und drei Aschen aus einer Wirbelschichtfeuerung. Alle sieben Aschen reagierten alkalisch mit pH-Werten zwischen 10,36 und 12,6. Die Flugascheproben mit dem niedrigsten pH-Wert von 10,36 stammten aus der Schmelzkammerfeuerungsanlage. Von allen Ascheproben hatte sie den höchsten Arsengehalt von 306 mg/kg (Probe KS FAgEs 5). Deshalb soll sie hier herausgegriffen werden. Denn auch ihre Eluate erreichten bei den Auslaugversuchen die höchsten Arsenkonzentrationen bis über 2,5 mg/l und übrigens auch die höchsten Selenkonzentrationen [83: S. 358].

Ein erster Auslaugversuch wurde als statischer Schütteltest an 10 g Probematerial (Korngröße  $< 9 \mu\text{m}$ ) mit 1000 ml deionisiertem Wasser durchgeführt (Flüssigkeits/Feststoff-Verhältnis 100), dessen pH-Wert durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure auf pH 4 eingestellt und nach Schüttelzeiten von 2, 16 und 24 Std. ggf. nachgestellt wurde. Im Anschluss an die letzte pH-Einstellung wurde abfiltriert und dem Eluat zur Stabilisierung nochmals 2 ml konz. Salpetersäure zugesetzt [83: S.330]. Die Arsenkonzentration im Eluat (bei  $\text{pH} \approx 4$ ) lag bei 2,2 mg/l, was einer Auslaugungsrate von 71 Prozent entsprach, bezogen auf den Arsengehalt der Ascheprobe [S. 458].

Am exemplarischsten war der Kaskaden-Schütteltest mit 25 g mechanisch unvorbehandeltem Probematerial, welches mit 500 ml deionisiertem Wasser zu wiederholten Malen eluiert wurde, wobei das Deionat mit konz. Salpetersäure auf pH 4 eingestellt war. Jede Ascheprobe wurde 23 Std. geschüttelt, dann abfiltriert und der Filtrückstand erneut mit 500 ml Deionat (pH 4) versetzt und 23 Std. geschüttelt usw., bis für jede Probe fünf Eluate vorlagen, denen kumulierte Flüssigkeits/Feststoff-Verhältnisse (L/S) von 20, 40, 60, 80, 100 zugeordnet werden konnten [83: S. 340]. Die besagte Flugasche KS FAgEs 5 lieferte für Arsen die in der folgenden Tabelle aufgeführten Arsenkonzentrationen [S.458].

Tabelle 5: Arsenkonzentrationen in der Flugasche – Probe KS FAgEs 5

L/S-Verh.	pH-Wert	Arsen [mg/l]	AR %
20	11,48	1,899	12,2
40	10,47	1,649	23,0
60	9,9	2,520	39,5
80	9,9	1,125	46,9

L/S-Verh.	pH-Wert	Arsen [mg/l]	AR %
100	9,4	2,593	63,8

Bei diesem Kaskadenversuch addierten sich die Auslaugungsraten (AR) kumulativ auf 63,8 Prozent, bezogen auf den Arsengehalt der Ascheprobe, bei absinkendem pH-Wert, ohne dass ein Ende der Arsenelution abzusehen war [83: S. 458]. Diese beiden Auslaugversuche an ein und derselben Flugasche haben gezeigt, dass Arsen für die Auslaugung in hohem Maß verfügbar ist und sowohl unter mineral-sauren Bedingungen (pH 4) als auch unter alkalischen Bedingungen (pH >9) gleichermaßen eluierbar ist.

Festzuhalten ist, dass Tauber (1987) - anders als Seyfried & Peters (1987) - seine Auslaugversuche nicht mit destilliertem Wasser, sondern mit salpetersauren Lösungen durchgeführt hat. Doch hatte die besagte Probe KS FAg<sub>5</sub> ein ausreichendes Säurepufferungsvermögen, um die Eluat-pH-Werte alkalisch zu halten (pH >9). Festzustellen war, dass die Arsenauslaugung durch alle fünf Kaskaden unvermindert hoch blieb: Arsen wurde langsam aber stetig ausgelaugt. Bei dieser Ascheprobe aus einer Schmelzkammerfeuerung war die Auslaugung von Arsen und Selen besonders auffällig. Hohe Arsen- und Selengehalte im Probematerial führten in Verbindung mit ihrer hohen Oberflächenverfügbarkeit zu hohen Konzentrationen in den Eluaten [83: S.380]. Bei der Schmelzkammerfeuerung mit Flugasche-rückführung begünstigt die Kombination von hohen Feuerraumtemperaturen und niedrigen Rauchgasentstaubungstemperaturen die Oberflächenverfügbarkeit auslaugbarer Elemente [S. 370].

Verglichen damit ergaben die Auslaugversuche an Flugascheproben aus einer Trockenfeuerung mit Kalksteineinblasung beim Kaskaden-Schütteltest Eluate mit Arsenkonzentrationen fast immer unterhalb der Nachweisgrenze. Doch für Selen wiesen diese Proben ein hohes Auslaugpotenzial bis zu 90 Prozent ihres Gehalts auf. Eine Erklärung wäre, dass durch die Kalksteineinblasung Calciumarsenat entsteht, das wenig wasserlöslich ist [83: S. 358].

Entsprechende Auslaugversuche an Ascheproben aus einer Wirbelschichtfeuerung ergaben insgesamt relativ geringe Eluatkonzentrationen, doch nahmen die Arsenkonzentrationen der Eluate von der Bettasche über Flugaschen aus den Zyklonen bis zur Flugasche aus dem Gewerbeentstauber zu und zeigten die höhere Oberflächenverfügbarkeit in Flugaschen gegenüber der Bettasche [83: S. 358].

Tauber (1987) hat aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass vornehmlich bei Aschen aus der Schmelzkammerfeuerung die Auslaugbarkeit von Arsen und Selen zu beachten sei. Auch Molybdän ist stark auslaugbar [83: S. 380]. Kohleflugaschen sind in Hinblick auf ihre Gehalte an bestimmten Spurenelementen als "schwach kontaminiert" anzusehen. Wird Flugasche als Betonzuschlag verwertet, ist eine Freisetzung dieser Elemente zwar vernachlässigbar, da sie während der Nutzungsdauer der Biosphäre entzogen seien. Danach erlangen sie als Bauschutt allerdings erneut eine in der Umwelt verfügbare Form [83: S. 386].

Eary *et al.* (1990) haben Resultate verschiedener Auslaugversuche an Kohleflugaschen mit Wasser und mit Säuren (0,001 bis 1,0 molare Salzsäure oder Salpetersäure) zusammengestellt, welche zeigen, dass Arsen durch Säure leichter in Lösung gebracht wird als durch Wasser. Bei Elutionen mit Wasser wurden 0,1 bis 17 Prozent des in den Ascheproben vorhandenen Arsens gelöst, jedoch bei Elutionen mit sauren Lösungen 16 bis zu 100 Prozent. In wässrigen Auszügen wurden Arsenkonzentrationen zwischen <0,08 und 14 mg/l gefunden [94].

Theis & Gardner (1990) haben frühe Ergebnisse eines Freilandlysimeterversuchs mit Steinkohleflugasche der Pennsylvania Power & Light Company (1983, 1985) zitiert, der zu dem Zeitpunkt vier Jahre gelaufen war. Dort soll festgestellt worden sein, dass die Arsen- und Selenkonzentrationen im Porenwasser der verdichtet eingebauten Asche deutlich höher sein können als im Sickerwasser aus der Lysimeterzelle. Während im Porenwasser Arsenkonzentrationen von 0,008-3400 mg/l (im Mittel 0,274 mg/l) bestimmt worden sind, lagen die Arsenkonzentrationen im Sickerwasser nur bei <0,004-

0,04 mg/l (im Mittel 0,026 mg/l), bei Sickerwasser-pH-Werten um 7,7. Wegen des relativ hohen pH-Werts in den unteren Aschelagen traten mit dem Sickerwasser keine Spurenelement-Kationen aus, sondern nur Anionen (Arsen, Bor, Chrom, Molybdän, Selen). Die Selenkonzentrationen im Sickerwasser übertrafen die Arsenkonzentrationen und lagen bei 0,013-0,304 mg/l (im Mittel 0,196 mg/l) [88].

Mitte der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts sind zwei Dissertationen zum Auslaugverhalten von Arsen, Antimon, Molybdän und Selen aus Kohleflugaschen vorgelegt worden (Spoo 1994, van der Hoek 1995). Spoo (1994) hat die Arsengehalte einer untersuchten Flugasche aus einer Schmelzkammerfeuerungsanlage mit 263 mg/kg ausgegeben, einer Tuchfilterasche aus einer Rostfeuerungsanlage mit 303-400 mg/kg, einer Bettasche und einer Flugasche aus einer Wirbelschichtfeuerungsanlage mit 37 bzw. 256 mg/kg [106: S.78]. Die Anreicherung in der Flugasche gegenüber der Bettasche ist erkennbar.

An der alkalisch reagierenden Schmelzkammerflugasche wurden Elutionsversuche nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) dreimal hintereinander durchgeführt, indem die Ascheprobe jeweils erneut mit destilliertem Wasser angesetzt und 24 Std. geschüttelt, danach das Eluat analysiert wurde. Die drei Eluate ergaben die in Tabelle 6 aufgeführten Konzentrationen (in mg/l) [106: Tab. 44].

Tabelle 6: Eluatkonzentrationen und Zuordnungswerte der Deponieverordnung (in mg/l)

	1.Tag	2.Tag	3.Tag	DK III
Arsen	1,62	3,61	2,49	≤2,5
Molybdän	1,94	0,41	0,11	≤3,0
Selen	1,60	0,66	0,30	≤0,7

Zum Vergleich sind in Spalte 4 die Zuordnungswerte (Eluatkriterien) der Deponieverordnung von 2009 (BGBl. I S. 926) für die Ablagerung von Abfällen auf oberirdischen Deponien angegeben, hier für die Sonderabfalldeponie (DK III), um zu zeigen, dass die von Spoo (1994) bestimmten Konzentrationen von Arsen und Selen im Eluat des vorgeschriebenen Standardauslaugversuchs durchaus die Zuordnungswerte überschreiten können, erst recht die noch niedrigeren Zuordnungswerte für die Deponieklassen 0, I und II. Bezogen auf die ursprünglichen Gehalte der Elemente in der 100 g Flugascheprobe sind bei den drei aufeinander folgenden Elutionen zusammen genommen schon 28 Prozent des Arsengehalts und sogar 62 Prozent des Molybdängehalts eluiert worden [106: S. 121].

Da im Rahmen der Arbeit auch die Wasserdurchlässigkeit der Ascheprobe in einer Triaxialzelle gemessen worden ist, hat Spoo (1994) die dabei durchgesetzten Wasserproben ebenfalls analysiert und bei der Schmelzkammerflugasche noch deutlich höhere Konzentrationen gemessen als in den Eluaten nach DEV S4, für Arsen doppelt so hoch, für Selen viermal so hoch. Die höchste Arsenkonzentration im Eluat aus der Triaxialzelle lag bei 8 mg/l am sechsten Tag der Versuchsdauer [106: S. 142, 153].

Zum besseren Verständnis: Die Durchlässigkeitsuntersuchung in einer Triaxialzelle ähnelt einem Säulenelutionsversuch, insofern die zylindrische Abfallprobe (Abmessungen 12 cm Höhe, 10 cm Durchmesser) von einer Latexhülle zusammengehalten wird, welche ihrerseits in einem Plexiglaszylinder installiert ist, der mit deionisiertem, entlüfteten Wasser gefüllt ist, auf das mittels Argon der Seitendruck aufgebracht wird, um die Latexmanschette fest an die Probe anzudrücken, während die Probe von unten nach oben von dem Elutionsmittel durchströmt wird und damit in den Poren befindliche Luft nach oben entweichen und eine rasche Wassersättigung der Probe erreicht werden kann [106: S. 62].

Spoo (1994) hat geschlussfolgert, dass die Eluatkonzentrationen beim Triaxialversuch wegen der längeren Verweilzeit des Elutionsmittels in der Ascheprobe höher ausgefallen sind als beim DEV S4-Test. Demnach liefert der S4-Test nicht wegen rigoroserer Versuchsbedingungen zu hohe, sondern zu niedrige Eluatkonzentrationen [106: S. 165].

Die Eluate der Bettasche wie der Flugasche aus der Wirbelschichtfeuerungsanlage reagierten beim DEV S4-Test alkalisch (pH-Werte um und über 12). Die Schwermetallgehalte im Eluat der Bettasche lagen unterhalb der Grenzwerte bzw. im Bereich der Nachweisgrenze [106: S. 126]. Auch aus der Flugasche wurden nur Arsen, Molybdän und Vanadium geringfügig eluiert. Bezogen auf die ursprünglichen Gehalte in 100 g Flugascheprobe sind bei drei aufeinander folgenden Elutionen zusammen genommen nur 0,72 % des Arsengehalts, aber doch 5,64 % des Molybdängehalts eluiert worden [S.125]. Hinsichtlich der Auslaugbarkeit von Arsen und Schwermetallen hat Spoo (1994) die untersuchte Bettasche und die Flugasche aus der Wirbelschichtanlage als unproblematisch angesehen [S. 128].

Ein gänzlich anderes Auslaugverhalten zeigte die sauer reagierende Tuchfilterasche aus einer Rostfeuerungsanlage. Schon bei der ersten Elution nach DEV S4 lag der pH-Wert des Eluats bei 1,7 und erreichte selbst nach siebenfacher Elution nur einen Wert von pH 3. Infolgedessen wurden für alle analysierten Schwermetalle die Eluatkriterien der TA Abfall von 1991 erheblich überschritten. Im ersten Eluat lag die Konzentration an gelöstem Eisen bei 650 mg/l, die Arsenkonzentration bei 11,76 mg/l. Auf Grund dieses Befunds hat Spoo (1994) eine oberirdische Ablagerung dieser Filterasche für unzulässig erachtet [106: S.130]. - Der Effekt ist hier, dass bei einem so tiefen pH-Wert <3 sogar das säurelösliche Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aufgelöst und daran gebundenes Arsen ebenfalls in Lösung gebracht wird.

van der Hoek (1995) ist der Frage nachgegangen, in welcher chemischen Form (Speziation) und auf welche Weise Arsen und Selen an Kohleflugasche gebunden sind und unter welchen Umständen sie mobilisiert und womöglich freigesetzt werden können. Nach Durchsicht älterer Literatur, die sie kommentiert, hat sie eigene Untersuchungen und Experimente durchgeführt. Als Untersuchungsmaterial dienten ihr fünf verschiedene Flugascheproben aus Kohlekraftwerken. Dabei handelte es sich um eine alkalisch reagierende Flugasche aus Dänemark und um je eine sauer reagierende, eine neutrale und eine frische, alkalisch reagierende Flugasche aus den Niederlanden, sowie eine Braunkohleflugasche aus Homberg (Deutschland), welche ebenfalls alkalisch reagierte. Die Arsengehalte dieser fünf Ascheproben lagen in der sauren Asche bei 9,1 mg/kg, in der neutralen bei 55,8 mg/kg, in den beiden alkalischen bei 23 bzw. 25 mg/kg und in der Braunkohleflugasche bei 8 mg/kg [107: S. 31].

Von Interesse waren nur die mit Wasser freisetzbaren Anteile. Dafür wurden 24-stündige Elutionsversuche (Schüttelversuche nach Art des Dt. Einheitsverfahrens S4) mit dionisiertem Wasser bei einem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 1:10 und drei verschiedenen pH-Werten von annähernd 4, 7 und 12 durchgeführt, wobei der pH-Wert der Aschesuspensionen durch Zugabe von 1-molarer Natronlauge (NaOH) oder 1-molarer Salzsäure (HCl) eingestellt und aufrecht erhalten wurde. Dabei stellte sich heraus, dass aus der sauer reagierenden Flugasche am meisten Arsen freigesetzt wurde, als sie alkalisch eluiert wurde und umgekehrt aus den beiden alkalisch reagierenden Flugaschen am meisten Arsen freigesetzt wurde, als sie sauer eluiert wurden [107: S. 41].

Im Hinblick auf das Elutionsverhalten aller analysierten Oxoanionen des Arsens, Antimons und Selens hat allerdings die neutral reagierende Flugasche in den Elutionsversuchen am meisten freigesetzt, und zwar in der Rangfolge  $\text{Se} > \text{As} > \text{Sb}$ , die Braunkohleflugasche hingegen fast gar nichts [107: S. 39].

Die höchste Arsenkonzentration von rd. 0,55 mg/l stellte sich in sauren Eluat (pH 3,9) der alkalischen Flugasche ein, und zwar ausschließlich As(V), kein As(III). Das galt für alle anderen Eluate gleichermaßen, dass praktisch kein As(III) freigesetzt wurde, mit Ausnahme der frischen alkalischen Flugasche, aus der im sauren Eluat (pH 4,1) aber nur 0,017 mg/l As(III) freigesetzt wurde, gegenüber 0,121 mg/l As(V). Die dt. Braunkohleflugasche setzte überhaupt kein Arsen frei [107: S. 41].

In ähnlichen Elutionsversuchen unter Verwendung von 1-molarer Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) anstelle von Salzsäure - was vielleicht nicht unerheblich ist - konnten aus der dän. alkalischen Flugasche bis zu 1 mg/l Arsen eluiert werden. Auch da zeigte sich, dass das Verhältnis zwischen dem pH-Wert und der Arsenkonzentration im Eluat bei der Elution der alkalischen Asche entgegengesetzt dem ist, was bei der Elution der sauren Asche beobachtet wurde [107: S. 59].

Van der Hoek (1995) hat sich dieses charakteristische Elutionsverhalten der Flugaschen damit erklärt, dass Arsen an unterschiedliche Mineralphasen gebunden ist, und zwar im sauren, neutralen und basischen Bereich (bis pH 10) an Eisenoxid (Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), im alkalischen Bereich (pH >10) an Ettringit (Calciumaluminatsulfathydrat  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \bullet 26\text{H}_2\text{O}$ ) oder, bei pH-Werten >12,4 an Portlandit (Calciumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [107: S. 70]. Anmerkung: pH 12,4 ist die untere Stabilitätsgrenze von Portlandit, pH 10 ist die untere Stabilitätsgrenze von Ettringit. Beim Hämatit hängt die untere Stabilitätsgrenze vom Redoxpotential (Eh) der Lösung ab und kann bei einem hohen Eh-Wert bei pH 4 oder noch darunter liegen.

Mittels Sorptionsversuchen an diesen drei in Betracht kommenden Mineralen und geochemischen Modellrechnungen konnte van der Hoek (1995) plausibel machen, dass Arsen sorptiv an solche Minerale gebunden sein kann. Dann, mittels Extraktion der sauer reagierenden Flugasche mit einer Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung, mit der lösliches amorphes von nicht löslichem kristallinen Eisen(hydr)oxid unterschieden werden kann, konnte sie nachweisen, dass praktisch alles Arsen und Selen, welches an der Oberfläche von Flugaschepartikeln freisetzbar zur Verfügung steht, mit hydroxylamin-extrahierbarem amorphem Eisen(hydr)oxid assoziiert ist [107: S. 78]. Die Verteilung von Arsen und Selen zwischen der sauer reagierenden Flugasche und dem Eluat wird durch Sorption an amorphem Eisen(hydr)oxid bestimmt. Der Beitrag von kristallinen Eisenoxiden, besonders Hämatit, ist gering [S. 94].

Das Merkwürdige an der Sache ist, dass die drei als Sorbenzien in Frage kommenden wasserreichen, hydratisierten Minerale Portlandit, Ettringit und amorphes Eisen(hydr)oxid in Kohleflugaschen primär gar nicht vorkommen können. Denn van der Hoek (1995) zitiert Temperaturen im Feuerraum von Kohlekraftwerken bei Kohlenstaubfeuerung bis zu 1500°C und bei Wirbelschichtfeuerung von etwa 850°C [107: S.16, 41]. - Das bedeutet, dass praktisch alle Elemente als Oxide daraus hervorgehen, Calcium als Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Eisen vor allem als Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Dementsprechend ist van der Hoek (1995) davon ausgegangen, dass Arsen und Selen in frischer Flugasche als Oxide oder Salze vorliegen. Erst nach Abkühlung, wenn die Asche mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kommt oder der Witterung ausgesetzt ist - oder eben bei den oben erwähnten Laborelutions-tests mit Wasser - kommt es zur Hydratation der primär wasserfreien Oxide und zur Auflösung der Arsen- und Selenverbindungen.

Im 24-stündigen Elutionsversuch spielen sich eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen nebeneinander ab, die zu einem chemischen Gleichgewicht zwischen den Feststoffen und der Lösung führen. Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) wird in Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) umgewandelt, das sich teilweise auflöst, sodass sich ein Lösungsgleichgewicht zwischen Portlandit und der Lösung einstellt (Gleichgewichts-pH-Wert 12,4). Diese stark alkalische Lösung greift silicatisch-aluminatische Gläser an, und es kann sich u.a. Ettringit bilden. Enthält die Flugasche keinen freien Kalk ( $\text{CaO}$ ), kommt es auch nicht zu einer stark alkalischen Reaktion und keiner Ettringitbildung. In jedem Fall kann Eisen(hydr)oxid ausfallen, auch bei hohen pH-Werten. Es handelt sich bei alledem um sekundäre Mineralneubildungen aus der Lösung, welche ihren spezifischen Lösungs/Fällungs-Gleichgewichten unterliegen. Arsen wird, je nach pH-Wert der Lösung, an den Oberflächen der Neubildungen adsorbiert bzw. mitgefällt und unterliegt im Wesentlichen Sorptions/Desorptions-Gleichgewichten, soweit es nicht in Kristallstrukturen eingebaut wird. Unter stark alkalischen Bedingungen ist Mitfällung unerheblich, weil dann die Mineraloberflächen so mit Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) belegt sind, dass sie eine negative Ladung annehmen und keine Sorptionsplätze mehr für Oxoanionen bieten [107: S.92].

van der Hoek (1995) hat ihre Flugasche-Studien an zwei Freiland-Lysimetern fortgesetzt, welche 1982 eingerichtet und mit je 10 Tonnen einer angefeuchteten, alkalisch reagierenden Kohleflugasche befüllt und der Witterung ausgesetzt worden waren. Das Sickerwasser aus den beiden Lysimetern war Jahr für Jahr gesammelt und analysiert worden. Die pH-Werte der Sickerwässer aus den beiden Lysimetern lagen in den ersten fünf Jahren zwischen 10,5 und 9, abnehmend auf pH 8 im zwölften Jahr. Auch der

Austrag von gelösten Stoffen zeigte bei beiden Lysimetern ein ähnliches Verhaltensmuster. Mit dem anfänglich starken Austrag von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) bis maximal 3000 mg/l im ersten Jahr ging ein vergleichbar auffälliger Austrag von Selen und Arsen einher, mit einer Selenkonzentration bis 3,8 mg/l und einer Arsenkonzentration bis 0,7 mg/l im Sickerwasser, welche schon im zweiten Jahr erheblich zurückgingen und dann unauffällig wurden [107: S. 128, Fig. 3].

1993 sind aus einem der beiden Lysimeter zwei 1,5 m lange Bohrkern entnommen worden. Sie sind in vierzehn Abschnitte zerlegt worden, welche einzeln untersucht worden sind. Das Porenwasser wurde durch Zentrifugieren herausgeholt und analysiert. Feststoffproben wurden einerseits röntgenographisch untersucht, um Mineralphasen zu identifizieren, andererseits in einer Mischung aus Fluss- und Salpetersäure oder in Lithiumtetraborat-Lösung aufgelöst und chemisch analysiert [107: S. 126].

Wie sich zeigte, war die Flugasche bis zu einer Profiltiefe von 1,4 m durchgewittert; darunter befand sie sich praktisch noch im Originalzustand. Es hatte sich eine Art Bodenprofil herausgebildet. Hämatit wurde über das gesamte Profil nachgewiesen. Ettringit, welcher schon in der ursprünglichen Asche identifiziert worden war, kam im Kernprofil nur noch ab einer Tiefe von 70 cm vor. Stattdessen trat in einzelnen Proben aus den oberen 80 cm des Profils Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oder Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) auf [107: S. 132].

Diesem mineralogischen Befund entsprachen die Ergebnisse der chemischen Untersuchung des Porenwassers und des Feststoffs der beiden Bohrkern. Der pH-Wert des Porenwassers nahm von oben nach unten von pH 7,8 auf pH 9,8 zu und näherte sich damit dem ursprünglichen pH-Wert von 10 im wässrigen Auszug der Original-Flugasche. Der Eh-Wert lag in Oberflächennähe des Profils noch bei +200 mV und ging ab einer Tiefe von 20 cm auf +150 mV zurück, doch lagen durchweg oxische Verhältnisse vor. Die Gehalte an gelöstem Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) im Porenwasser waren in den obersten 20 cm des Profils gering, stiegen aber mit der Tiefe stetig an, während der Gehalt an gelöstem Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) stetig abnahm. Die Gehalte an im Porenwasser gelöstem Arsen und Selen nahmen bis zu einer Tiefe von 30 cm rasch zu (Arsen auf über 0,3 mg/l), tiefer dann aber stetig wieder ab, was besagt, dass diese beiden Spurenelemente in einer Profiltiefe vermehrt freigesetzt wurden, wo der Gehalt an gelöstem Carbonat am höchsten war [107: S.131]. Diese Korrelation zwischen dem im Porenwasser gelösten Arsen und Selen einerseits und gelöstem Carbonat andererseits wurde von van der Hoek (1995) nicht weiter beachtet, muss aber nicht bedeutungslos sein. Dass gelöstes Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) mit der Profiltiefe stetig ab- und der pH-Wert zunimmt, könnte auf Carbonatisierung des Ettringits unter Bildung von Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) hindeuten.

Verglichen damit zeigten in der Feststoffmatrix Eisen und Mangan deutlich verringerte Gehalte in den oberen 40 cm des Kernprofils, wohingegen die Gehalte an gebundenem Arsen und Selen just in dieser Tiefe deutlich erhöht waren [107: S. 130]. Alle Befunde zeigen eine von der Oberfläche der Flugasche ablagerung ausgehende Auswaschung von Stoffen durch das Niederschlagswasser an und ihre Verlagerung in die Tiefe des Profils, wobei auffällig ist, dass sich Arsen und Selen dabei konträr zum Eisen und Mangan verhalten haben und schon in den obersten 10 bis 30 cm angereichert worden sind.

Mittels Extraktion von Probematerial mit einer 0,25-molaren Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung in 0,25-molarer Salzsäure konnten über die ganze Profillänge durchschnittlich 88 % des darin enthaltenen Arsens und 40,5 % des Selens extrahiert werden, zugleich aber auch 61 % des Mangans, 5 % des Eisens und 67 % des Calciumgehalts aus den Feststoffproben [107: S. 135].

Das rührt daher, dass Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung sauer ist und auch reduzierend wirkt, so dass Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ) schon vor dem Eisen(hydr)oxid reduziert werden und in Lösung gehen kann. Obschon die Hydroxylamin-Extraktion spezifisch für amorphes Eisen(hydr)oxid sein und die These stützen sollte, dass Arsen hauptsächlich daran gebunden ist, lässt dieser Befund zumindest offen, inwieweit auch andere Mineralphasen wie Ettringit oder Manganoxid an der Sorption von Arsen betei-

ligt sein könnten, welche ebenfalls mit Hydroxylamin-Hydrochlorid gelöst werden. Das Extraktionsverfahren dient der Differenzierung zwischen kristallinem und amorphem Eisen(hydr)oxid, erlaubt jedoch nur indirekte Aussagen über die Bindungsform(en) des Arsens an die Feststoffmatrix, die durch geochemische Modellrechnungen plausibel gemacht werden müssen.

van der Hoek (1995) hat aus dieser Lysimeter-Studie den Schluss gezogen, dass im gesamten Profil von oben bis unten amorphes Eisen(hydr)oxid ein wichtiges Sorbenz für Arsen und Selen sein dürfte, im tieferen Teil auch Ettringit in Betracht kommt und dass wahrscheinlich ein beträchtlicher Teil des Selen an andere Mineralphasen gebunden ist. Die Verteilung von Arsen und Selen zwischen Flugasche und Porenwässern kann angemessen beschrieben werden, wenn man ein vereinfachtes Oberflächenkomplexierungs-Modell für diese Elemente auf amorphem Eisen(hydr)oxid verwendet [107: S. 139].

Dem Ettringit (Tricalciumaluminatrisulfathydrat  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) wird eine Austauschkapazität für schädliche Elemente wie Arsen, Chrom und Selen bescheinigt. Wird er zersetzt, löst er sich in seine Grundbestandteile auf [108]:

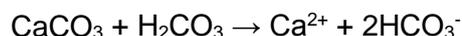


Dabei gehen auch Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) in Lösung und halten den pH-Wert hoch. Der Gleichgewichts-pH-Wert von Ettringit wird mit 10,8 angegeben. Ettringit ist nur im alkalischen Bereich und in Gegenwart von hinreichenden Mengen an Calciumsulfat beständig. Durch Wasser wird Calciumaluminatsulfat leicht hydrolysiert. Seine Hydrolyse wird durch Calciumhydroxid und Calciumsulfat gehemmt, durch Natriumsulfat und Natriumchlorid aber gefördert [109: S. 119]. - So könnte die nachweisbare Arsenfreisetzung gemeinsam mit der anfänglichen massiven Freisetzung von Sulfat im Sickerwasser des oben beschriebenen Freilandlysimeters in Zusammenhang mit der raschen Auswaschung von leicht löslichen Alkalisulfaten und -chloriden gestanden haben.

Auch Hinzutritt von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), hier in Form von kohlensäurehaltigem Niederschlagswasser, fördert den hydrolytischen Zerfall von Ettringit, indem die Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) Hydroxylionen neutralisiert, die Alkalität herabsetzt und das in Lösung gehende Calcium als Calciumcarbonat (Calcit  $\text{CaCO}_3$ ) ausfällt:



Denkbarerweise im Ettringit gebundenes Arsen, das ebenfalls in Lösung geht, könnte eventuell im Calcit eingebunden werden. Der Vorgang der Carbonatisierung erfasst nach und nach alle reaktiven Hydratphasen wie Calciumsilicat-, -aluminat- und -ferrithydrate (sog. CSAFH-Phasen) sowie Übergangsphasen wie Ettringit. Solange dieser Vorgang anhält, bleibt der pH-Wert des Porenwassers der Flugascheablagerung hoch. Erst nach vollständiger Carbonatisierung aller verfügbaren und erreichbaren Aschebestandteile, wenn dann die Entkalkung (Decarbonatisierung) einsetzt, wird bei weiterer Zufuhr von Kohlensäure durch das Inlösungsgehen von Bicarbonationen (Hydrogencarbonat  $\text{HCO}_3^-$ ) der pH-Wert bei 8 abgepuffert und kann erst weiter fallen, wenn die Asche gänzlich entkalkt ist:

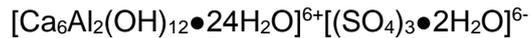


Da der Ladungsnullpunkt von Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) bei pH 8 liegt, kommt in diesem Stadium der Verwitterung die Adsorption von gelöstem Arsen an Eisenhydroxid ins Spiel. Denn Eisenhydroxid bleibt unter Verwitterungsbedingungen an der Erdoberfläche stabil und damit der wirkungsvollste Mechanismus der Immobilisierung von Arsen in einer Ascheablagerung.

Die hier skizzierte Reaktionsabfolge, soweit zum Verständnis des Verhaltens von Arsen erforderlich, lässt sich an den von van der Hoek (1995) veröffentlichten und obenstehend zitierten Ergebnissen des langjährigen Freilandlysimeterversuchs nachprüfen, wo die geschilderten Verwitterungsprozesse von der Oberfläche her weit in die Tiefe der Ascheablagerung fortgeschritten waren. Diese Erkenntnisse

beanspruchen darüber hinaus grundsätzliche Gültigkeit für Ablagerungen von alkalischen Kohleflugaschen im industriellen Maßstab, wo die geschilderten Abläufe sich natürlich wesentlich länger hinziehen.

Die Rolle des Ettringits als sekundäre Mineralneubildung in der Flugasche verdient näher betrachtet zu werden. Denn Ettringit hat eine große Sorptionsaffinität für gelöstes Arsenat im alkalischen Milieu, wo sonst praktisch keine Sorptionsmöglichkeiten für Oxoanionen gegeben sind. Die Kristallstruktur des Ettringits ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \bullet 26\text{H}_2\text{O}$ ) besteht aus positiv geladenen Säulen von Calciumaluminat, die in den dazwischen liegenden Kanälen Sulfationen einschließen, welche die Säulen elektrostatisch zusammenhalten [110]:



Es gibt eine Anzahl von Verbindungen mit Ettringitstruktur, in denen sowohl Calcium wie auch Aluminium gegen andere Metallkationen austauschbar ist als auch Sulfat gegen andere Oxoanionen. Weil Ettringit in der Lage ist, auch Schwermetalle in sein Gitter einzubauen und so zu immobilisieren, hat Pöllmann (1994) Ettringit ein 'Speichermineral' genannt [111].

Myneni *et al.* (1998) haben in Laborversuchen die Sorption speziell des fünfwertigen Arsens (Arsenat) an synthetischem Ettringit untersucht. Bei der Sorption von Arsenat an Ettringit sind zwei verschiedenartige Mechanismen zu unterscheiden, einerseits Mitfällung und Einschluss von Arsenat in die wachsende Kristallstruktur und andererseits Adsorption an der Oberfläche von bereits gebildeten Ettringitkristallen. Die an der Kristalloberfläche liegenden funktionalen Gruppen bestehen zu über neunzig Prozent aus  $\text{CaOH}_2$  Gruppen. Die Arsenatadsorption an der Oberfläche ist ein Anionenaustausch, bei dem Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) gegen Arsenationen ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) ausgetauscht werden (Ligandenaustausch). Die Sorption von Arsenat an der Oberfläche ist durch die Anionenaustauschkapazität des Ettringits begrenzt. Der pH-Wert im Bereich 10,5-12,2 hat keinen Einfluss auf die Arsenatadsorption, bei tieferen pH-Werten nimmt sie ab, was damit zusammenhängen dürfte, dass Ettringit bei pH-Werten unter 10,7 selbst instabil wird. Das adsorbierte Arsenat ist fest gebunden und lässt sich durch konzentrierte Sulfatlösungen und starke Salzlösungen nicht desorbieren [110].

Im anders gelagerten Fall, wenn gelöstes Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) schon bei der Ettringitbildung mitgefällt wird, wird es vermutlich durch isomorphe Substitution teilweise an Stelle von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in die Kanäle der Kristallstruktur miteingebaut. Die Mitfällungsexperimente haben eine mehrfach höhere Arsenataufnahme gezeigt als die Adsorptionsexperimente. In jedem Fall ist die Arsenlöslichkeit im Gleichgewicht mit Ettringit viel geringer als die anderer bekannter Calciumarsenatminerale unter alkalischen Bedingungen und bei umweltrelevanten Arsenatkonzentrationen [110].

Dieser experimentelle Befund stützt die Annahme van der Hoeks (1995), dass im tieferen Teil des von ihr beschriebenen Versuchslysimeters Ettringit für die Arsenelimination aus dem Sickerwasser in Frage kommt, wobei wiederum die beiden verschiedenen Mechanismen zu unterscheiden wären, nämlich zum einen die Speicherung von Arsenat im Kristallgitter bei seiner Kristallisation als Sekundärmineral in der Flugasche (Mitfällung), zum andern die Adsorption von gelöstem Arsenat, das im höheren Teil des Lysimeters durch fortschreitende Verwitterung der Flugasche in Lösung gebracht und mit dem Sickerwasser nach unten transportiert wird, wo es an noch unzersetztem (nicht-carbonatisiertem) Ettringit adsorbiert wird und so die Arsenkonzentration im ganz unten austretenden Sickerwasser niedrig hält.

Jedoch, wie aufgezeigt, ist Ettringit in einer Flugascheablagerung nicht langzeitbeständig und kann nur so lange als Zwischenspeicher für Arsen dienen, bis Ettringit der Carbonatisierung anheimfällt. Letztendlich wird es darauf hinauslaufen, dass Arsenat an den einzig verwitterungsbeständigen Mineralneubildungen, die aus der Flugasche hervorgehen, adsorbiert werden muss, um nicht auf dem Sicker-

wasserpfad freigesetzt zu werden. Das sind die stabilen Oxide und Hydroxide des Aluminiums, Mangans und vor allem des Eisens sowie Tonminerale, welchen gemeinhin in natürlichen Böden die Rolle der Arsenatimmobilisierung zufällt.

Van der Hoek (1995) ist in ihrer Dissertation nicht der Frage nachgegangen, wo das amorphe Eisen(hydr)oxid eigentlich herkommt, das auf Grund der hohen Feuerraumtemperatur keine primäre Mineralphase in der Flugasche sein kann. Die von ihr in der im Lysimeter eingesetzten Flugasche identifizierten Minerale Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), daneben Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Ferrispinell (Ferrit  $\text{Fe}_{2-1}\text{Al}_{1-2}\text{O}_4$ ) sind wasserfreie, kristalline Oxide, die stabil und quasi inert sind, solange keine reduzierenden oder stark sauren Bedingungen eintreten.

Zusätzlich zu diesen inerten Oxiden, die auch er in Flugaschen aus dt. Stein- und Braunkohlekraftwerken erkannt hat, hat Bambauer (1998) drei weitere eisenhaltige Minerale identifiziert, die er als hydraulisch aktive Phasen ausweist, also Mineralphasen, die stark mit Wasser reagieren oder wasserlöslich sind, nämlich Calciumferrit ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ), Dicalciumferrit ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) und ein Calciumaluminatferrit (Brownmillerit) [91: S. 339].

Da im Calciumferrit das Eisen in dreiwertiger Form vorliegt, kann es bei Wasserzutritt und der hydrolytischen Zersetzung von Calciumferrit als Eisen(III)hydroxid ( $\text{FeOOH}$ ) ausfallen. Dabei gehen Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) in Lösung, die den pH-Wert der Lösung hoch halten:



Tiedemann & Kopp (1995) haben zwei Braunkohleflugaschen (BFA) aus den Lausitzer Großkraftwerken Boxberg und Jänschwalde untersucht. Diese beiden Flugaschen (Mischaschen) hatten Arsengehalte von 26 bzw. 17,4 mg/kg. Die Gehalte an Eisen (angegeben als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) lagen bei 194,6 bzw. 116,5 g/kg, die Gehalte an Calcium (angegeben als CaO) bei 192,7 bzw. 212,8 g/kg. Dementsprechend hoch waren die pH-Werte in wässrigen Auszügen der Boxberg-BFA zwischen 11 und 12, der Jänschwalde-BFA bei 12 und darüber. Röntgenographisch wurde kein Magnetit identifiziert, doch dafür hohe Anteile an Calciumferrit oder besser einer Phase, die in der Mischkristallreihe zwischen Calciumferrit und Calciumaluminat dem Tetracalciumaluminatferrit (Brownmillerit  $4\text{CaO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nahesteht und einen Schmelzpunkt von  $1395^\circ\text{C}$  hat. Dieser 'Brownmillerit' kam in der Boxberg-BFA zu 45 Gew. % vor, in der Jänschwalde-BFA zu 50 Gew. %. Beide Kraftwerke setzen ein sog. Mühlenfeuerungsverfahren mit Feuerraumtemperaturen von etwa  $1200^\circ\text{C}$  ein, bei der sich Hochtemperaturphasen wie Gläser und eben dieser 'Brownmillerit' bilden, welche in Wirbelschichtaschen wegen der geringeren Feuerraumtemperaturen von vornherein nicht auftreten. Bei Kontakt mit Wasser wird 'Brownmillerit' hydrolytisch aufgespalten, und Eisenhydroxid fällt aus. Dieser Mineralumsetzungsvorgang läuft schrittweise ab, die Ettringitbildung kann ein Zwischenschritt sein, doch am Ende des Reaktionsablaufs steht Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [112].

So haben Tiedemann & Kopp (1995) in BFA-Betonen, welche sie durch Wasserzusatz aus den beiden Mischaschen hergestellt haben, im Boxberger BFA-Beton wiederum etwa 30 Gew. % 'Brownmillerit' gefunden, im Jänschwalder BFA-Beton etwa 35 Gew. %, doch daneben auch schon etwas Goethit zu etwa 8 bzw. 3 Gew.% in den beiden BFA-Betonen [112]. Damit wäre im Calciumferrit ein Mineral erkannt, das als Quelle für die sekundäre Bildung von Eisen(hydr)oxid in Frage kommt, allerdings nur in alkalisch reagierenden Aschen aus Feuerungsanlagen mit hohen Feuerraumtemperaturen über  $1000^\circ\text{C}$ .

Lee & Spears (1998) haben in einer Überblicksveröffentlichung über Grundwasserkontaminationen durch Kohleflugasche Informationen aus zahlreichen Literaturquellen zusammengetragen, und zwar über die ganze Stoffpalette, darunter auch Arsen [113]. Darauf braucht hier nicht weiter eingegangen zu werden.

Debreczeni & Debreczeni (2001) haben Ergebnisse von Auslaugversuchen zitiert, die von Boros *et al.* (1999) durchgeführt und (auf ungarisch) veröffentlicht worden sind. Es handelt sich um Säulenelutionsversuche mit Braunkohleflugaschen ungarischer Provenienz, bei denen jeweils 1 kg Asche von einer vielfachen Menge Wasser durchströmt wurde. Infolge der alkalischen Reaktion der Aschen nahm das Perkulationswasser hohe pH-Werte (11-12,5) an, was zwar die Mobilisierung von Schwermetallen verhinderte, jedoch die Mobilisierung von Arsen förderte. Bei den Versuchen stiegen die Arsengehalte in den Perkolaten bis zu einem Wasserdurchsatz von etwa 40 l kontinuierlich auf Konzentrationen zwischen 0,6 und 1,1 mg/l. Auch nach Durchsatz von 100 l Wasser wurden in den Perkolaten noch Arsenkonzentrationen zwischen 0,2 und 0,6 mg/l nachgewiesen [114].

Der Befund überrascht nicht, sondern bestätigt die Befunde von Resch & Burgmann (1981) und Spoo (1994), dass das Auslaugverhalten von Arsen aus Kohleflugaschen mit einem einmaligen Schüttelversuch nach DEV S4 nicht hinreichend charakterisiert werden kann, weil der Kontakt zwischen der Ascheprobe und dem Wasser von 24 Std. offenbar nicht ausreicht. Zwar erscheint Arsen als ein relativ einfach herauszulösendes Spurenelement, doch unterliegt es Sorptions/Desorptionsreaktionen, die langsam ablaufen und binnen 24 Std. längst nicht am Ende sind, zumal es sich beim DEV S4-Test um ein statisches Verfahren handelt. Will sagen, dass ein lang andauerndes Elutionsverfahren wie ein Säulenversuch für die Vielzahl der in einer Flugascheprobe im Kontakt mit Wasser ablaufenden Auflösungs- und Umlösungsvorgänge sowie damit einhergehende Desorptions- und auch Resorptionsvorgänge die geeigneteren Bedingungen schafft, um das Auslaugverhalten von Arsen zu erforschen.

Auf Grund der Ergebnisse von Versuchen zur Verbrennung von pulverisierter Steinkohle aus Ohio (USA) unter kontrollierten Bedingungen im Labor sind Seames *et al.* (2002) zu der Ansicht gelangt, dass bei kalkarmer Kohle wie dieser Ohio-Steinkohle die Metalloide Arsen, Antimon und Selen verflüchtigt werden und bei Abkühlung des Rauchgases in Form ihrer Oxide ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ) kondensieren, wohingegen bei Verbrennung von kalkreichem Brennstoff sie mit Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) zu Calciumarsenat, -antimonat und -selenat reagieren und als feine Partikel aus dem Rauchgasstrom abgeschieden werden. Mit Eisen, das in der Ohio-Steinkohle reichlich vorkommt (13 Gew. % als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), scheinen die Metalloide wegen des hohen Schwefelgehalts der Kohle (2,68 Gew.%) nicht zu reagieren [115]. Wenn die besagten Metalloide in der Flugasche in so unterschiedlicher Speziation vorliegen können, dürfte dies Einfluss auf ihre Auslaugbarkeit haben.

Aus den oben zitierten Auslaugversuchen sowie chemischen und mineralogischen Untersuchungen verschiedener Autoren lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Kohleflugasche besteht hauptsächlich aus wasserfreien Oxiden der Hauptelemente Silicium, Aluminium, Eisen und Calcium sowie Sulfat.
2. Arsen kann in Kohleflugaschen in drei- wie in fünfwertiger Form vorkommen, als Arsentrioxid oder als Metallarsenat in wechselnden Proportionen.
3. Primär haftet Arsen größtenteils nur oberflächlich aufgedampft an Flugascheteilchen.
4. In Kontakt mit Luftfeuchtigkeit oder Wasser laufen Hydratationsreaktionen ab, welche zu sekundären wasserhaltigen Mineralneubildungen führen.
5. Dabei von Oberflächen der Aschepartikel abgelöstes Arsen kann an wasserreichen, voluminösen Gelen oder Mineralneubildungen adsorbiert werden, vorzugsweise an amorphen Eisenoxihydroxiden. Auch andere Minerale wie Portlandit und Ettringit kommen in Betracht.
6. Auch Elutionsversuche mit Wasser initiieren und fördern derartige Reaktionsabläufe, die jedoch langsam ablaufen und in einem 24 Std.-Test nicht zu Ende kommen.
7. Bei der Adsorption stellt sich zwischen der Arsenkonzentration auf der Feststoffoberfläche und der Konzentration in der Lösung ein Verteilungsgleichgewicht ein. Hierbei handelt es sich nicht um ein Fällungs/Lösungs-Gleichgewicht, sondern um ein Sorptions/Desorptions-Gleichgewicht.
8. Die Verteilung von Arsen zwischen Feststoff und Wasser kann mit einem Oberflächenkomplexierungsmodell beschrieben werden.

9. Bei den durchgeführten Auslaugversuchen ist der Zutritt von Luftsauerstoff nicht willentlich verhindert worden. Auch der Freiland-Lysimeterversuch mit Kohleflugasche ist unter oxischen Bedingungen abgelaufen.
10. Laufen Elutionsversuche wie der Schüttelversuch nach DEV S4 unter Einfluss von Luftsauerstoff ab, ist nicht ausgeschlossen, dass gelöstes Arsen trioxid während des Versuchs teilweise oder gänzlich zu Arsenat oxidiert wird und in dieser fünfwertigen Form leichter adsorbierbar ist.
11. Der Schüttelversuch repräsentiert keine hypoxischen Bedingungen, wie sie in der wassergesättigten Zone von Ascheablagerungen auftreten können.
12. Kohleflugaschen aus unterschiedlichen Feuerungsanlagen haben je nach eingesetzten Kohlentypen und Feuerungsbedingungen ganz verschiedene mineralogische und chemische Zusammensetzungen, wobei die Feuerraumtemperatur eine große Rolle spielt.
13. Je nach Freikalkgehalt (CaO) können Aufschlammungen von Kohleflugaschen sauer oder alkalisch reagieren oder neutral.
14. Stark sauer reagierende Flugasche (pH <3) setzt Schwermetalle frei. Auch Eisenoxid ist säurelöslich, sodass daran gebundenes Arsen gleichfalls in Lösung gebracht wird.
15. Stark alkalisch reagierende Flugasche (pH >12) kann im Elutionsversuch unproblematische Ergebnisse zeitigen, was die Auslaugbarkeit von Schwermetallen und auch Arsen anbetrifft. - Doch ist über einen Auslaugversuch berichtet worden, bei dem in stark alkalischen Eluaten dennoch bedenkliche Arsenkonzentrationen festgestellt worden sind (Debreczeni & Debreczeni 2001).
16. Adsorption und Desorption von Arsen an Feststoffoberflächen ist pH-abhängig. Jede Veränderung des pH-Werts einer damit in Kontakt stehenden Lösung kann eine erhöhte Freisetzung von Arsen zur Folge haben, weil es zur Umladung der elektrischen Ladung der Mineraloberflächen kommt.
17. Sekundäre Mineralneubildungen wie Portlandit und Ettringit werden bei sinkendem pH-Wert unter 12 bzw. 10 instabil.
18. Hydratphasen wie Ettringit unterliegen unter dem Einfluss von Kohlensäure (CO<sub>2</sub>) mit der Zeit einer Carbonatisierung, d.h. Umwandlung in Calciumcarbonat, wobei Sulfat in Lösung geht und der pH-Wert absinkt.
19. Beim Freiland-Lysimeterversuch mit alkalisch reagierender Kohleflugasche ist im ersten Jahr ein starker Sulfataustrag mit dem Sickerwasser beobachtet worden, damit einhergehend auch eine gewisse Arsenfreisetzung, die jedoch in den Folgejahren unauffällig geworden ist.
20. Bei Elutionsversuchen an Kohleflugaschen mit Wasser sind in keinem Fall höhere Arsenkonzentrationen als 14 mg/l in den Eluaten gefunden worden, in der Regel wesentlich weniger. Das gilt auch für das Sickerwasser aus dem Freiland-Lysimeter.

Nach Zahlenangaben von Reichenberger *et al.* (2008) fallen in Deutschland pro Jahr über 26 Mio.t Rückstände aus Kohlekraftwerken an, und zwar etwa 10 Mio. t in Steinkohlekraftwerken und etwa 16 Mio. t in Braunkohlekraftwerken, davon jeweils etwa die Hälfte als Flugaschen, nämlich 4,4 Mio.t Steinkohleflugasche und 8,7 Mio. t Braunkohleflugasche, zusammen also über 13 Mio. t Flugaschen aus Kohlekraftwerken, des Weiteren 2,3 Mio.t Kesselaschen und 0,7 Mio.t Wirbelschicht-Aschen sowie über 7,6 Mio. t REA-Gips [116].

Man kann wohl annehmen, dass die größte Menge an Arsen, welche in Abfällen anfällt, in Kohleflugaschen zu finden ist, nicht etwa, weil die Arsenkonzentrationen darin besonders hoch wären, sondern vielmehr, weil besonders große Massen an Flugaschen anfallen. Kohleflugasche ist ein Massenabfall. Das erklärt das große wissenschaftliche Interesse, das ihm entgegengebracht wird.

Genau deshalb ist z.B. ein von Ehrlich *et al.* (1986) errechneter Toxizitätsindex für Flugasche aus einem Steinkohlekraftwerk, der auf der Toxizität von Arsen basiert, überraschend hoch ausgefallen, weil er auf den jährlichen Mengenanfall dieses Abfalls bezogen ist, welcher so riesig ist im Vergleich zur relativ geringen jährlichen Anfallmenge an radioaktiven Abfällen aus einem Kernkraftwerk gleicher

elektrischer Leistung, deren Toxizitätsindex auf der Basis ihrer Radiotoxizität errechnet worden ist [117]. Dies nur am Rande erwähnt; Kohleflugasche gilt nicht als gefährlicher Abfall.

Dementsprechend ist die Entsorgung der Rückstände aus Kohlekraftwerken in erster Linie ein Mengenproblem. Nach Johnke (2000) werden die Rückstände aus Steinkohlekraftwerken praktisch zu hundert Prozent einer Verwertung als Baustoff zugeführt, Flugasche vor allem als Zuschlagstoff im Beton, in Mauersteinen und bei Böden im Erdbau sowie als Schüttung und Hohlraumverfüller [118].

Freilich hängt der Absatz dieser Rückstände aus Steinkohlekraftwerken in der Baustoffindustrie von der Baukonjunktur ab und war nach Jahren abgeschwächter Konjunktur rückläufig. Konnten im Jahr 2001 noch 4,2 Mio. t Steinkohleflugasche vermarktet werden, waren es in 2002 nur 3,7 Mio. t. Beachtlich immerhin, dass im letzten Quartal des vergangenen Jahrhunderts in Deutschland rd. 45 Mio. t Steinkohleflugasche ausschließlich als Betonzusatz für weit über eine Milliarde Kubikmeter Beton genutzt worden sind [119]. - Hier stellt sich die Frage nach dem Verbleib des in der Flugasche angereicherten Arsens und anderer Spurenelemente gleich gar nicht; sie werden in den Baumaterialien eingebunden und auf diese Weise der Freisetzung durch Verwitterung weitgehend entzogen, sowie mit der Bausubstanz weit im Raum verteilt.

Ganz anders hat es nach den Angaben von Johnke (2000) bei den Rückständen aus Braunkohlekraftwerken ausgesehen. Weil es keine Verwendung dafür gab, wurden die Kessel- und Flugaschen aus Braunkohlekraftwerken zu rd. 90 % und die Wirbelschicht-Aschen zu rd. 60 % in die Kohletagebaue zurückgeführt, entweder für sich oder gemeinsam mit REA-Gips und/oder REA-Wasser, eine hergebrachte Praxis [118]. Nach Reichenberger *et al.* (2008) werden pro Jahr knapp 11 Mio. t Rückstände aus Braunkohlekraftwerken in die Tagebaue zurückgeführt, davon sind 8,4 Mio. t Flugaschen [116].

### 3.9 Kesselasche

Moderne Kohlekraftwerke werden zumeist als trocken entaschte Staubfeuerungen oder, bei kleineren Einheiten, als Wirbelschichtfeuerungen gebaut. Trockenfeuerungskessel arbeiten mit deutlich geringeren Feuerungstemperaturen von etwa 1200°C im Vergleich zu den früher vornehmlich eingesetzten Schmelzkammerfeuerungen mit Feuerungstemperaturen bei 1500°C. Ähnlich wie in Schmelzkammerfeuerungen wird in Trockenfeuerungskesseln die Einsatzkohle vor ihrer Verfeuerung in Mahltrocknungsanlagen auf eine Feinheit unter 100 µm gemahlen und gleichzeitig mit den Rauchgasen getrocknet und vorgewärmt. Die aufgemahlene Kohle wird dann in den Kessel eingeblasen und verbrennt dort in Zehntelsekunden. Die niedrigeren Feuerungstemperaturen bedingen aber auch, dass der Ascheschmelzpunkt der Kohle von etwa 1450°C nicht erreicht wird und die Rückstände nicht aufgeschmolzen werden. Der größte Teil der feinkörnigen Aschebestandteile wird im Rauchgasstrom mitgerissen und in den Elektrofiltern als Kohleflugasche abgeschieden. Ein kleinerer Teil der Aschepartikel bildet im Feuerraum durch Sinterung Agglomerate, die auf Grund ihrer Masse dem Rauchgasstrom entgegen in ein unter dem Kessel befindliches Wasserbad fallen. Dieses porige Material mit Korngrößen unter 10 mm wird als Brennkammerasche, Grobasche, Kesselasche oder Kesselsand bezeichnet. Die aus dem Nassentascher geförderte Kesselasche wird entweder über einen Brecher oder direkt über die Förderanlagen in Bunker oder Silos transportiert. Die erzeugten Mengen an Flugasche und an Kesselasche fallen etwa im Verhältnis 10:1 an [120].

Analysen der Spurenelementgehalte in Steinkohlekesselaschen der Fa. STEAG Entsorgung ergaben Arsengehalte von 1,5-33 mg/kg, im Mittel 13 mg/kg. Arsenkonzentrationen im Eluat nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 lagen zwischen 0,009 und 1 mg/l, im Mittel 0,276 mg/l [120].

### 3.10 REA-Gips

Durch die Großfeuerungsanlagen-Verordnung (13. BImSchV) und die Technische Anleitung zur Luftreinhaltung (TA Luft) werden für die sauren Bestandteile in Abgasen ( $\text{SO}_2$ , HCl, HF) die einzuhaltenen Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben. Für deren chemische Bindung finden als basische Reagenzien vor allem Produkte der Kalkindustrie Verwendung, da sie in ausreichender Menge verfügbar und vergleichsweise preiswert sind. So werden körnige Carbonatgesteinsmehle für das Trockenadditiv-Verfahren bei der Verfeuerung von Braunkohlen oder balastreichen Steinkohlen in zirkulierender Wirbelschichtfeuerung (ZWS) eingesetzt und feiner aufgemahlene Carbonatgesteinsmehle in nassen Rauchgaswäschen hinter großen Braun- und Steinkohlefeuerungsanlagen. Schließlich wird in Sprühabsorptionsverfahren und Trockensorptionsverfahren hinter Kraftwerkskesseln, Abfallverbrennungsanlagen sowie Schmelz- und Raffinationsöfen der Metall- und Glasindustrie mit aus Branntkalk oder Kalkhydrat hergestellten Suspensionen gearbeitet, im Fall der Trockensorption direkt mit Kalkhydrat [105].

Die chemische Zusammensetzung der bei den verschiedenen Abgasreinigungsverfahren anfallenden Rückstände variiert in weiten Grenzen, doch ist stets die Calciumkomponente der eingesetzten Reagenzien vollständig in den Rückständen enthalten. Eine Verwertung findet in erster Linie chloridarm gewaschenes Calciumsulfat aus nassen Rauchgaswäschern (sog. REA-Gips) [105]. Das Waschwasser (REA-Wasser), welches vor allem die leichtlöslichen Salze mitführt, wird zum Befeuchten der Flugasche vor ihrer Ablagerung eingesetzt. Es ist calciumsulfatgesättigt, was der Ettringitbildung in der abgelagerten Asche förderlich ist [121].

In Deutschland und weltweit sind überwiegend nasschemische Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) im Einsatz. Beim sog. basischen Kalkstein-Waschverfahren wird Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) absorptiv mit wässrigen Kalksteinsuspensionen aus dem Abgas abgeschieden. Der pH-Wert der Waschflüssigkeit von 5,2-4,8 fällt bei Eintritt in den Wäscher auf Werte bis 4 ab. Das gibt die Gewähr, dass  $\text{SO}_2$  in Anwesenheit von Sauerstoff über Hydrogensulfit direkt zu Sulfat oxidiert wird und bereits im Wäscher als Gips auskristallisiert [122].

Einbrodt *et al.* (1988) haben Analysen der Schwermetall- und Arsengehalte von REA-Gips mit den Gehalten derselben Elemente in Naturgips in Vergleich gesetzt. Der Arsengehalt von REA-Gipsproben aus sieben Steinkohlekraftwerken lag bei 0,33-4,97 mg/kg (Mittelwert 2,76 mg/kg), bezogen auf Trockensubstanz. In Proben aus einem achten Steinkohlekraftwerk lag der Arsengehalt bei 0,38-1,76 mg/kg (Mittelwert 1,4 mg/kg). Der Arsengehalt in Naturgipsen aus zwölf Lagerstätten lag mit <1-3,1 mg/kg (Mittelwert 2,2 mg/kg) in einer vergleichbaren Bandbreite [123].

Was die Schwermetallgehalte anbelangt, lagen die Mittelwerte für Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink in den analysierten Proben aus den acht Steinkohlekraftwerken über den Mittelwerten der Metallgehalte in Naturgipsen, für Nickel, Chrom und Kupfer hingegen darunter, dementsprechend auch die Bandbreiten [123]. Wohlgemerkt geht es hier um Spurengehalte (<100 mg/kg). Sie stehen der Verwertung von REA-Gips zur Herstellung von Gipsprodukten vor allem in der Baustoffindustrie (Stuckgips, Gipskarton-Platten) nicht entgegen.

Der Befund ist von Beckert (1989) bestätigt worden, der eine Streubreite der Arsengehalte in REA-Gips von 0,21-2,7 mg/kg angegeben hat, in Naturgips von 0,22-3,79 mg/kg [124].

Eine von Kempf & Demmich (1990) veröffentlichte Analyse eines Rückstands aus der Rauchgasreinigung eines Kohlekraftwerks mittels Sprühabsorption (SAV-Produkt) mit einem Arsengehalt von 41 mg/kg hebt sich von den o.a. Gehalten in REA-Gips ab [130].

Nach Reichenberger *et al.* (2008) fallen in dt. Steinkohlekraftwerken pro Jahr 1,93 Mio.t REA-Gips und 0,28 Mio.t Rückstände aus Sprühabsorptionsverfahren an, in dt. Braunkohlekraftwerken sogar 5,73 Mio. t [116]. REA-Gips wird zu neunzig bis hundert Prozent in der Baustoffindustrie verwertet [118].

### 3.11 Müll und Abfallverbrennungsrückstände

Der Arsengehalt von Müll ist gering. Heinrichs *et al.* (1997) haben in wasserfreiem Bunkermüll mit 6,9 % Schrott einen Arsengehalt von 13-18 mg/kg festgestellt, in entschrottetem Bunkermüll 12 mg/kg. Im entschrotteten Müll findet sich das Arsen zu einem Drittel in der Metallfraktion. Im Hausmüll beträgt der Anteil der Metallfraktion 3-4 %, in Summe der Siedlungsabfälle ca. 6 % [125]. Die Metallfraktion besteht aus Kleinteilen wie Lametta, Bleikappen von Weinflaschen, Bleilot, Schrot, Metallfolien, Draht, Münzen, Kugelschreiberminen, Reißverschlussgliedern, Knöpfen, Schrauben u.dgl. mehr [126].

In Müllverbrennungsanlagen wird die Feuerraumtemperatur der Verbrennung auf dem Rost bei 800-900°C gehalten. In Sonderabfallverbrennungsanlagen liegt die Feuerraumtemperatur im Drehrohr etwa auf der gleichen Höhe, doch gelten für die Nachverbrennung der Rohgase 850-1100°C. Bei der Verbrennung chlorhaltiger organischer Abfallkomponenten (Stichwörter: PVC, CKW) wird Chlorwasserstoff (HCL) frei, was zur Folge hat, dass zweiwertige Schwermetalle wie Cadmium, Zink und Blei zu einem beträchtlichen Teil als Chloride verflüchtigt und dann mit dem Filterstaub aus dem Rohgas abgeschieden werden, nicht jedoch Arsen, das bei Abkühlung des Rohgases als Oxid an den Filterstaubpartikeln kondensiert [128: S. 173].

Bei der Müllverbrennung entstehen folgende feste Rückstände: Rohasche fällt als Rostabwurf am Ende oder als Rostdurchfall zwischen den Roststufen an. Die Begriffe Rohasche, Rostasche und auch Schlacke werden synonym gebraucht. Kesselasche schlägt sich an den Heizflächen der Kessel nieder und fällt in Trichter unter den Kesselzügen. Filterstaub wird bei der Rohgasentstaubung mittels Partikelabscheidern in Trichtern unter elektrostatischen oder Gewerbefiltern aufgefangen. Das sog. Reaktionsprodukt ist ein Rückstand aus der trockenen oder quasitrockenen Rauchgasreinigung [127; 129].

Müllverbrennungsschlacke (Rohasche) setzt sich aus etwa 45 % Asche, 40 % Schmelzprodukten, 5 % Bruchglas, 5 % Metall, 2 % Keramik, 1 % Steinen und 2 % unverbranntem organischen Material zusammen [130: S.17]. Sie wird i.d.R. zur Abschreckung in einen Nassentschlacker ausgetragen. Die herkömmliche Aufbereitung der Rohschlacke umfasst eine Eisenmetallabtrennung, in einigen Anlagen auch eine NE-Metallabtrennung, eine Abtrennung des Überkorns (Korngröße > 32 mm) und teilweise das Brechen des Überkorns. Damit können 7-10 Gew. % der Rohschlacke als Metalle und 3-10 Gew. % als Überkorn abgetrennt werden. An die Aufbereitung schließt sich eine dreimonatige feuchte Lagerung an, die auf Grund der dabei ablaufenden chemischen Vorgänge auch als 'Alterung' bezeichnet wird [132: S. 9].

Das Aufbereitungsprodukt, wie es in den Handel kommt (Fraktion mit einer Korngröße <32 mm), wird als 'HMV-Asche' bezeichnet. Diese stellt ein Sand-Kies-Gemisch mit einem Feinstkornanteil < 60 µm von etwa 10 Prozent dar. Mit Wasser reagiert HMV-Asche alkalisch (pH 11-12,5), was auf das Vorhandensein von gebranntem Kalk (Calciumoxid CaO) schließen lässt. Durch die Nassentschlackung und feuchte Lagerung werden verschiedene chemische Reaktionen in Gang gesetzt, wie die Bildung von Hydroxiden des Calciums, Eisens und Aluminiums. Bestandteile von metallischem Aluminium werden für die Entstehung von Wasserstoff (H<sub>2</sub>) verantwortlich gemacht, welcher reduzierende Wirkung hat [132: S. 11]. Durch Beteiligung von Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) setzt die Carbonatisierung ein. Erstaunlicherweise enthalten HMV-Aschen auch Eisensulfid, dem im Säurebildungsprozess erhebliche Bedeutung zugemessen wird [S. 17]. HMV-Asche erweist sich also als außerordentlich reaktiv mit darin ablaufenden Hydratationen, Oxidationen, Carbonatisierungen, Säurebildung und Säure-Base-Reaktionen.

HMV-Aschen bestehen hauptsächlich aus calcium- und eisenhaltigen silicatisch-aluminatischen Gläsern, außerdem Quarz, Feldspat, Wollastonit, Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [132: S. 37]. Hämatit entsteht im Ofen ausschließlich durch Hochtemperaturkorrosion von Eisenmetallen und Magnetit [S. 42]. Obwohl Hämatit ziemlich verwitterungsbeständig ist, können salzhaltige Lösungen vor

allein zu Beginn der Alterungsphase der HMV-Asche den zuvor gebildeten Hämatit angreifen und hydrolysieren, sodass auf diesem Weg sekundäre Eisenhydroxide entstehen [S.43]. Die wichtigsten sekundären Neubildungen sind gelartige und kristalline Calciumaluminatsilicathydrate. Des Weiteren sind Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Gibbsit/Bayerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) und ein Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) identifiziert worden [S. 49].

Angemend & Trondt (1990) haben den Arsengehalt von Müll mit 5,2 mg/kg angegeben und in den daraus resultierenden Rückständen einer Müllverbrennungsanlage für Rostasche 11,1 mg/kg, für Kesselsche 23-41 mg/kg und für Filterstaub 40-90 mg/kg [133]. - Man erkennt die Arsenanreicherung in den Verbrennungsrückständen, weniger in der Rostasche als vor allem im Filterstaub.

Theis & Gardner (1990) haben Arsengehalte von Rostaschen aus Müllverbrennungsanlagen mit 1,3-24,6 mg/kg angegeben, von Filterstäuben mit 9,4-750 mg/kg [88].

Nach Reimann (1994) macht die Schlacke i.d.R. mehr als 90 % der festen Rückstände einer Müllverbrennungsanlage aus. Doch verbleiben nur 25 % des Arsens in der Schlacke, 75 % werden mit dem Rohgas aus dem Feuerraum ausgetragen. In nicht aufbereiteter Schlacke, so wie sie üblicherweise auf die Deponie gebracht wird, hat er für den Arsengehalt eine Streubreite von 3-22 mg/kg angegeben, im Mittel 12 mg/kg [134].

Förstner & Hirschmann (1997) haben in einer trocken ausgetragenen Rohschlacke einen Arsengehalt von 34 mg/kg gefunden, in einer aufbereiteten, nicht gelagerten Schlacke 14,75 mg/kg und in drei aufbereiteten, gelagerten Schlacken 10,67 bis 13 mg/kg [132: S.62]. Heinrichs *et al.* (1997) haben mittlere Arsengehalte in Schlacken von 30 mg/kg angegeben, in Filterstäuben von 90 mg/kg [125].

Für zwei Schlacken aus Sonderabfallverbrennungsanlagen hat Suchomel (1994) Arsengehalte von 4,8 bzw. 5,6 mg/kg angegeben [135]. Einzelne Abfallanalysen von Brasser *et al.* (1998) weisen für zwei Proben von Aschen und Schlacken aus Hausmüllverbrennungsanlagen Arsengehalte von 26 bzw. 38 mg/kg aus [92: S.53], von Roumie & Jakob (2000) in zwei Schlackeproben 11 bzw. 17 mg/kg, in einer Feinschlacke 59 mg/kg, in Rostasche 22 mg/kg und in einem Filterkuchen 12 mg/kg [136].

Hagemann *et al.* (2006) haben Röntgenfluoreszenz-Analysen von drei Rost- und Kesselaschen bzw. Schlacken aus Hausmüllverbrennungsanlagen mit Arsengehalten von 9-23 mg/kg veröffentlicht, von zwei Schlacken aus Sonderabfallverbrennungsanlagen mit Gehalten von 19 bzw. 26 mg/kg [44: Tab. 27 ff.]. Römbke & Moser (2007) haben in zwölf verschiedenen Schlackeproben (HMV-Aschen) Arsengehalte zwischen 3,8 und 16,6 mg/kg nachgewiesen [137].

Zum Vergleich: Auf der Grundlage einer Umfrage bei Betreibern von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoffkraftwerken in Deutschland gibt Prognos (2010) den Arsengehalt von Schlacken (Rostaschen) aus Müllverbrennungsanlagen mit 3-15 mg/kg an [138].

Turk *et al.* (1997) haben Erkenntnisse über das Ablagerungsverhalten von HMV-Schlacken zusammenfassend abgehandelt. Über neunzig Prozent der in Deutschland und in der Schweiz betriebenen Müllverbrennungsanlagen sind Rostfeuerungsanlagen. HMV-Schlacken bestehen zu etwa 40 % aus Schmelzprodukten und etwa 45 % aus Aschen. HMV-Schlacken sind porös. Es überwiegen miteinander kommunizierende Großporen, die einen ungehinderten Stofftransport erlauben. In den Poren sind Mineralneubildungen möglich, etwa Eisenoxide bzw. -hydroxide und Salze. Glasphasen der Schmelzprodukte sind weniger stabil als Bruchglas und i.d.R. nicht inert, sondern unterliegen nach Ablagerung chemischen Reaktionen. Deshalb kann HMV-Schlacke nicht als chemisch beständig bezeichnet werden. Vielmehr ist sie 'thermisch aktiviert', d.h. sie reagiert auf chemische und hydrodynamische Veränderungen, z.B. auf eine pH-Wert-Verschiebung oder den Wassergehalt [139].

Über das Langzeitverhalten von HMV-Schlackeablagerungen ist wenig bekannt. Es wird hauptsächlich von den Komponenten Calcium, Silicium, Eisen, Aluminium, Magnesium und organischem Kohlenstoff bestimmt [139].

- ▶ Bei den in HMV-Schlacken vorliegenden Feststoffphasen konnte eine deutliche Labilität festgestellt werden, die sich auch über Jahrzehnte nicht stabilisiert.
- ▶ Gebrannter Kalk (Calciumoxid CaO) wird bei Kontakt mit Wasser hydratisiert. Diese heftige Reaktion führt u.a. zu einer starken Erwärmung in Schlackeablagerungen. Ab einer Schütthöhe von über zwei Metern sind stellenweise Temperaturen über 90°C gemessen worden. Hohe Temperaturen konnten über Zeitspannen von deutlich über zehn Jahren festgestellt werden. Durch die hohen Temperaturen kommt es lokal zu Wasserverdunstung, sodass Salze auskristallisieren können.
- ▶ Es konnte eine Verfestigung der abgelagerten Schlacken festgestellt werden, die jedoch nicht gleichmäßig verläuft und auch nicht direkt vom Alter der abgelagerten Schlacken und von deren Lagerungstiefe abhängig ist.
- ▶ Durch Einwirkung von kohlensäurehaltigem Niederschlagswasser wird Calciumhydroxid (Portlandit Ca(OH)<sub>2</sub>) im Verlauf der Verwitterung carbonatisiert, was schließlich zur Absenkung des pH-Werts aus dem alkalischen Bereich in den eines Carbonatpuffers (pH 8,3) führt.
- ▶ Metallisches Eisen wird über längere Zeiträume unter Wärmeerzeugung oxidiert. Wenn gelöstes Eisen als Hydroxid ausfällt, senkt diese Reaktion den pH-Wert.
- ▶ Metallisches Aluminium in der Schlacke spaltet Wasser unter Wasserstoffbildung. Wird gelöstes Aluminium im circumneutralen Bereich als Hydroxid ausgefällt, senkt diese Reaktion ebenfalls den pH-Wert.
- ▶ Sulfide, welche bis zu fünfzig Prozent des Gesamtschwefels in Schlacken ausmachen, werden unter Bildung von Schwefelsäure oxidiert. Auch diese Reaktion wirkt pH-Wert senkend.

Bezogen auf die Beschaffenheit des Sickerwassers aus HMV-Schlackeablagerungen lassen sich drei aufeinander folgende Phasen erkennen: In der ersten Phase nach Ablagerung der Schlacken führt die Auswaschung von Alkali- und Erdalkaliverbindungen zu erhöhten Chlorid- und Sulfatkonzentrationen und hohen pH-Werten im Sickerwasser. In der zweiten Phase der Carbonatisierung des Portlandits sinkt der pH-Wert des Sickerwassers auf 8,3. In der dritten Phase der Entkalkung (Decarbonatisierung) kann der pH-Wert des Sickerwassers auf 5-6 absinken, wo er durch noch vorhandene Oxide und Silicate abgepuffert wird. Diese Verwitterungsvorgänge sind keineswegs in Jahrzehnten abgeschlossen, sondern ziehen sich Jahrhunderte, vielleicht Jahrtausende hin [139].

Turk *et al.* (1997) haben für die Arsenkonzentrationen im Eluat von nicht aufbereiteten HMV-Schlacken nur 0,005 mg/l angegeben. Für Sickerwässer aus HMV-Schlackendeponien, in denen teilweise auch Filterstäube mitabgelagert worden sind, haben sie Arsenkonzentrationen von 0,0034-0,025 mg/l angegeben [139]. Verglichen mit den in der TA Siedlungsabfall von 1993 festgelegten Zuordnungswerten für die Deponieklasse I (0,2 mg/l) bzw. Deponieklasse II (0,5 mg/l) ist das wenig.

Kersten *et al.* (1995) haben Sickerwasserproben einer HMV-Schlackendeponie in der Schweiz analysiert und konstatiert, dass im Sickerwasser von HMV-Schlackenablagerungen regelmäßig geringere Konzentrationen von Schwermetallen und Arsen gefunden werden als in Eluaten von frischen oder nur wenige Monate abgelagerten Schlacken. Die Sickerwasser-pH-Werte lagen zwischen 9 und 12, der Arsengehalt im Mittel bei nur 0,01 mg/l (zum Vergleich: das entspricht dem Grenzwert für Arsen in der Trinkwasserverordnung). Bedingt durch den hohen pH-Wert werden die in den Schlacken in höheren Gehalten vorkommenden Metalle Zink, Blei, Cadmium, Nickel und Kupfer kaum freigesetzt, was hauptsächlich der Bildung von Metallhydroxiden und der Adsorption an sekundär gebildeten Eisenhydroxiden oder Zementphasen zugeschrieben wird [140].

Für Arsen als Anionenbildner hat Kersten (1999) die Annahme der Sorption an Eisenhydroxiden allerdings nicht gelten lassen, da diese stark pH-abhängig ist. Das Adsorptionsmaximum von As(V) liegt um pH 5, also im sauren Bereich, keineswegs im alkalischen, wie das Sickerwasser einer HMV-Schlackendeponie ihn aufweist. Da Müllverbrennungsrückstände zu geringe Arsengehalte haben, als dass seine Wirtsphasen mineralogisch identifiziert werden könnten, hat Kersten zuerst Tricalciumarsenat

( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) als mögliche Löslichkeitsbestimmende Mineralphase in Betracht gezogen, doch verworfen, da die Eluate gegenüber dieser Phase um sechs Größenordnungen untersättigt waren, d.h. Tricalciumarsenat ist viel zu wasserlöslich, um die minimalen Arsenkonzentrationen in den Eluaten erklären zu können [141].

Sodann ist Kersten (1999) auf die Möglichkeit gekommen, dass Arsen in HMV-Schlacken chemisch in Metallarsenaten gebunden sein könnte, bei denen zum Calcium noch ein Schwermetall wie Kupfer, Blei oder Zink als Kation hinzutritt und so eine Verbindung mit wesentlich geringerer Wasserlöslichkeit bildet als Calciumarsenat. In Frage kommen Konichalcit ( $\text{CaCuAsO}_4\text{OH}$ ) oder Austinit ( $\text{CaZnAsO}_4\text{OH}$ ), welche auch natürlicherweise als Mineralneubildungen in Oxidationszonen von Erzlagerstätten unter z. T. alkalischen Bedingungen vorkommen. Bei pH 9 errechnet sich eine um vier Größenordnungen geringere Wasserlöslichkeit von Austinit gegenüber Tricalciumarsenat, sodass dieses Mineral als sekundäre Bildung in HMV-Schlacke die Arsenkonzentration im Schlackeeluat bzw. Sickerwasser plausibel erklären könnte. Kersten will seine Berechnungen nicht auf HMV-Schlacken beschränkt, sondern auf vergleichbare, alkalisch reagierende Rückstände wie HMV-Filterstäube oder Kohleflugaschen ausgeht wissen [141].

Delay (2010) hat Auslaugversuche mit einer Hausmüllverbrennungsgasche (HMV-Asche) angestellt. Die HMV-Ascheprobe wies einen Arsengehalt von 4 mg/kg auf. Ein wässriger Auszug hatte einen pH-Wert von 11,4 [131: S. 75]. Im Säulenelutionsversuch nach DIN 19528 blieben die Konzentrationen von Arsen und einigen untersuchten Schwermetallen im Eluat unterhalb der Prüfwerte der Bundes-Bodenschutzverordnung von 1999 [S. 80].

Die Streubreite der Arsengehalte in Filterstäuben aus Abfallverbrennungsanlagen reicht bis in den Promille-Bereich. Herrmann *et al.* (1985) haben für Filterstaub aus der Müllverbrennung einen Arsengehalt von 59 mg/kg angegeben [142]. Neukirchen (1989) hat für Schlacke aus einer Siedlungsabfallverbrennungsanlage einen mittleren Arsengehalt von 12 mg/kg angegeben, für Filterstaub 103 mg/kg. Für Schlacke aus einer Sonderabfallverbrennungsanlage hat er einen mittleren Arsengehalt von 18 mg/kg angegeben, für Filterstaub 143 mg/kg, für Gipsschlamm 0,6 mg/kg, für Sulfidschlamm 1,5 mg/kg und für Calciumchlorid-Salz aus der Rauchgaswäsche <0,5 mg/kg. Die mittlere Konzentration von Arsen in Eluaten (nach dem Dt. Einheitsverfahren S4) all dieser Rückstände lag unter 0,005 mg/l [143].

Demmich *et al.* (1990) haben feinkörnige Rückstände aus diversen dt. Abfallverbrennungsanlagen beprobt und auf ihre Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile analysiert. In 26 Filterstaubproben aus Hausmüllverbrennungsanlagen haben sie Arsengehalte zwischen 0,96 und 118,9 mg/kg festgestellt, wobei diese beiden Eckwerte kurioserweise in der gleichen Probe (HMV 15) gefunden worden sind, anscheinend bei einer Doppeluntersuchung. In fünf Filterstaubproben aus Sonderabfallverbrennungsanlagen haben sie Arsengehalte zwischen 3,9 und 235,6 mg/kg festgestellt [144: Tab. A5.1]. In fünf Proben von RGR-Salzen aus der Rauchgasreinigung von Hausmüllverbrennungsanlagen haben sie Arsengehalte zwischen 1,2 und 7 mg/kg festgestellt [Tab. A5.2]. In 24 Gemischen aus Hausmüllverbrennungsanlagen ohne Zyklonvorentstaubung lagen die Arsengehalte zwischen 0,26 und 40 mg/kg, wobei diese beiden Eckwerte auch in diesem Fall in der gleichen Probe (HMV 29) gefunden worden sind, für die allein zehn verschiedene Analysenwerte vorgelegt worden sind. In sechs Gemischen aus Hausmüllverbrennungsanlagen mit Zyklonvorentstaubung lagen die Arsengehalte zwischen 6 und 24 mg/kg. In sechs Gemischen aus Sonderabfallverbrennungsanlagen lagen die Arsengehalte zwischen 4,7 und 132,8 mg/kg [Tab.A5.3]. In fünf Filterkuchenproben aus Hausmüllverbrennungsanlagen sind Arsengehalte zwischen 4,4 und 89,4 mg/kg festgestellt worden, in einem Filterkuchen aus der Sonderabfallverbrennung 4,4 mg/kg [Tab. A5.4], in drei RGR-Salzprodukten Gehalte zwischen < 0,3 und 4 mg/kg [Tab. A5.5], in einem Bariumsulfatschlamm aus der Sonderabfallverbrennung 13,6 mg/kg [Tab. A5.6].

Brasser *et al.* (1995) haben Gesamtanalysen einzelner Industrieabfallproben veröffentlicht, darunter ein Elektrofilterstaub und ein RGR-Rückstand, beide aus der Hausmüllverbrennung, mit Arsengehalten

von 2840 bzw. 2810 mg/kg sowie ein Trommelfilterrückstand aus der Sonderabfallverbrennung mit einem Gehalt von 660 mg/kg. Bei Auslaugversuchen nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 blieben die Arsenkonzentrationen in den Eluaten dieser drei Filterstaubproben unter der Bestimmungsgrenze [145: S. 250, 254, 258]. In zwei weiteren Einzelanalysen haben Brassler *et al.* (1998) in einem Filterstaub aus der Hausmüllverbrennung einen Arsengehalt von 51 mg/kg gefunden, in einem E-Filterstaub aus der Sonderabfallverbrennung 245 mg/kg [92: S. 53].

Leclaire & Schmidt (1996) haben für Rostschlacken aus Müllverbrennungsanlagen Arsengehalte von 0,5-50 mg/kg angegeben, für Filterstäube 10-100 mg/kg und für Reaktionsprodukte 40-100 mg/kg. Arsenkonzentrationen in Eluaten nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 lagen für Rostschlacken bei 0,0014-0,01 mg/l, für Filterstäube bei 0,001-0,08 mg/l und für Reaktionsprodukte bei 0,001-0,05 mg/l [146: Tab. 4.2 u. 4.3].

Thein *et al.* (1997) haben in vier Filterstaubproben aus der Müllverbrennung Arsengehalte von 73-929 mg/kg ermittelt, in einem Rauchgasreinigungssalz 90 mg/kg, in einer Elektrofilterasche 569 mg/kg [147]. Bambauer (1998) hat demgegenüber den Arsengehalt in Filterstäuben aus dt. Müllverbrennungsanlagen mit nur 1-30 mg/kg angegeben [91: S. 338].

Zum Vergleich: Im Bericht einer Internationalen Asche-Arbeitsgruppe (IAWG) von 1997 werden für Filterstäube aus Hausmüllverbrennungsanlagen Arsengehalte von 37-320 mg/kg angegeben, für Rückstände aus der trockenen oder quasitrockenen Rauchgasreinigung 18-530 mg/kg [148: S. 462]. In einem Bericht der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV) von 1998 werden für Filterstäube aus Hausmüllverbrennungsanlagen in Deutschland Arsengehalte von 10-100 mg/kg angegeben, für Filterstäube aus dt. Sonderabfallverbrennungsanlagen 0-50 mg/kg [149].

Hagemann *et al.* (2006) haben Röntgenfluoreszenz-Analysen von fünf Filterstäuben aus Hausmüllverbrennungsanlagen mit Arsengehalten von 40-89 mg/kg und von zwei Rauchgasreinigungsrückständen aus der Hausmüllverbrennung mit Gehalten von 30 bzw. 66 mg/kg veröffentlicht, auch von fünf Filterstäuben aus Sonderabfallverbrennungsanlagen mit Gehalten von < 100-180 mg/kg und von einem Reaktionsprodukt aus der Sonderabfallverbrennung mit einem Gehalt von 120 mg/kg [44: Tab. 27 ff.]. Kurioserweise wies die Filterstaubprobe Nr.514 mit dem Arsengehalt < 100 mg/kg dann in der nasschemischen Analyse einen Arsengehalt von 1120 mg/kg auf [Tab. 36]. Auch andere mitanalyisierte Stoffparameter zeigten schlechte Übereinstimmung, was kein gutes Licht auf die eine oder die andere Weise der Abfallanalytik wirft.

Klinger (1994) hat vier Rückstandsproben aus dt. Abfallverbrennungsanlagen untersucht und damit Versuche angestellt. Die Proben hatten folgende Arsengehalte: REA-Salz aus einem Müllheizkraftwerk 90 mg/kg, Filterstaub aus derselben Anlage (Probe D4) 39 mg/kg, Filterstaub aus einer Müll- und Klärschlärschlammverbrennungsanlage 21 mg/kg und Filterstaub aus einer Müllverwertungsanlage 8,5 mg/kg [150: S. 30]. Bedingt durch hohe Gehalte an Carbonat und leichtlöslichen Oxiden bzw. Hydroxiden reagierten alle Rückstandsproben alkalisch. Aufschlammung des REA-Salzes mit Wasser ergab eine pH-Wert von 12,4, der Filterstäube zwischen 9,6 und 11,7 [S. 33].

Mit Blick auf die Einbringung von Abfallverbrennungsrückständen als Versatzmaterial in untertägige Grubenräume des Steinkohlenbergbaus im Ruhrrevier, die in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts dort eine größere Rolle als Entsorgungsweg für industrielle Massenabfälle gespielt hat, hat Klinger (1994) an den o.g. Rückstandsproben Auslaugversuche durchgeführt. Als Elutionsmittel wurde ein im Labor hergestelltes synthetisches Grubenwasser verwendet, um die Beschaffenheit salzhaltiger Tiefengrundwässer im Ruhrrevier zu simulieren und, zu Vergleichszwecken, auch deionisiertes Wasser, wie üblich. Das synthetische Grubenwasser war ein sulfathaltiges Chloridwasser mit einem pH-Wert von 6,6 [150: S.56]. Die Auslaugversuche mit der REA-Salzprobe und dem Filterstaub D4 wurden als Schüttelversuche in Anlehnung an das Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) bei einem

Flüssigkeits/Feststoff-Verhältnis von 10 : 1 durchgeführt, jedoch mit einer Elutionsdauer von 15 Tagen anstatt nur 24 Std., wobei als Reaktionsgefäße PE-Flaschen verwendet wurden, die im Trockenschrank bei unterschiedlich hohen, konstant gehaltenen Temperaturen gelagert und nur zweimal am Tag aufgeschüttelt wurden [S. 62].

Um unterschiedliche Grundwässer und Temperaturverhältnisse in verschiedenen Teufen der Schachtanlagen im Ruhrrevier (bis über 1000 m Teufe) zu simulieren, wurden Elutionen mit drei Chloridwässerkonzentrationen von 25, 50 und 75 g/l Chloridgehalt und bei vier unterschiedlichen Temperaturen von 20°, 40°, 60° und 80°C durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass Arsen mit steigender Lösungskonzentration (Ionenstärke) vermehrt mobilisiert wird, jedoch mit zunehmender Temperatur in verringertem Maß, sodass die Arsenmobilisierung bei drastisch zunehmenden Temperaturen ebenso deutlich zurückging und dabei auch der Einfluss unterschiedlicher Ionenstärke an Bedeutung verlor, ein Muster, dass mit gewissen Abweichungen ähnlich auch für die Schwermetalle Blei, Kupfer und Zink festzustellen war [150: S. 66 und 74].

Wegen der Komplexität der chemischen Reaktionen der Abfallproben mit den Chloridwässern bietet sich keine einfache Erklärung für das beobachtete Verhaltensmuster an. Klinger (1994) hat in seinen Ausführungen die Ausfällung von Hydroxiden wie Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) sowie Calciumsulfaten wie Gips, Anhydrit und Ettringit bis hin zu Zementphasen bei den sich einstellenden hohen pH-Werten, verbunden mit einer allgemein geringeren Löslichkeit der Calciumsalze bei höheren Temperaturen in seine Überlegungen einbezogen und damit die Möglichkeit der Adsorption oder des Einbaus von Arsen und Schwermetallen in Mineralneubildungen [150: S. 82]. Entsprechende Mineralphasen sind in den Rückständen der eluierten Abfallproben röntgenographisch nachgewiesen worden [S. 69 und 71]. Unter den neugebildeten Zementphasen dominiert ein Calciumaluminatchloridhydrat, das ebenso wie Ettringit insbesondere bei geringeren Salzgehalten der Lösung und höheren Temperaturen entsteht [S. 67].

Der beobachtete Temperatureffekt könnte demnach eine Beschleunigung der chemischen Reaktionen signalisieren, die bei niedrigeren Temperaturen letztendlich auf die gleiche Weise ablaufen würden, nur langsamer, bezogen auf die Versuchsdauer von nur zwei Wochen, wenn man bedenkt, dass in herkömmlichen Mörtelmischungen typischerweise mit Reaktionszeiten (Erstarrung, Erhärtung) von mindestens einem Monat zu rechnen ist. Im Übrigen laufen alle erkennbaren Reaktionen (Neutralisation, Hydratation, Kristallisation) exotherm ab und können so selbst für erhöhte Temperaturen sorgen, unabhängig von der hier unter Laborbedingungen von außen induzierten Temperatur.

Eighmy *et al.* (1995) haben eine E-Filterstaubprobe aus einer kanad. Müllverbrennungsanlage nach allen Regeln der Kunst untersucht. Der Arsengehalt der Probe war mit  $960 \pm 110$  mg/kg vergleichsweise hoch. Die Staubpartikel zeigten zweierlei Formen, erstens kugelige Aluminosilicatpartikel und zweitens Aggregate von extrem feinkristallinem, plättchenförmigen Material, das die Aggregate überzieht und viele flüchtige Elemente enthält. Mit zwei verschiedenen röntgenanalytischen Methoden konnten zwei verschiedene Arsenminerale identifiziert werden, nämlich Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) und Cadmiumchloridarsenat ( $\text{Cd}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ ), zugleich die einzige identifizierte Cadmiumverbindung in der Probe [156].

Das Miteinander von Arsensulfid und Arsenat in derselben Probe deutet darauf hin, dass in einer Müllverbrennungsanlage anscheinend von Ort zu Ort nebeneinander und von Zeit zu Zeit nacheinander sowohl oxidierende als auch reduzierende Feuerungsbedingungen auftreten können. Es wird von jeweiligem Sauerstoffpartialdruck und Schwefelpartialdruck im Rauchgas abhängen, ob sich Arsen in dreiwertiger Form mit Schwefel zu Arsensulfid verbindet oder in fünfwertiger Form mit Sauerstoff zu Arsenat. Was das vermeintliche Cadmiumarsenat anbelangt, dessen Formel, nebenbei bemerkt, der des Apatit ( $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ) ähnelt, so ist dies ein unerwartetes Kuriosum, war doch zuvor nur an Calciumarsenat und eventuell noch an Bariumarsenat und an Zinkarsenat gedacht worden, welches selbige allerdings nie röntgenographisch identifiziert worden sind.

Bambauer & Riegraf (1996) haben Auslaugversuche mit Rückständen aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen durchgeführt. Die Proben waren so ausgewählt, dass sie unterschiedliche Reinigungssysteme und Entstaubungsverfahren repräsentierten. Es handelte sich um sechzehn Filterstaubproben, welche mehrheitlich aus elektrostatischen Filtern entnommen wurden, zwei auch aus Zyklonen und eine aus einem Gewebefilter. Zehn der Proben waren reine Filterstäube aus der physikalischen Rauchgasreinigung, sechs der Proben waren aus der physikalischen und chemischen Rauchgasreinigung zusammen ausgetragene Filterstäube (im Folgenden als RGR-Rückstände bezeichnet). Zur chemischen Reinigung diente in fünf Anlagen Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) als Absorptionsmittel, in einer Anlage Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) als Neutralisationsmittel, um die sauren Rauchgase zu neutralisieren [151: S. 10].

Die mineralogische Untersuchung der Proben zeigte über den primären Mineralbestand hinaus bei den reinen Filterstäuben folgende Mineralneubildungen: Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Sylvit ( $\text{KCl}$ ) und Halit ( $\text{NaCl}$ ) sowie ein basisches Zinkchlorid. In den RGR-Rückständen wurden folgende Mineralneubildungen identifiziert:

Calciumchloridhydroxid ( $\text{CaCl}_2 \bullet \text{Ca}(\text{OH})_2$ ), basisches Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \bullet \text{Ca}(\text{OH})_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$ ), Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \bullet 26\text{H}_2\text{O}$ ) und Calciumaluminatmonochloridhydrat ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \bullet 10\text{H}_2\text{O}$ ) sowie Restbestandteile des Absorptionsmittels Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [151: Tab. 3.4].

Die Arsengehalte der zehn reinen Filterstäube lagen zwischen 1 und 30 mg/kg [151: Tab. 6.12], der sechs RGR-Rückstände zwischen 1 und 10 mg/kg [Tab. 6.13]. Aufschlämmungen der reinen Filterstäube wiesen pH-Werte zwischen 5,5 und 12,6 auf, Aufschlämmungen der RGR-Rückstände wegen ihres hohen Gehalts an Freikalk ( $\text{CaO}$ ) pH-Werte zwischen 11,6 und 12,6 [Tab. 6.24-6.37].

Mit diesen Proben sind Auslaugversuche nach drei verschiedenen Elutionsverfahren durchgeführt worden, (1) nach dem Dt. Einheitsverfahren S4, (2) nach dem Schweizer TVA-Test mit  $\text{CO}_2$ -gesättigtem Wasser und (3) mittels 0,8-molaler Essigsäure. Der TVA-Test führte zu verringerten Eluat-pH-Werten zwischen 5,9 und 6,8, der Essigsäure-Test zu noch tieferen pH-Werten zwischen 4,2 und 4,7 [151: Tab. 6.26-6.37].

Die Arsenkonzentrationen in allen Eluaten nach DEV S4 blieben unterhalb der Bestimmungsgrenze des IPP-AES-Analyseverfahrens von 0,2 mg/l. Für die Eluate nach TVA sind die Arsenkonzentrationen durchweg mit <0,7 mg/l angegeben, nur mit einer Filterstaubprobe wurde eine Arsenkonzentration von 1,1 mg/l erreicht. Auch in den Eluaten des Essigsäure-Tests blieben die Arsenkonzentrationen unter 0,2 bzw. 0,3 mg/l [151: Tab. 6.23-6.37].

Zum Vergleich: Die Zuordnungswerte (Eluatkriterien) der Deponieverordnung von 2009 sind für Arsen auf  $\leq 0,2$  mg/l für die Siedlungsabfalldeponien der Deponieklassen I und II festgesetzt worden, auf  $\leq 2,5$  mg/l für die oberirdische Sonderabfalldeponie (DK III) [153: Anhang 3]. Für die Arsengehalte in den Abfällen selbst gibt es in der Deponieverordnung keine Zuordnungswerte (Feststoffkriterien).

Zum oben zitierten Forschungsbericht von Bambauer & Schmitt-Riegraf (1996) sei interessenthalber noch angemerkt, dass in Vorversuchen mit 2-normaler Essigsäure in den Eluaten derselben Filterstäube bei Eluat-pH-Werten von 3,8-4,1 erhöhte Arsenkonzentrationen bis 3,5 mg/l festgestellt worden sind [152]. Solche Elutionen mit Essigsäurelösungen wären allerdings nur relevant, wenn in der Vergangenheit MVA-Filterstäube gemeinsam mit abbaubarem organischen Material wie Hausmüll abgelagert worden sind, etwa auf großen Zentraldeponien, wie sie in den sechziger und siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts im Außenbereich von Großstädten und Ballungsgebieten errichtet worden sind. Denn in der frühen Phase der anaeroben Gärung von organischem Material werden durch unvollständigen Abbau große Mengen von niederen Fettsäuren, wie der Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), an das Sickerwasser abgegeben.

Mühlenweg *et al.* (1997) haben in vier Proben verschiedener Rückstände aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen die Gehalte an Haupt-, Neben- und Spurenelementen analysiert, darunter auch Arsen. Der Arsengehalt lag in einem E-Filterstaub aus einer Sonderabfallverbrennungsanlage (Probe CA 202) mit 274 mg/kg am höchsten [154: S. 85]. Des Weiteren wurden Grund-, Gruben- und Mineralwässer von vierzehn Lokalisationen in Sachsen-Anhalt, Sachsen und Thüringen beprobt, insgesamt 38 verschiedene Wasserproben, die ebenfalls auf ihre chemischen Bestandteile analysiert wurden. Dabei konnten 18 unterschiedliche Wassertypen identifiziert werden [S. 70].

Bei den Wasserproben handelte es sich um Wässer mit unterschiedlich hohen Salzgehalten und Zusammensetzungen. Wässer mit erhöhten Arsengehalten (>0,1 mg/l) sind in Tab.x zusammengestellt. Um Zusammenhänge der erhöhten Arsengehalte mit erhöhten Eisen- und Mangangehalten erkennen zu können, sind die Fe- und Mn-Gehalte dieser ausgewählten Wasserproben sowie ihre pH-Werte mit aufgeführt.

Tabelle 7: Entnahmestellen von Wasserproben mit erhöhten Arsengehalten (>0,1 mg/l)

Probe/Nr.	Lokalität	Teufe	pH	Eisen mg/l	Mangan mg/l	Arsen mg/l
GS 7	Greifensteinstollen/Ehrenfriedersdorf		6,1	0,32	0,056	0,101
ST 18	Straßberg, Hauptschacht	140 m	6,3	43,3	18,2	0,239
ST 10	Brachmannsberg, Überhau 539	140 m	5,2	85,7	7,24	0,478
ST 28	Brachmannsberg, Überhau 539	45 m	5,7	124,2	4,88	0,826
ST 29	Brachmannsberg, Überhau 539	140 m	6,2	82,28	16,3	0,403
WI 13	Drosen/Ronneburg	540 m-Sohle	7,0	12,5	0,136	0,120
WI 14	Drosen/Ronneburg	660 m-Sohle	7,2	11,4	0,209	0,199
BD 8	Bad Dürrenberg, Borlach Museum		6,3	13,4	0,113	0,124
BA 11	Bad Liebenstein, Bohrung 1951		5,7	16,9	2,2	0,312
BA 12	Bad Liebenstein, Bohrung 1979		5,9	19,1	1,96	0,116
EL 35	Elbingerode, Pumpenauslauf		2,9	345,2	15,11	>0,001

Quelle: [154]

Die hier zusammengestellte Tabelle 7 kommt im zitierten Bericht von Mühlenweg *et al.* (1997) so nicht vor; die Daten sind dem Anhang jenes Berichts entnommen [154: S. 127 ff.]. Darum ist die vorgenommene Auswahl hier zu kommentieren. Mit Ausnahme der erstgenannten Wasserprobe aus dem Greifensteinstollen (GS 7) korrelieren erhöhte Arsengehalte mit gleichfalls hohen Eisen- und Mangan-Gehalten. Mit dieser einen Ausnahme sind alle übrigen Wässer ausdrücklich als "eisenhaltige Wässer" ausgewiesen. Ihre pH-Werte sind neutral bis schwach sauer, mit einer Ausnahme, der letztgenannten Probe aus dem stillgelegten Schwefelkies-Bergwerk Elbingerode (EL 35), ein mineralsaures Wasser (pH 2,9), welches von allen beprobten Wässern überhaupt den höchsten Eisengehalt aufwies, jedoch keinen nachweisbaren Arsengehalt. Das zeigt, dass - umgekehrt betrachtet - mit hohen Eisengehalten nicht notwendigerweise erhöhte Arsenkonzentrationen einhergehen müssen. Arsen könnte im Grubenwasser von Elbingerode wohl vorkommen, handelt es sich doch um einen typischen sauren Grubenablauf (engl. *acid mine drainage*) aus der oxidativen Verwitterung von Pyrit (FeS<sub>2</sub>), einem Mineral, welches häufig genug erhöhte Arsengehalte aufweist. Dass die Grubenwasserprobe EL 35 dennoch keinen nachweisbaren Arsengehalt hatte, könnte an der Eliminierung von gelöstem Arsen durch Fixierung an Ausfällungen von Eisenhydroxid längs des Fließwegs des Grubenwassers zum Pumpensumpf liegen. - Das ist hier nicht zu klären, entspricht jedoch der Beobachtung von Haubrich *et al.* (2000) in einer wasserdurchflossenen Grube im Freiburger Erzrevier [155].

Vielmehr geht es hier um die Versuchsergebnisse der aufwändigen Elutionsversuche von Mühlenweg *et al.* (1997), und die sind frappierend: Obwohl in den vier Abfallproben aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen durchaus Arsengehalte nachgewiesen worden sind und auch die zur Elution herangezogenen Wasserproben, wie in Tabelle 7 gezeigt, erhöhte Arsengehalte aufweisen konnten, waren in sämtlichen Eluaten aller durchgeführten Elutionsversuche keine Arsengehalte mehr nachweisbar ( $<0,008$  mg/l), auch nicht bei Elutionen mit destilliertem Wasser. Nicht nur, dass sich aus den Abfallproben kein Arsen herauslösen ließ, sondern die Abfallproben haben darüber hinaus das in den Wasserproben nachgewiesene gelöste Arsen absorbiert [154: S. 157 ff.]. Für Blei, Cadmium und weitere relevante Schwermetalle galt das nicht.

Dies jedenfalls in Bezug auf Arsen erfreuliche Ergebnis der Elutionsversuche von Mühlenweg *et al.* (1997) bedarf der Interpretation. Die Freisetzung von Stoffen aus Abfällen hängt u.a. von der Bindungsform der Stoffe ab. Dies lässt sich im Prinzip durch sequentielle Extraktion mit diversen Lösemitteln klären. Solche Versuche sind im Rahmen der zitierten Studie nicht durchgeführt worden. Die andere Frage ist die nach dem zugrundeliegenden Mechanismus der Elimination des in den Wässern selbst gelösten Arsens und seine Absorption in den Abfallproben. Jedenfalls erlaubte die Beschaffenheit der zur Elution verwendeten Grund-, Gruben- und Mineralwässer, Arsen in Lösung zu bringen und zu halten. Diese Wässer reagierten schwach sauer bis neutral (pH 5,2 - 7,2). Ihre Redox-Potentiale wurden bei der Probenahme nicht bestimmt. Doch erlauben die erhöhten Gehalte an Eisen, Mangan und Arsen den Rückschluss, dass sie leicht reduzierend wirkten.

Nach der Elution der vier Abfallproben lagen die pH-Werte der Eluate aus den Schüttelversuchen (DEV S4) mit der Abfallprobe CA 200 zwischen 12,2 und 12,7 (alkalisch), mit der Abfallprobe CA 201 zwischen 3,5 und 6,0 (sauer), mit der Abfallprobe CA 202 zwischen 5,4 und 6,4 (sauer) und mit der Abfallprobe CA 203 zwischen 11,0 und 12,4 (alkalisch), d.h. die End-pH-Werte der Eluate wurden durch die Reaktion der Abfallproben bestimmt. Ähnlich verhielt es sich bei den Kaskaden- und Säulenversuchen mit den gleichen Abfallproben und Wässern. Die Redox-Potentiale der Eluate wurden nicht gemessen, die Eisen- und Mangangehalte nicht analysiert oder in den Tabellen nicht angegeben. Doch heißt es im Text, dass Eisen (weniger Mangan) sowie eine Reihe von weiteren Schwermetallen in z.T. hohen Konzentrationen in den Eluaten vertreten waren [154: S. 105]. Ausfällungen von Fe/Mn-Hydroxiden in den Abfallproben, Geräten oder Eluaten wurden nicht beobachtet und auch röntgengeographisch keine entsprechenden Mineralneubildungen identifiziert, welche für die Sorption von Arsen über die ganze Bandbreite von pH-Werten (3,5 bis 12,7) geeignet erscheinen. Die Frage nach dem Verbleib der ursprünglich in den Wässern nachgewiesenen Arsengehalte bleibt ungeklärt.

In Hinblick auf die Einbringung von Rückständen aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen als Versatzmaterial zum Verfüllen von untertägigen Bergbauhöhlräumen im Einflussbereich mineralisierter Gruben- und Grundwässer haben die Laborversuche von Klinger (1994) und Mühlenweg *et al.* (1997), jedenfalls in Bezug auf das Mobilitätsverhalten von Arsen, keine besorgniserregenden Ergebnisse gezeigt, weder mit eisenfreiem Chloridwasser als Elutionsmittel, wie es für die Steinkohlengruben des Ruhrreviers repräsentativ ist, noch mit Eisenwässern, wie sie für Erzgruben typisch sind. Reaktionen von Rauchgasreinigungsrückständen mit solchen mineralisierten Wässern führen anscheinend zu chemischen Gleichgewichten, unter denen Arsen eher immobil bleibt.

Aus den zitierten Untersuchungsergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Arsengehalt von Müll ist gering.
2. Bei der Müllverbrennung wird die Masse des Abfalls auf etwa ein Drittel reduziert.
3. Dadurch wird Arsen in den Müllverbrennungsrückständen aufkonzentriert.
4. Wegen der Flüchtigkeit von Arsen ist seine Aufkonzentrierung in den Rauchgasreinigungsrückständen (Filterstäuben) etwa zehnmal so hoch wie in den Rostaschen (Rohaschen, Schlacken).

5. Andererseits ist die anfallende Menge an Rostaschen wesentlich größer als die der Rauchgasreinigungsrückstände, sodass auch mit der Rostasche ein nicht unerheblicher Teil des Arsens aus dem Verbrennungsprozess ausgetragen wird.
6. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Sickerwasserproben aus HMV-Schlackeablagerungen, z.T. gemeinsam mit Filterstäuben, haben auch Elutionsversuche mit Wasser (DEV S4-Elution) an Schlacken und Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen gezeigt, dass Arsen in dieserart Abfällen kaum mobilisierbar ist, trotz der zumeist alkalischen pH-Werte, die sich in Sickerwässern bzw. Eluat einstellen. Ein solcher Befund ist für einen Anionenbildner wie Arsen nicht zu erwarten gewesen.
7. Auch Elutionsversuche mit Chloridwässern hoher Ionenstärke und mit Eisenwässern haben keine gegenteiligen Resultate gezeigt. Lediglich in Elutionsversuchen mit Essigsäurelösung bei pH 4 sind erhöhte Arsenkonzentrationen im Eluat festgestellt worden.
8. Es sind einige Mineralphasen vorgeschlagen oder identifiziert worden, die für die Immobilisierung von Arsen in alkalisch reagierenden Abfallverbrennungsrückständen sorgen könnten.

Die Entsorgung der Rückstände aus Abfallverbrennungsanlagen ist geregelt. Im Gefolge der Technischen Anleitungen TA-Abfall (Sonderabfall) von 1991 und TA-Siedlungsabfall von 1993 sowie des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes von 1994 hat die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 1994 ein Merkblatt herausgegeben, um die Entsorgung von Abfällen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle bundeseinheitlich zu regeln. Darin ist u.a. festgelegt worden, dass Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Abfallschlüssel 31 308) vorzugsweise auf oberirdischen Deponien der Klasse I zu beseitigen sind, hingegen Filterstäube aus Abfallverbrennungsanlagen (31 309) sowie auch feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen (31 312) vorzugsweis in Untertagedeponien oder, in zweiter Wahl, auf oberirdischen Sonderabfalldeponien bzw. Monodeponien. Einschränkend ist angemerkt worden, dass Abfälle nur dann auf Deponien abgelagert werden dürfen, wenn sie nachweislich nicht umweltverträglich verwertet werden können [157].

Zur Verwertung von HMV-Schlacken sind detaillierte Anforderungen gemacht worden und ist festgestellt worden, dass bei der Verwertung dieserart Abfälle im Tiefbau dennoch nur ein eingeschränkter Einbau mit definierten technischen Sicherungsmaßnahmen in Betracht kommt, welcher negative Auswirkungen auf die Umwelt nicht erwarten lässt. Zur Verwertung von Filterstäuben und mit diesen gemeinsam ausgetragenen Reaktionsprodukten aus der Abgasreinigung ist bemerkt worden, dass sie außerhalb des Einsatzes als Versatzmaterial im untertägigen Bergbau keine Bedeutung haben [157].

Diese Festlegungen hatten zur Folge, dass Filterstäube und feste Rauchgasreinigungsrückstände aus Abfallverbrennungsanlagen in zunehmendem Maß im bergbaulichen Versatz verwendet worden sind und ihre Beseitigung in Untertagedeponien rasch an Bedeutung verloren hat. Nach Reichenberger *et al.* (2008) sind 2007 in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen 4,45 Mio. t Rohschlacke angefallen. 3,78 Mio. t Rohschlacke konnten einer Verwertung zugeführt werden, davon 0,53 Mio. t als Versatzmaterial unter Tage, doch 0,67 Mio. t mussten abgelagert werden. Der Anfall von Filterstaub inklusive Abgasreinigungsprodukten belief sich auf etwa 0,74 Mio. t. Die Autoren gehen davon aus, dass dieserart Rückstände in Deutschland mittlerweile ausschließlich unter Tage entsorgt und nicht mehr oberirdisch abgelagert werden [116].

### 3.12 Klärschlamm und Klärschlammasche

Nach einem Bericht des deutschen Umweltbundesamts (UBA) über die Klärschlamm Entsorgung (2012) fallen in Deutschland jährlich etwa 2 Mio. t Klärschlamm aus kommunalen Klärschlammanlagen an, als Trockenmasse (TM) angegeben. Diese Klärschlammmenge wird zu über 50 % in Klär-

schlamm-verbrennungsanlagen und auch Müllverbrennungsanlagen verbrannt oder in Kohlekraftwerken und Zementöfen mitverfeuert, während die landwirtschaftliche Verwertung kommunaler Klärschlämme bei rd. 30 % stagniert [158].

Der UBA-Bericht von 2012 gibt den Arsengehalt von Klärschlämmen mit 4-30 mg/kg TM an [158]. Eine Erhebung der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) von 2005 ergab einen mittleren Arsengehalt von 3,94 mg/kg TM [159]. Heinrichs *et al.* (1997) haben den Arsengehalt von Klärschlammproben aus elf deutschen Städten mit 6,5 mg/kg TM angegeben [125].

Theis & Gardner (1990) haben Arsengehalte in Klärschlammmaschen von 1,2-20,8 mg/kg angegeben, bei hohen Eisengehalten zwischen 4 und 30,5 %. Bei Auslaugversuchen mit destilliertem Wasser wird Arsen kaum freigesetzt (<0,008 mg/l), möglicherweise wegen des hohen Phosphatgehalts von Klärschlammmaschen [88]. - Denn Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) kann in Phosphatverbindungen für Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) substituiert werden; dies ist die Ursache für erhöhte Arsengehalte in Naturphosphat.

Nach einem Bericht aus der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) von Krüger & Adam (2014) ist mittelfristig zu erwarten, dass die Klärschlammdüngung eingestellt und die Klärschlammverbrennung zunehmen wird. Schon werden fast 800.000 t/a in Klärschlammverbrennungsanlagen verbrannt, dabei ca. 300.000 t/a an Klärschlammasche erzeugt, die fast ausschließlich abgelaugert wird. Die Anstrengungen richten sich darauf, in der Asche aufkonzentrierte Wertstoffe zurückzugewinnen, vorrangig Phosphat. Die Untersuchung von über 250 Klärschlammmaschen auf ihre Bestandteile ergab für Arsen mittlere Gehalte von 17,5 mg/kg (min. 4,2 mg/kg, max. 124 mg/kg) [160].

Adam (2004) hat eine Untersuchung zur Extraktion von Schwermetallen und Arsen aus Klärschlammmaschen mit der Zielsetzung durchgeführt, die von gefährlichen Stoffen befreite Asche als Phosphatdünger einsatzfähig zu machen. Für die Versuche dienten fünf Klärschlammmaschen sowie ein Klärschlamm-Vergasungsrückstand. Die Arsengehalte dieser sechs Proben lagen zwischen 14,3 und 31,7 mg/kg TM. Verschiedene Versuche wurden angestellt, die Störstoffe zu chlorieren und die Chloride bei hohen Temperaturen zu verdampfen, ein Verfahren, das von der Duisburger Kupferhütte entwickelt worden ist, um Wertmetalle aus Hüttenrückständen zu extrahieren.

Dabei stellte sich heraus, dass sich zwar die Metalle Blei, Cadmium, Kupfer, Zink und Quecksilber in die Gasphase überführen lassen. Hingegen erwiesen sich Arsen, Chrom und Nickel als derart fest an die Eisenoxidphase (Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gekoppelt, dass sie sich nur durch Chlorierung mit Chlorgas ab einer Betriebstemperatur von 850°C gemeinsam mit dem hohen Eisenanteil verdampfen ließen, ein aufwändiges und kostenspieliges Verfahren, wenn man sich die Masseverhältnisse vor Augen führt; die Klärschlamm-Ascheprobe aus Berlin mit dem höchsten Arsengehalt von 31,7 mg/kg hatte auch den höchsten Eisengehalt von 22,56 Gew.-% (als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [161].

Dazu muss man wissen, dass drei- und mehrwertige Kationen eine große Affinität zum Sauerstoff haben, hingegen keinerlei Affinität zum Chlor. Dazu zählt Fe(III) ebenso wie Cr(III) und Cr(VI) und genauso As(III) und As(V), die unter oxidischen Bedingungen Oxide bzw. Oxoanionen bilden. Metalloxide sind thermisch kaum mobilisierbar (Stichwort: hochgeglühte Oxide). Hingegen weisen die Arsenoxide (Arsentrioxid, Arsenpentoxid) schon bei relativ niedrigen Temperaturen hohe Dampfdrücke auf. Der Schmelzpunkt von Arsentrioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) liegt bei 313°C, doch sublimiert es bereits ab 193°C [2: S. 357].

Von Bedeutung ist hier, dass Arsen nicht thermisch verflüchtigt wurde - jedenfalls nicht bei den Verflüchtigungsversuchen im Labor - was den Schluss zulässt, dass Arsen nicht sorptiv an die Hämatitphase gebunden, sondern als Arsenoxid stabil in das Kristallgitter des Hämatits eingebaut ist. Da Hämatit ein verwitterungsbeständiges Mineral ist, auch in belüfteten, nicht staunassen Böden, kann man wohl davon ausgehen, dass mit einer Klärschlammasche, welcher die Schwermetallverunreinigungen entzogen worden sind, bei Ausbringung als Düngemittel keine Arsenfreisetzung zu besorgen ist.

Folgende Schlüsse lassen sich ziehen:

1. Die Arsengehalte in kommunalen Klärschlammern und auch in Klärschlammaschen sind Spurengehalte (unter 100 mg/kg).
2. Der mittlere Arsengehalt von Klärschlammaschen überschreitet nicht den Arsengehalt von normalen Böden.
3. Arsen in Klärschlammasche erweist sich als fest an Hämatit gebunden.

Nach Reichenberger *et al.* (2008) fallen in Deutschland pro Jahr 243.000 t Klärschlammaschen an, und zwar 126.000 t als Filterstaub, 69.000 t als Rost- und Kesselasche sowie 48.000 t sonstige [116].

### 3.13 Altholz und Holzasche

Arsen hat in Holzschutzmitteln seit den fünfziger Jahren bis gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts weltweit eine bedeutende Rolle zum Schutz gegen Pilze, Insekten und marine Bohrer gespielt, und zwar in Form von Arsenpentoxid ( $As_2O_5$ ) in Zubereitungen entweder auf der Basis von Chrom-, Fluor- und Arsenverbindungen (CFA-Präparate) oder auf der Basis von Chrom-, Kupfer- und Arsenverbindungen (CKA-Präparate, engl. CCA). Die Wirkstoffgehalte, als übliche Durchschnittswerte bei Druckimprägnation, lagen für Arsen bei 1000-4000 mg/kg imprägniertem Holz [162].

Momčilović (2004) hat auf eine Beobachtung von Carson & Mumford (1988) hingewiesen, dass Kupfer-Arsen-Verbindungen in vielen chemischen Reaktionen katalytische Eigenschaften haben und die Bildung von chlorierten Dibenzodioxinen und -furanen katalysieren [163]. - Das könnte bei der Verbrennung von CKA-imprägniertem Altholz von Bedeutung sein.

2006 mussten arsenhaltige Holzschutzmittel vom Markt genommen werden. Tatsächlich sind sie schon in den Jahren zuvor nicht mehr verkauft worden. Dennoch können sie in Altholz und in durch Holzschutzmittel kontaminierten Böden von Bedeutung sein. Christensen *et al.* (2005) haben allein für Dänemark die zu entsorgende Menge an CKA-imprägniertem Altholz für 2010 auf 100.000 t geschätzt [164]. - In anderen, größeren Ländern wird es nicht weniger sein, was jährlich zur Entsorgung ansteht.

Die Entsorgung von Altholz ist in der Altholzverordnung von 2002 geregelt (BGBl. I, S. 3302). In Anhang III der Verordnung sind Grenzwerte für Holzhackschnitzel und Holzspäne zur Herstellung von Holzwerkstoffen angegeben, u.a. für Arsen ein Grenzwert von 2 mg/kg Trockenmasse. Als Hilfestellung zur Zuordnung gängiger Altholzsortimente im Regelfall sind Hinweise gemeint, in welche von vier vorgesehenen Altholzkategorien (AI bis AIV) diese einzuordnen wären. Dabei wird imprägniertes Altholz aus dem Außenbereich wie Bahnschwellen, Leitungsmasten, Sortimente aus dem Garten- und Landschaftsbau sowie imprägnierte Gartenmöbel und Sortimente aus der Landwirtschaft generell der Kategorie A IV zugeordnet, der höchsten, also der verdächtigsten. Altholz der Kategorie A IV darf nicht zur Aufbereitung zu Hackschnitzeln und Holzspänen für die Herstellung von Holzwerkstoffen genommen werden, jedoch zur Gewinnung von Synthesegas zur weiteren chemischen Nutzung oder zur Herstellung von Aktivkohle bzw. Industriekohle. Nach § 9 Altholzverordnung ist Altholz, welches nicht verwertet wird, zum Zweck der Beseitigung einer dafür zugelassenen thermischen Behandlungsanlage zuzuführen.

Bahadir *et al.* (2001) haben in einer homogenisierten Altholz-Shreddermischprobe einen Durchschnittsgehalt an Arsen von 4,1 mg/kg ermittelt [165: S. 42].

Dinkelberg (2000) zitiert Analysendaten verschiedener Holzaschen, ohne zu erkennen zu geben, ob es sich dabei um Rostaschen oder Filteraschen handelt, vermutlich erstere. Hier werden lediglich die Arsengehalte herausgegriffen und kommentarlos wiedergegeben [166]:

Frischholzaschen	< 1-35 mg/kg
Sägespäneasche	5,3 mg/kg

Rindenasche	7,4 mg/kg
Hackgutasche	7,8 mg/kg
Rest- u. Gebrauchtholzaschen	< 2-60 mg/kg

Nach Reichenberger *et al.* (2008) fallen in Deutschland pro Jahr 435.000 t an Biomasseaschen an, darin enthalten 289.000 t Altholzasche [116].

### 3.14 Kontaminierter Boden

Die oben wiedergegebenen Befunde werfen die Frage auf, ob die in der Abfalluntersuchung etablierten Auslaugungsverfahren geeignet sind, die Bindungsform und Mobilisierbarkeit von Arsen in Abfallproben zu prüfen. Die gängigen Elutionstest sind:

- das Deutsche Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414 Teil 4), bei dem die Abfallprobe mit destilliertem Wasser ausgewaschen wird, wobei sich der pH-Wert der Lösung durch Reaktion mit den Abfallbestandteilen einstellt und, je nach Reaktivität des Abfalls, sauer oder basisch ausfallen kann;
- der pH<sub>stat</sub>-Test, bei dem der pH-Wert des Eluenten durch Säure- bzw. Basenzugabe auf pH 4 bzw. pH 11 eingestellt und durch Titration während der Elution aufrecht (statisch) gehalten wird;
- die sequentielle Extraktion, bei der unterschiedliche Bindungsformen, zumeist von Schwermetallen, in der Abfallprobe durch nacheinander auf den Abfall einwirkende unterschiedliche Lösungen ermittelt werden sollen, welche unterschiedliche pH- und Eh-Bedingungen simulieren.

Hingegen ist bei allen gängigen Elutionsverfahren der Einsatz von Carbonatlösungen nicht üblich. Dem sind Pansar-Kallio & Manninen (1997) nachgekommen. Sie haben Bodenproben von zwei Altstandorten in Finnland untersucht, wo in einem Fall bis 1970, im anderen bis 1990 Hölzer mit CCA-Präparaten druckimprägniert worden sind und dementsprechende Bodenkontaminationen hinterlassen haben [167].

Gefundene Arsenkonzentrationen in sieben Bodenproben variierten von 8,2 bis 1154 mg/kg, in humosem Boden am höchsten, in tonigem Boden am niedrigsten. Erst wurden die Bodenproben vorsichtig gemahlen, davon jeweils 2 g mit 50 ml Lösung unterschiedlich eingestellter pH-Werte (1-13) 1 Std. bei Zimmertemperatur eluiert. Bei pH-Werten 3-9 wurden zumeist weniger als 2 % der jeweiligen Arsengehalte der Bodenproben in Lösung gebracht, bei pH 1 z.T. über 10 %, bei pH 13 durchgehend über 10 %, maximal 44 %. Da unter natürlichen Bedingungen so extreme pH-Werte wie 1 oder 3 ausgeschlossen werden können und das bei pH 3-9 extrahierte Arsen fast ausschließlich in der weniger toxischen fünfwertigen Form vorliegt, wurde die von den beiden Altstandorten ausgehende Gefährdung als eher gering eingeschätzt [167].

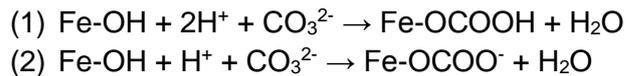
Doch als in einer zweiten Versuchsreihe die gleichen Bodenproben mit Carbonatlösungen eluiert wurden, nämlich mit einer 1-molaren Natriumbicarbonatlösung, eingestellt auf pH 8, und einer 1-molaren Natriumcarbonatlösung bei pH 11, da lagen die extrahierten Arsenmengen deutlich höher; noch eine 0,1-molare Natriumbicarbonatlösung (bei pH 8) vermochte mehr als 11 % des Arsengehalts aus einer Bodenprobe zu extrahieren. Die Carbonatlösung (bei pH 11) extrahierte mehr Arsen als die Hydrogencarbonatlösung (bei pH 8) und diese wiederum mehr als eine 1-molare Kaliumsulfatlösung (bei pH 8) [167].

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Eine Mobilisierung von Arsen in Abfällen und kontaminierten Böden durch Ionenaustausch ist ernster zu nehmen als eine Remobilisierung infolge von pH-Änderungen in der Umwelt.
- Hier geraten carbonathaltige Wässer ins Blickfeld, weil Grundwässer sich häufig durch höhere Hydrogencarbonatgehalte auszeichnen.

3. Abfallelutionsschemata sollten ergänzt werden durch eine Standardelution mit einer Hydrogencarbonatlösung, um die Mobilisierbarkeit von anionenbildenden Schwermetallen und Metalloiden zu prüfen.

Van Geen *et al.* (1994) haben die Oberflächenkomplexierung von Carbonat an Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) untersucht. Die dominante Spezies sind einerseits gelöstes Kohlendioxid als Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) bei  $\text{pH} < 6$  und andererseits Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) bei  $\text{pH} > 6$ . Binden sich diese Spezies bei  $\text{pH}$ -Werten unter 7, wie sie typisch für Bodenwässer sind, an Goethit, liegt es nahe, an Oberflächenkomplexe von der Art einer Carboxylgruppe ( $-\text{COOH}$ ) zu denken, welche Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) an der Goethit-Oberfläche ersetzen [168]:



Die beiden Ligandenaustausch-Reaktionen ergeben (1) einen protonierten, neutralen Oberflächenkomplex und (2) einen deprotonierten, negativ geladenen. Eine ausgedehnte Bedeckung der Goethit-Oberfläche durch solche Carbonat-Komplexe bedeutet, dass weniger Sorptionsplätze für andere Oxoanionen zur Verfügung stehen [168].

In ihrem Überblicksartikel zum Verhalten von Arsen in Gewässern haben Smedley & Kinniburgh (2002) angemerkt, dass hohe Konzentrationen von Phosphat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), Silicat ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) und möglicherweise organische Substanz durch Konkurrenz um Adsorptionsplätze an Feststoffen die Desorption von Arsen erhöhen können [169].

Die amerikanische Umweltbehörde (US EPA) hat in ihrem Forschungsinstitut einen Drehtrommel-ofen zur Verfügung, indem sie Verbrennungsversuche unter kontrollierten Verbrennungsbedingungen durchführen kann. Dort ist ein synthetischer arsenhaltiger Abfall und ein arsenkontaminierter Boden thermisch behandelt worden, um das Verhalten von Arsen zu untersuchen. Der synthetische Abfall bestand aus einer Matrix von Ton mit organischem Material, welche mit einer Lösung von Arsentrioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und anderen Metallen getränkt worden ist, bevor sie in den Ofen eingegeben wurde. Der kontaminierte Boden unbekannter chemischer Zusammensetzung stammte von einem Altlastenstandort und wurde, wie angeliefert, in den Ofen gegeben. Anschließend sind Proben der Asche, des Rauchgaswaschwassers und des Reingases analysiert worden, um die Verteilung des Arsens zu bestimmen [52: S. 102].

Entgegen der Erwartung, dass Arsen mit steigender Verbrennungstemperatur verflüchtigt wird, hat sich herausgestellt, dass Arsen dazu neigt, sich stattdessen in der Asche zu sammeln. Um einen möglichen Einfluss von Chlor auf die Verflüchtigung zu prüfen, wurden Abfallproben mit verschiedenen Chlorgehalten von 0 bis 8 % unter konstanten Verbrennungsbedingungen behandelt (Ofentemperatur  $870^\circ\text{C}$ , Nachverbrennungskammer  $1100^\circ\text{C}$ ). Ein Einfluss des Chlorgehalts wurde nicht messbar. Diese Beobachtung entsprach Gleichgewichtsberechnungen, die keinen Zusammenhang zwischen Arsendampfdruck und Chlorgehalt erwarten lassen [52: S. 103].

Anschließend sind mit dem kontaminierten Boden und der daraus hervorgegangenen Asche Elutions-tests nach der von der US EPA vorgeschriebenen TCLP-Methode durchgeführt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass in allen Fällen durch die thermische Bodenbehandlung die Auslaugbarkeit des Arsens aus der Asche höher war als aus dem unbehandelten Boden. Lediglich die Sauerstoffkonzentration im Ofen hatte einen Einfluss auf die Auslaugbarkeit des Rückstands; sie ging bei steigendem Sauerstoffangebot zurück [52: S. 103]. Eine Erklärung für diesen Befund ist nicht angeboten worden.

### 3.15 Wasserwerksschlamm

Auch Wasserwerksschlämme können Arsen enthalten, hier in erster Linie die Schlämme aus der technischen Enteisung, Entmanganung und Entarsenung von Grundwasser bei der Aufbereitung des

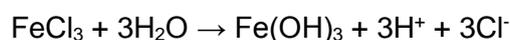
Rohwassers zu Trinkwasser. Auf Grund der mikrobiellen Aktivitäten im Bodenkörper ist in den Untergrund versickerndes Niederschlagswasser sauerstoffverarmt, und es herrschen im Grundwasser leicht reduzierende Bedingungen. Dadurch werden Mangan und Eisen sowie daran sorbiertes Arsen aus dem Gestein reaktiv gelöst, sodass messbare Eisen- und Mangangehalte sowie Spurengehalte von Arsen im Rohwasser auftreten können. Diese beeinträchtigen den Geschmack und die ästhetische Erscheinung des Trinkwassers oder auch die Betriebssicherheit des Wasserversorgungssystems. Schon geringe Mangankonzentrationen geben dem Wasser einen metallischen Geschmack. Auch potenziell toxische Inhaltsstoffe müssen entfernt werden. Aus gesundheitlichen Gründen ist der Grenzwert für Arsen in der dt. Trinkwasserverordnung von 1990 mit 0,01 mg/l niedrig angesetzt. Viele Wasserwerke bemühen sich, diesen Grenzwert sicherheitshalber noch um den Faktor 10 zu unterschreiten. Die unerwünschten Stoffe werden dem Rohwasser durch verschiedene Verfahren entzogen und fallen im Wasserwerk als wasserhaltige Schlämme mit unterschiedlichen Gehalten an fällbaren Stoffen wie Eisen, Mangan und Calcium sowie den zugesetzten Flockungs-, Flockungshilfs- und Konditionierungsmitteln (z.B. Aluminiumhydroxid und Pulverkohle) an [170: S. 4].

Eisen und Mangan werden durch Belüften oxidiert und fallen als Eisenoxidhydrat ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. Manganoxide ( $\text{MnOOH}$ ,  $\text{MnO}_2$ ) aus. Da die meisten Grundwässer auch gelöstes Carbonat enthalten, das beim Belüften durch die Verminderung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks als Calciumcarbonat ausfällt, enthalten fast alle Eisen- und Manganschlämme auch Kalkanteile im Prozentbereich. Für die Enteisung sollte ein pH-Wert von 6,5 nicht unterschritten werden, während er für die Entmanganung deutlich höher liegen muss, wie auch das Redox-Potential (Eh) zur Manganoxidation deutlich höher sein muss als zur Eisenfällung. Das führt dazu, dass Entmanganungsschlämme oft stärker kontaminiert sind als Eisenschlämme, da bei höheren Eh/pH-Werten die Bedingungen zur Fällung von Schwermetallen günstiger sind [170: S. 4].

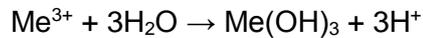
Bei eisen- und manganhaltigen Rohwässern bewirkt die konventionelle Enteisung und Entmanganung, wie sie in den meisten Wasserwerken praktiziert wird, häufig bereits eine weitgehende Entfernung von Arsen. Auf Grund der bekannt hohen Sorptionskapazität von Eisenhydroxiden können auch geringe Arsenspuren praktisch vollständig aus dem Rohwasser eliminiert und an die Eisenhydroxidflocken gebunden werden. Bei hohem Wasserdurchsatz und geringer Schlammmenge kann es zu einer starken Arsenanreicherung kommen, in Extremfällen bis in den Promille-Bereich [170].

Während sich Arsenat im pH-Bereich von Trinkwasser durch Fällungs- und Sorptionsverfahren gut entfernen lässt, ist Arsenit durch Ionenaustausch- und Sorptionsverfahren kaum entfernbar, da Arsenit bei neutralem pH-Wert zu 99 % als nicht dissoziierte, ungeladene Spezies ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) vorliegt. In eisenarmen Rohwässern mit erhöhten Arsengehalten lässt sich Arsenit auch mit Hilfe von Eisenhydroxid oder Eisensalz-Fällung/Flockung nicht zufriedenstellend aus dem Wasser entfernen [12]. Hier empfiehlt sich eine Oxidation zum fünfwertigen Arsen (Arsenat), um eine wirkungsvolle Entarsenung zu garantieren. U.a. bietet sich die Oxidation des dreiwertigen Arsens (Arsenit) durch Reaktion mit festem Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) an, eine schnelle und effektive Reaktion, die im pH-Bereich 5-9 nicht pH-abhängig ist [171; 172].

Eisen in Wasserwerksschlämmen kann also zwei verschiedene Quellen haben, zum einen der natürliche (geogene) Eisengehalt gewisser Grundwässer, zum andern der Zusatz von Eisensalzen - üblicherweise Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) - als Fällungs/Flockungsmittel zur Entfernung von organischen Verbindungen und Phosphat aus dem Rohwasser. Auch Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) findet Verwendung. Diese Metallsalze sind Salze schwacher Basen und starker Säuren ( $\text{HCl}$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Sie lösen sich leicht im Wasser und drücken den pH-Wert, wenn sie als Metallhydroxide ausfallen. Diese bilden dann voluminöse, wasserreiche, amorphe Flocken. Vereinfacht sieht das so aus:



Das ausfallende Eisenhydroxid - oder analog Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) - entnimmt dem Wasser Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) und setzt Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) frei, welche die Reaktion zur sauren Seite schieben und dadurch die Adsorption von Anionen wie Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) oder Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) an dem frisch gefällten Eisen(III)hydroxid fördern. Das gilt gleichermaßen für die Ausfällung von geogenem Eisen oder Aluminium:



Nach einer Umfrage der Dt. Vereinigung des Gas- und Wasserfaches (DVGW) von 1993 sind damals in Deutschland schon etwa 150.000 Tonnen pro Jahr an Wasserwerksschlämmen angefallen, bezogen auf Trockensubstanz - TS, davon schätzungsweise 13.600 t/a Enteisungs- und Entmanganungsschlämme sowie 42.300 t/a Aluminium- und Eisenflockungsschlämme. Bei einer Befragung von Wasserversorgungsunternehmen im Auftrag der DVGW 1993/94 beantworteten 331 Firmen den umfassenden Erhebungsbogen und 57 Unternehmen machten Angaben zum Arsengehalt in Wasserwerksschlämmen, im Mittel 100 mg/kg TS (min. 0,05, max. 1000 mg/kg). 63 Unternehmen machten Angaben über den pH-Wert von Eisen/Mangan-Schlämmen, im Mittel 7,8 (min. 6,1, max. 12,9) [173].

Mit der Erweiterung der chemisch/physikalischen Aufbereitung der Rohwässer hat die Menge der anfallenden Schlämme zugenommen und ist 1998 bereits auf 200.000 t/a geschätzt worden. Für Filterschlämme aus Grundwasserwerken sind Arsengehalte von unter 1 mg/kg bis weit über 2000 mg/kg TS angegeben worden. Der überwiegende Teil der Aufbereitungsschlämme ist auf Deponien abgelagert worden, teilweise auch verwertet, z.B. in der Landwirtschaft, im Landschaftsbau, in der Zement- und Ziegelindustrie [174: Tz. 211].

Arsen tritt in vielen Eisenschlämmen als Problemstoff hervor. Um Bindungsart und -festigkeit von Schwermetallen und Arsen in Wasserwerksschlämmen festzustellen, hat Haase (1995) an zwanzig verschiedenen Schlämmen, hauptsächlich aus der Enteisung und Entmanganung, sowohl Elutionsversuche nach dem Dt. Einheitsverfahren DEV S4 (DIN 38 414) mit destilliertem Wasser, als auch  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elutionen bei pH 4 und pH 11, sowie sequentielle Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt [170]. Arsenfreisetzungen bei der sequentiellen Extraktion zeigten eine deutliche Parallele zur Eisenfreisetzung, der weitaus größte Teil in der mäßig reduzierenden Phase (Extraktion mit Ammoniumoxalat in Oxalsäure bei pH 3), was die Bindung des Arsens im Wesentlichen an Eisenhydroxid in schwach kristalliner bis amorpher Form dokumentiert. Die  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuche ergaben, dass Arsen in saurer Lösung (pH 4) wesentlich weniger mobilisierbar ist (< 0,02 %) als in basischer Lösung (pH 11), wo zwischen 1 und 15 % des im Schlamm enthaltenen Arsens freigesetzt wurde, im Mittel 5 %, und z.T. erhebliche Arsenkonzentrationen im Eluat bis zu 10 mg/l analysiert wurden. Arsen war nahezu ausschließlich im basischen Eluat zu finden. Auch in diesen Versuchen korrelierte das Freisetzungsverhalten des Arsens mit dem des Eisens, das bei pH 11 ebenfalls stärker mobilisiert wurde als bei pH 4, während sich Mangan umgekehrt verhielt; es wurde bei pH 4 deutlich stärker freigesetzt als bei pH 11. Offensichtlich bieten die Bedingungen des  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Tests bei pH 11 gute Möglichkeiten zur Bildung von Eisen- und Mangankolloiden. Die Freisetzung von Arsenat wird über Kolloide beschleunigt, was seine Mobilisierbarkeit im Zusammenhang mit Transportprozessen erhöht. Denn von der Kolloidphase gehen die Anionen relativ rasch in echte Lösung über und werden bei hohen pH-Werten nicht wieder adsorbiert [170].

Ganz anders das Auslaugverhalten der untersuchten Wasserwerksschlämme nach DEV S4. Da dieser Test mit destilliertem Wasser im Neutralbereich, d.h. im Löslichkeitsminimum der Eisenhydroxide durchgeführt wird und dieser pH-Bereich auch dem Ladungsnullpunkt (isoelektrischen Punkt) der Eisenhydroxide nahekomm, steht deren volle spezifische Oberfläche zur Sorption von Ionen zur Verfügung. Neutrale pH-Werte lassen weder für sorbierte Kationen noch Anionen erhöhte Freisetzung erwarten. Nach den Ergebnissen der DEV S4-Tests halten alle untersuchten Wasserwerksschlämme die Grenzwerte der Deponieklasse 1 der TA Siedlungsabfall ein. Selbst die geltenden Grenz- und Richt-

werte der Trinkwasserverordnung wurden nie überschritten, abgesehen vom toxikologisch nicht relevanten Eisen-Grenzwert von 0,2 mg/l. Bei den meisten Proben lagen die Schwermetallkonzentrationen unter der Nachweisgrenze der angewandten Analysemethoden. Die DEV S4-Werte waren, verglichen mit den  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Werten, in vielen Fällen die niedrigsten. - Die Trinkwasserqualität der DEV S4-Eluate ist keineswegs überraschend, sondern zwangsläufig, da im S4-Test genau die Bedingungen simuliert und reproduziert werden, unter denen sich die Wasserwerksschlämme gebildet und als die stabilste Phase erwiesen haben [170].

Schwermetallfreisetzungen waren im sauren  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Eluat (pH 4) im Allgemeinen um einen Faktor 10 bis 100 höher als im DEV S4-Eluat, während Arsenfreisetzungen immer im basischen Eluat (pH 11) etwa 100 - 1000-mal größer waren als in neutralen und sauren Eluaten. Haase (1995) zweifelt deshalb, ob der DEV S4-Test tatsächlich einen *worst case* darstellt. Aussagen darüber, wie sich die untersuchten Schlämme unter veränderten pH- oder Redox-Bedingungen verhalten, lassen sich daraus jedenfalls nicht ableiten [170].

In diesem Zusammenhang weist Haase (1995) auf die Möglichkeit hin, dass im pH-Bereich  $>7$  Arsen nicht nur durch Desorption freigesetzt, sondern unter schwach reduzierenden Bedingungen Arsenat zu Arsenit reduziert werden kann, ohne dass eine reduktive Auflösung der Eisenoxid-Matrix erforderlich wäre, da arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) im pH-Bereich 7-11 auch in Anwesenheit von Eisen(III)oxid thermodynamisch stabil und mobil ist. Für eine Arsenfreisetzung könnten schon geringe Redoxvorgänge oberhalb der Pufferbereiche  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{FeOOH}$  entscheidend sein. Die Redox-Pufferfunktion des Eisens ist dort noch nicht wirksam, und so wird eine Reduktion des Arsens möglich [170: S. 93].

Förstner & Haase (1995) sind zu dem Schluss gekommen, dass kleine Zwischenlager auf Wassergelände kurzfristig als relativ sicher gelten können. Enthalten Wasserwerksschlämme jedoch einen hohen Anteil an organischer Substanz, z.B. durch Einsatz von leicht abbaubaren Fällungshilfsmitteln, oder wird Wasserwerksschlamm auf Hausmülldeponien abgelagert, können Mangan und Eisen reduktiv in Lösung gehen. Dabei kann Arsen auch bei niedrigen pH-Werten in Lösung gebracht werden [175].

Aus diesen Untersuchungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. In Wasser gelöstes Arsen lässt sich durch Eisenhydroxid adsorptiv besser entfernen als durch Mangandioxid oder Aluminiumhydroxid und reichert sich in Eisenschlammern dementsprechend an.
2. Fünfwertiges Arsen (Arsenat) lässt sich leichter entfernen als dreiwertiges Arsen (Arsenit).
3. Arsenit kann durch festes Mangandioxid zu Arsenat oxidiert werden.
4. Adsorption von Arsen an Eisenhydroxid gelingt besser im neutralen und sauren Milieu als im basischen.
5. Umgekehrt wird im basischen Milieu aus Eisen- und Manganschlammern Arsen durch Desorption leichter wieder freigesetzt.
6. Unter mäßig reduzierenden Bedingungen kann Arsen aus Mangan- und Eisenschlammern freigesetzt werden, sei es durch Reduktion von Arsenat zu Arsenit oder durch reduktive Auflösung der Matrix selbst.

### 3.16 Andere Abfälle und technogene Substrate

Arsenanalysen von Abfällen sind in der Literatur nicht häufig zu finden. Das gilt schon für die oben abgehandelten Abfallarten (Schlämme, Aschen), mehr noch für sonstige Abfälle. Das hängt damit zusammen, dass Arsen in Abfällen nie die Aufmerksamkeit erlangt hat wie diverse Schwermetalle, zum ande-

ren aber auch mit der Schwierigkeit der Arsenanalytik im Allgemeinen und in Abfallproben im Besonderen, welche sich aus derart vielen Stoffen zusammensetzen, dass die Analyse von Spurenstoffen, wie Arsen, dadurch erschwert wird.

So ist unter von Brasser *et al.* (1995) veröffentlichten 33 Abfallanalysen bei vier Proben vermerkt, dass die Arsenanalyse - und nur diese - "gestört" war. Für die übrigen Abfallproben werden folgende Arsengehalte angegeben: zwei Eisensulfatabfälle 710 bzw. 470 mg/kg, zwei Strahlmittelrückstände 1470 bzw. 1320 mg/kg, ein Strahlstaub 1260 mg/kg, ein Strahlkies 620 mg/kg, ein Härtereisalz 50 mg/kg und drei Schlämme aus Fällungen 41.300 bzw. 2060 bzw. 60 mg/kg. Bei etlichen anderen Abfallproben lagen die Arsengehalte unter der Bestimmungsgrenze [145]. Herbert (2000) hat für einen Filterstaub aus der Glashütte einen Arsengehalt von 1900 mg/kg und einen Antimongehalt von 700 mg/kg angegeben, eine Abfallart, die in Deutschland mengenmäßig mit ca. 60.000 t/a anfällt [176: S. 153].

Hagemann *et al.* (2006) haben Röntgenfluoreszenz-Analysen (RFA) von verschiedenartigsten Abfällen veröffentlicht, bei einigen auch die Arsengehalte mitbestimmt [44: Tab. 27 ff.]. Darunter waren auch zwei arsenhaltige Rückstände aus der Kampfstoff- oder Altlastenentsorgung, und zwar ein Glührückstand mit 4000 mg/kg und ein Eisenhydroxidschlamm mit 10.400 mg/kg. Sodann ein Gipsschlamm aus der Chemieindustrie mit 9 mg/kg, ein Eindampfrückstand von Deponiesickerwasser mit 2 mg/kg, ein Metalloxidstaub (MgO) mit < 0,1 mg/kg, ein Filterstaub aus einem Krematorium mit 24 mg/kg, ein Rauchgasreinigungsrückstand aus einer Mineralölraffinerie mit 6 mg/kg, ein Feuerlöschpulver mit 8 mg/kg, ein quecksilberhaltiger Elektrolyserückstand mit 14 mg/kg, ein Gießereialtsand mit 1 mg/kg, drei feste Abfälle aus der (trockenen) Abgasreinigung metallurgischer Betriebe mit 11-50 mg/kg sowie weitere schlecht identifizierte Abfälle mit ähnlich niedrigen Arsengehalten, dazu noch vier RFA von verbrauchtem Strahlsand bzw. Strahlmittelrest mit Gehalten von 1-14 mg/kg, wobei die Strahlsandprobe Nr.519 mit dem geringsten Arsengehalt (1 mg/kg) dann in der nasschemischen Analyse einen Arsengehalt von 1921 mg/kg aufwies. Ein Filterstaub aus einer Glasschmelzenbefehung (Natriumsulfat) ergab in der nasschemischen Analyse einen Arsengehalt von 1919 mg/kg [Tab. 34, Probe Nr. 96]. Zevenhoven *et al.* (2007) haben für Shredder-Rückstände aus der Verschrottung von Automobilen Arsengehalte von 20-25 mg/kg angegeben [101].

Aus Nordrhein-Westfalen gibt es eine ganze Reihe von Analysendaten diverser technogener Substrate. Darunter versteht man mineralische Abfälle, welche auf Flächen außerhalb von als solchen ausgewiesenen Abfallablagerungen an der Bodenoberfläche oder vermischt mit Bodenmaterial angetroffen werden, sei es, dass sie zur Geländeauffüllung oder Flächenbefestigung im Landschaftsbau, Wegebau oder auf Sport- und Spielplätzen gezielt eingesetzt worden sind oder sei es, dass sie auf gewerblichen und industriellen Betriebsflächen verstreut oder verkippt und zurückgelassen worden sind.

Meuser (1996) hat solche meist auf Freiflächen vorkommenden technogenen Substrate im Stadtgebiet von Essen im zentralen Ruhrgebiet mit seiner an die zweihundert Jahre zurückreichenden montanindustriell geprägten Entwicklung (Kohlezechen, Metallhütten) untersucht. Das Ziel der Arbeit war, solche Substrate als Ausgangsmaterial für die Bodenreuebildung anzusehen, bodenkundlich einzuordnen und, was ihre Gehalte an anorganischen wie organischen Fremdstoffen (Metalle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle) anbetrifft, im Vergleich zu den Stoffgehalten ortstypischer natürlicher (geogener) Böden im Stadtgebiet zu setzen und in Form von Gehaltsklassen ihr Gefährdungspotenzial zu bewerten. Arsen war dabei nur ein Stoff unter anderen in die Bewertung einbezogenen Stoffen. Übergreifend über alle 247 Standorte lag die Spannbreite der Arsengehalte in den industriell überprägten Böden zwischen 3 und 185 mg/kg, im Mittel bei 17 mg/kg, wobei Bodenhorizonte, welche kein Abfallmaterial enthielten und solche, die zu mehr als 85 Prozent aus Abfall bestanden, gar nicht berücksichtigt worden sind [177: Tab.6.8] - was die Spanne einengt und die Aussagekraft der Angabe schmälert.

Auf die Bindungsform und Mobilisierbarkeit von Arsen und anderer Stoffe in diesen technogenen Substraten ist Meuser (1996) nicht eingegangen. Um sich ein Bild vom Gefährdungspotenzial mineralischer Abfälle zu machen, hat er Analysendaten relevanter Abfälle aus verschiedenen Literaturquellen in Tabellen zusammengestellt [177: Tab. 6.3-6.7]. - Da es sich um Quellen handelt, die im vorliegenden Bericht noch nicht einbezogen waren, werden sie hier in Tabelle 8 ohne Angabe der primären Literaturquellen wiedergegeben, und zwar nur die Arsengehalte der Abfallmaterialien, nicht der anderen Inhaltsstoffe.

Tabelle 8: Arsengehalte von Abfallmaterialien

Abfallart	Arsengehalt
Bauschutt (Gemenge)	1 - 59 mg/kg
Ziegel	10 - 24 mg/kg
Mörtel	4 - 21 mg/kg
Straßenaufbruch	10 - 23 mg/kg
Haldenberge	3 - 18 mg/kg
gebrannte Berge	5 - 99 mg/kg
Baggerschlamm (Ruhr)	17 - 35 mg/kg
Baggerschlamm (Emscher)	16 mg/kg
Hochofenstückeschlacke	bis 8 mg/kg
Stahlwerksschlacke	bis 33 mg/kg
Hüttensand	bis 3 mg/kg
Zinkoxidschlacke	12 - 188 mg/kg
Wälzofenschlacke	50 - 333 mg/kg
Bleischachtofenschlacke	1000 - 7000 mg/kg
Kupferschlacke	300 - 1000 mg/kg
Steinkohle-Rostasche	2 - 25 mg/kg
Schmelzkammergranulat	2 - 19 mg/kg
Steinkohle-Flugasche	40 - 630 mg/kg
Braunkohle-Flugasche	8 - 16 mg/kg
MVA-Rohasche	2 - 1040 mg/kg
MVA-Filterstaub	4 - 223 mg/kg

Quelle: [177]

Zum Vergleich hat Meuser (1996) Analysendaten von im Stadtgebiet von Essen natürlicherweise anstehenden Locker- und Festgesteinen (Löss, Sand, Kalkstein) wiedergegeben, deren (geogene) Arsengehalte 11 mg/kg nicht überschreiten. Das sind die dortigen Ausgangsgesteine für ortstypische Böden. Daran gemessen sind die Arsengehalte der oben aufgelisteten mineralischen Abfälle fast durchweg höher, jedenfalls die festgestellten Maximalwerte, was nur bedeutet, dass eine Verwertung derartiger Abfälle als technogene Substrate im Landschafts-, Wege- und Sportstättenbau generell zu einer Erhöhung der Arsengehalte der damit beaufschlagten Böden beiträgt. Bei der Haldenberge handelt es sich gleichfalls um ein natürliches Gestein, doch fällt auf, dass gebranntes Bergematerial höhere Arsengehalte aufweisen kann als das Ausgangsgestein.

Mit der gebrannten Berge hat es folgende Bewandtnis: Bergematerial wurde früher in Form von Spitzkegelhalden aufgeschüttet. Durch Luftzutritt in die lose Schüttung kam es häufig zu Selbstentzündung von in der Berge enthaltenem Pyrit und Kohleresten, was zu hartnäckigen, rauchenden Bränden und Schwelbränden führte. Das Haldenmaterial verfärbte sich rot vom sich bildenden wasserfreien Eisenoxid (Hämatit  $Fe_2O_3$ ). Rote Haldenberge fand zeitweise Verwendung als Baustoff.

Wie die oben stehende Tabelle ausweist, haben Hüttenrückstände der eisen- und stahlerzeugenden Industrie eher unauffällige Arsengehalte, können allerdings erhöhte Gehalte an Chrom und Nickel aufweisen [177: S.120]. Demgegenüber bergen Rückstände aus NE-Metallhütten, in denen Blei-, Kupfer- und Zinkerze verhüttet worden sind, durchweg überhöhte Arsengehalte. Diese Befunde stimmen mit in den einschlägigen Kapiteln zuvor dargelegten Befunden einigermaßen überein und ergänzen sie.

Meuser ist einen Schritt weiter gegangen und hat zur Bewertung der Problemstoffgehalte in mineralischen Abfällen bzw. technogenen Substraten ein Bewertungsschema herangezogen, welches Eikmann & Kloke (1993) zur Klassifizierung des Gefährdungspotenzials von Schadstoffen in Böden vorgeschlagen haben. Diese haben drei Bereiche von Bodenbelastungen ausgemacht, welche für die Optionen (A) bewahren, (B) tolerieren, (C) sanieren stehen und das Gerüst für die von ihnen vorgeschlagenen Orientierungswerte (Bodenwerte BW) bilden, BW I, BW II und BW III. Diese sind definiert als [178]:

**BW I = Basiswert = Hintergrundwert (auch Grundwert oder Referenzwert):**

oberer, geogen und pedogen bedingter Istwert natürlicher Böden ohne wesentliche, anthropogen bedingte Einträge.

**BW II = Prüfwert - Sanierungszielwert (auch Toleranzwert oder spezieller Nutzungswert):**

schutzgut- und nutzungsbezogener Gehalt in Böden, der trotz dauernder Einwirkung auf die jeweiligen Schutzgüter deren 'normale' Lebens- und Leistungsqualität auch langfristig nicht negativ beeinträchtigt.

**BW III = Eingreifwert (Interventionswert):**

Gehalt im Boden, bei dem Schäden an Schutzgütern wie Pflanze, Tier und Mensch sowie an Nutzungen und Ökosystemen erkennbar werden können. BW III ist ein phyto-, zoo-, human- und ökotoxikologisch abgeleiteter Wert.

Eikmann & Kloke (1993) haben für eine Anzahl von chemischen Elementen und Verbindungen entsprechende Orientierungswerte in Hinblick auf die Nutzungsmöglichkeiten von Böden ausgearbeitet. Für das Element Arsen sieht ihr Schema die in Tabelle 9 genannten Orientierungswerte vor [178].

Tabelle 9: Orientierungswerte für Nutzungsmöglichkeiten von Böden

Nutzungsmöglichkeit	Arsengehalt
Multifunktionale Nutzung A	bis 20 mg/kg
Kinderspielplätze	20 - 50 mg/kg
Haus- und Kleingärten	40 - 80 mg/kg
Sport- und Bolzplätze	35 - 90 mg/kg
Park- und Freizeitanlagen	40 - 80 mg/kg
Industrie- und Gewerbeflächen	50 - 200 mg/kg

Der Bereich A (bewahren) lässt standortübliche Nutzungen aller Art zu. Es wird durch den BW I gegen den Bereich B abgegrenzt, der nur eingeschränkte Nutzungen zulässt, abgestuft nach (Schad-)Stoffgehalten. Der BW I liegt im Fall Arsen bei einem Gehalt von 20 mg/kg als Obergrenze für natürliche Böden. Der Bereich B (Toleranzbereich) wird nach unten durch den BW I, nach oben durch den BW III

abgegrenzt. Der BW III ist bei einem Arsengehalt von 200 mg/kg angesetzt, der auf keinen Fall überschritten werden sollte. Denn darüber liegt der Bereich C (sanieren) als akzeptorbezogener Toxizitätsbereich [178].

Viereck-Götte & Herget (1997) haben technogene Substrate auf Spiel- und Bolzplätzen in Nordrhein-Westfalen untersucht, welche aus mineralischen Abfällen hergestellt worden sind. Sie geben Arsengehalte für Bauschutt/Haustrümmer von 1-59 mg/kg an, für Bergematerial aus der Steinkohlegewinnung 9-21 mg/kg, gebrannte Berge 5-74 mg/kg, Bergematerial aus dem Erzbergbau in NRW 31-47 mg/kg, Rostasche aus Steinkohlenfeuerung 1-46 mg/kg, Hochofenschlacke <1-8 mg/kg, Stahlwerksschlacke 1-41 mg/kg, sowie für zwei mehr oder minder mit Räummasche vermischte NE-Metall-Hütten-schlacken Arsengehalte von 5-1035 bzw. 33-470 mg/kg [179].

Aus den Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Mineralische Industrieabfälle, welche auf Betriebsflächen zurückgelassen oder gezielt als technogene Substrate auf andere Flächen aufgetragen werden, sind als Ausgangsmaterial für die Bodenbildung anzusehen.
2. Die Aufbringung von Abfällen kann als eine Art Nutzbarmachung der Abfälle angesehen werden, aber auch zu einer Nutzungsbeschränkung der damit beaufschlagten Böden und Flächen führen.
3. Die Ausbringung von Abfällen, welche schwer oder gar nicht abbaubare gefährliche Stoffe in Konzentrationen enthalten, die höher sind als in den jeweils damit beaufschlagten Böden, führt objektiv zu einer Erhöhung der entsprechenden Stoffgehalte in den Oberböden, unabhängig davon, wie eine solche auf Grund politischer Willensbildung eingeschätzt und bewertet wird.
4. Das Gesagte gilt auch für Arsen, dessen Mobilitätsverhalten in Böden zwar verhältnismäßig gut erforscht, dadurch jedoch nicht vorhersagbarer geworden ist.
5. Somit erweist sich die Aus- und Aufbringung von Industrieabfällen als eine Verteilungs- und Verdünnungsstrategie.

In einem Bericht des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie (NlfÖ) von 2000 über die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen, welcher der Frage der umweltverträglichen Verwertbarkeit solcher mineralischer Abfälle im Landschafts-, Wege-, Straßen- und Wasserbau nachgeht, gibt es für eine Anzahl von ausgewählten Abfällen sowohl Gesamtgehaltsanalysen als auch Eluatanalysen für eine ganze Reihe von Elementen. Für die meisten untersuchten Abfälle werden Arsengehalte unter 100 mg/kg (Spurengehalte) angegeben oder gar keine Angaben dazu gemacht. Für Kupferhütten-schlacke aus der Primärkupfergewinnung wird ein Arsengehalt von 190-200 mg/kg angegeben, für Kupferhütten-schlacke aus der Sekundärkupferverarbeitung 10-50 mg/kg, für vier Wälzschlackeprobe-n aus der sekundären Blei/Zinkgewinnung bis  $340 \pm 30$  mg/kg, für BildröhrenKonusglas  $420 \pm 50$  mg/kg Abfall [49: Anhang B.1].

Die Gehalte aller untersuchten Elemente in den Abfallproben sind mit den Zuordnungswerten für die Feststoffgehalte in Bodenmaterial in Vergleich gesetzt worden, wie sie von der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) in ihren Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen 1997 festgelegt worden sind. Diese Zuordnungswerte (Z-Werte) der LAGA beziehen sich auf ein Schema, welches drei Einbauklassen vorsieht, deren jeweilige Obergrenzen die maximal zulässigen Elementgehalte im Bodenmaterial angeben. Die drei Einbauklassen Z0, Z1 und Z2 stehen für

Z0 uneingeschränkten Einbau

Z1 eingeschränkten offenen Einbau

Z2 eingeschränkten Einbau mit definierten technischen Sicherungsmaßnahmen.

Feststoffgehalte, die den jeweiligen Z2-Wert übersteigen, verweisen auf die Ablagerung des Abfalls auf einer oberirdischen Deponie. Für Arsen in Bodenmaterial gelten folgende Zuordnungswerte: Z0 = 20

mg/kg, Z1 = 50 mg/kg, Z2 = 150 mg/kg. - Der Z0-Wert für Arsen in Bodenmaterial bis 20 mg/kg entspricht dem Eikmann-Kloke-Wert BW I für Böden, deren Arsengehalt eine multifunktionale Nutzung möglich macht (s.o.). Z0 steht für unbelastetes Bodenmaterial.

Des Weiteren ist dem oben zitierten NLFÖ-Bericht (2000) zu entnehmen, dass alle Abfallproben (Schlacken und Gläser) gleichermaßen zwei verschiedenen Auslaugversuchen unterworfen worden sind, einmal nach dem Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) und zum Anderen dem pH<sub>stat</sub>-Verfahren bei pH 4, wobei der pH-Wert mit Hilfe von Salpetersäure oder Schwefelsäure eingestellt und titrimetrisch konstant gehalten worden ist, was gleichzeitig die Bestimmung der Säureneutralisationskapazität des Probenmaterials erlaubt, ein Parameter, der die Widerstandsfähigkeit des Materials gegen saure Wässer (z.B. sauren Regen) misst. Den Bearbeitern war klar, dass die in allen einschlägigen Regelwerken vorgeschriebene S4-Elution mit destilliertem Wasser nicht den schlimmsten Fall abbilden kann. Denn im S4-Test wird der pH-Wert des Eluats durch die Reaktion mit dem Abfallmaterial bestimmt und wird bei Materialien wie den hier untersuchten Schlacken eher alkalisch ausfallen, was zuerst einmal der Immobilisierung etlicher Schwermetalle nützt, jedoch noch keine Aussage über das Langzeitverhalten dieser Elemente unter Verwitterungsbedingungen zulässt [49].

Dementsprechend verhalten sich die Schlacken im S4-Test, d.h. unter ihrem eigenen pH-Wert, recht inert. Zur Bewertung der Eluatkonzentrationen der untersuchten Elemente sind wiederum die Anforderungen der LAGA (1997) an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen herangezogen worden. Diese sehen für S4-Eluate von Bodenmaterial Zuordnungswerte für einzelne Elemente vor, für Arsen Z0 = 0,01 mg/l, Z1 = 0,04 mg/l und Z2 = 0,06 mg/l. Z0 steht für unbelastetes Bodenwasser (zum Vergleich: der Z0-Wert bis 0,01 mg/l entspricht dem Grenzwert für Arsen in der Trinkwasserverordnung).

Gemessen daran haben sich fast alle untersuchten Abfälle, was Arsen anbelangt, der Einbauklasse Z0 zuordnen lassen, nur vier Kupferhüttenschlacken und zwei Kurztrommelofenschlacken der Einbauklasse Z1 und ein Bleiglas der Einbauklasse Z2 [49: Tab. 12-17].

Demgegenüber sind bei allen Abfallproben mit der pH<sub>stat</sub>-Elution bei pH 4 stets höhere Eluatkonzentrationen von Calcium, Aluminium, Schwermetallen und auch Arsen und Antimon erreicht worden als mit der S4-Elution. Bei der pH<sub>stat</sub>-Elution mit Hilfe von Schwefelsäure zur pH-Einstellung zeigte sich, verglichen mit Salpetersäure, dass das Probenmaterial durch die sulfathaltige Lösung stärker angegriffen wird als durch die nitrathaltige und dadurch die Eluatkonzentrationen der untersuchten Metalle sowie auch von Arsen und Antimon noch höher ausfallen (ausgenommen Barium und Blei, die schwerlösliche Sulfate bilden) [49: S. 52].

An dieser Stelle bietet sich die Gelegenheit, auf Antimon zu sprechen zu kommen. Denn Antimon (Sb) ist ein Halbmetall (Metalloid) und Anionenbildner wie Arsen und diesem nahe verwandt. Vom Ursprung her kommt es in den gleichen Ausgangsgesteinen und Mineralvergesellschaftungen von Erzen vor und zeigt ein ähnliches geochemisches Verhalten wie Arsen. Zwar wird es toxikologisch als deutlich weniger gefährlich eingeschätzt. Möglicherweise beeinflusst Sb(III) (sub)additiv die Toxizität von gleichzeitig aufgenommenen As(III). In der Trinkwasserverordnung ist der Grenzwert für Antimon mit 0,005 mg/l allerdings noch niedriger festgesetzt als der für Arsen (0,01 mg/l) [180].

Also sind Arsen und Antimon in einem Atemzug zu nennen. Vieles, was im vorliegenden Text über Arsen gesagt wird, trifft in gewisser Weise auch auf Antimon zu. Nur findet man in der einschlägigen Literatur kaum Angaben zu Antimongehalten in Abfällen. Im oben zitierten NLFÖ-Bericht (2000) werden für zahlreiche untersuchte Abfälle Antimongehalte unter 100 mg/kg (Spurengehalte) angegeben oder gar keine Angaben dazu gemacht. Doch gibt es eine Anzahl von Abfällen, für die die Antimongehalte angegeben sind und die hier in Tabelle 10 zusammengestellt sind [49: Anhang B.1].

Tabelle 10: Antimongehalten in Abfällen

Abfallart	Antimongehalte
Kupferhüttenschlacke (primär)	20 - 60 mg/kg
Kupferhüttenschlacke (sekundär)	10 - 100 mg/kg
Schmelzkammergranulat (Strahlmittel)	200 mg/kg
Kurzrohrschlacke	220 ±20 mg/kg
Kurztrommelofenschlacken	bis 950 ±80 mg/kg
Wälzschlacken	bis 1050 ±80 mg/kg
Bildröhren-Konusglas	3600 ±200 mg/kg
Bildschirmglas	4800 ±300 mg/kg
Bleioxidgläser	bis 6000 mg/kg

In den letztgenannten Spezialgläsern lagen die Antimongehalte höher als die Arsengehalte. In den an Schlacken und Gläsern durchgeführten Auslaugversuchen hat sich Antimon ähnlich verhalten wie Arsen. Die Antimonkonzentrationen in den Eluaten lagen i.d.R. auf der gleichen Höhe wie die Arsenkonzentrationen und blieben unter 1 mg/l. Im pHstat-Versuch bei pH 4 lagen die Antimonkonzentrationen in den Eluaten der Kurztrommelofenschlacken, einer Rostasche aus der Hausmüllverbrennung und der Bildschirm- und Konusgläser eine Größenordnung über den Arsenkonzentrationen [49].

Die Verfasser des zitierten NLFÖ-Berichts (2000) sind zu dem Schluss gekommen, dass viele Materialien, welche z.T. als Baustoffe in verschiedenen Bereichen verwertet werden, wie z.B. Hochofenstückeschlacke, Kupolofenschlacke und Tonziegel, selbst bei einer Bewertung nach den Technischen Regeln der LAGA für Bodenmaterial mit geringen Einschränkungen die Einbauklasse Z0 erfüllen. Problematisch seien jedoch bei der Betrachtung der Wälzschlacke ihre Gehalte an Schwermetallen und z.T. auch Arsen, welche die Zuordnungswerte der Einbauklasse Z2 bei weitem überschreiten. Ihr Einsatz als Baustoff würde zu einer Erhöhung der Hintergrundwerte für Schwermetalle bei der Baumaßnahme selbst und bei einer künftigen Wiederverwertung führen. Insofern sei der Bewertungsansatz über die Gesamtgehalte von Stoffen bei Baumaterialien durchaus sinnvoll und führe zu sicheren Ergebnissen bei der Betrachtung von Recyclingkreisläufen und der Nachhaltigkeitsbewertung, weil man nur auf diese Weise eine großräumige Schadstoffverteilung oder eine Schadstoffanreicherung im Wertstoffkreislauf verhindern könne [49: S. 48].

Aus den Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Industrieabfälle, die als Baumaterialien im Erd-, Grund- und Wasserbau Verwendung finden sollen, sollten zuerst einmal nach ihren Gehalten an gefährlichen Stoffen beurteilt werden.
2. Es muss vermieden werden, dass gefährliche Stoffe in Abfällen auf dem Weg einer Verwertung als Baumaterial breit in die Umwelt verteilt werden oder auch in Materialkreisläufen der Abfallwirtschaft angereichert werden.
3. Fragwürdig bleibt, ob Elutionsversuche an festen Abfällen eine geeignete Basis für die Beurteilung der Eignung von Industrieabfällen als Baumaterialien im Erd-, Grund- und Wasserbau darstellen.
4. pH<sub>stat</sub>-Versuche bei pH 4 sind sicherlich geeigneter, weil sie die Bedingungen der Verwitterung besser abbilden als S4-Versuche mit destilliertem Wasser, doch auch Versuche bei pH 4 liefern keine Ergebnisse zum Langzeitverhalten von Abfällen bei der Bodenbildung.
5. Das gilt umso mehr für Elemente wie Arsen und Antimon, weil die hier angewandten Elutionsmethoden keine reduzierenden Bedingungen simulieren, unter denen diese Elemente leichter mobilisierbar sind als unter oxidierenden.
6. Wo der Arsengehalt eines Abfalls bei der Beurteilung seiner Verwertbarkeit eine Rolle spielt, sollte Antimon wegen seines ähnlichen chemischen Verhaltens mitberücksichtigt werden.

### 3.17 Vergrabener Kampfstoff

Der womöglich einzige durch unsachgemäße Abfallbeseitigung verursachte Todesfall war auf Arsen zurückzuführen. Ende 1957 starb eine Dreißigjährige in Ratingen (Nordrhein-Westfalen) an Arsenvergiftung. Aus einer wenige Monate zuvor installierten Handpumpe neben ihrem Haus am Westrand der Stadt hatte sich die Frau mit Wasser für ihren Haushalt selbst versorgt. Die Ursachenermittlung brachte auf einem benachbarten Werksgelände vergrabene Giftgasmunition (Blaukreuz) aus dem Ersten Weltkrieg ans Licht, wovon ein Teil auch in einen dort befindlichen Schachtbrunnen versenkt worden war und Kontakt mit dem Grundwasser hatte. Nachdem der Kampfstoff aus dem Brunnenschacht gehoben worden war, wurden im Brunnenwasser Arsengehalte bis 46 mg/l festgestellt. Etwa zehn Tonnen Kampfstoffe wurden ausgegraben, in Stahlfässern verpackt und fortgeschafft, wohin eigentlich, hat Thienel (1975) nicht geschrieben [54: S. 60].

Bei dem Kampfstoff 'Blaukreuz' handelt es sich um Phenyldichlorarsin ( $C_6H_5AsCl_2$ ) in fester Form, welcher im Kontakt mit Wasser ganz langsam zu Arsenik ( $As_2O_3$ ) hydrolysiert und dieses dann durch freien Sauerstoff zu fünfwertigem Arsen (Arsenat) oxidiert worden ist [181].

Der Grundwasserspiegel unter dem kontaminierten Werksgelände lag ungefähr 5 m tief. Da der Grundwasserleiter im höheren Teil vorwiegend aus Feinsand besteht, in tieferen Schichten aus Mittel- und Grobsand, nahm die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers von 1 cm pro Tag in drei Metern Grundwassertiefe auf 420 cm pro Tag in 6 m Tiefe zu und auf 900 cm pro Tag in 13 m Tiefe unterhalb des Grundwasserspiegels. Ausgehend von dem kontaminierten Betriebsgelände, zog der nach NW gerichtete Grundwasserstrom eine Wolke von gelöstem Arsen mit sich, welche relativ scharf begrenzt war, 200 m lang, 60 m breit und 5 m tief ins Grundwasser hineinreichend, mit Arsenkonzentrationen zwischen 1 und 10 mg/l. Trotz Ausräumens der kompakten Kampfstoffreste und mehrjährigen Abpumpens des kontaminierten Grundwassers aus drei installierten Sanierungsbrunnen mit einer Leistung von ca. 20 Kubikmetern pro Stunde konnte nach fünf Jahren noch keine Verringerung des Arsengehalts im Grundwasser festgestellt werden [181].

Erst 1968 konnte die Überwachung des Grundwassers in Kontrollbrunnen eingestellt werden, nachdem die Arsenkonzentrationen innerhalb der Kontaminationswolke weit unterhalb von 0,06 mg/l zurückgegangen waren und an der Front bereits eine hochgradige Verdünnung mit Werten von 0,02 mg/l erreicht hatten [54: S.61]. (Zum Verständnis: Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Arsen lag damals noch bei 0,04 mg/l).

Dass es nach Ausräumung der Kampfstoffe noch zehn Jahre gedauert hat, bis sich die Arsenwolke im Grundwasser aufgelöst hatte, haben Koppe & Giebler (1965) dem Umstand zugeschrieben, dass nicht nur das Wasser von der Arsenkontamination betroffen war, sondern auch der Boden und das Lockergestein des Grundwasserleiters. Stichproben aus dem Untergrund hatten Arsengehalte von 100 mg/kg trockenen Bodenmaterials gezeigt, welches innerhalb der Arsenwolke entnommen worden war, wohingegen Bodenproben außerhalb der Arsenwolke Arsengehalte von nur 1 mg/kg aufwiesen. Die Menge des im Boden gespeicherten Arsens war jedenfalls größer als die gelöste Arsenfracht im Grundwasser, was erklärt, wieso trotz jahrelangen Abpumpens von Grundwasser dessen Arsengehalt sich so zögerlich verringert hat, weil das im Bodenkörper adsorptiv gebundene Arsen durch anhaltende Desorptionsvorgänge erst nach und nach wieder freigesetzt worden ist [181].

Koppe & Giebler (1965) sind davon ausgegangen, dass die Arsenadsorption in erster Linie an eisenoxidhaltigen Bodenbestandteilen erfolgt. Sie haben im Boden einen Eisengehalt von rd. 1 Gew.-% bestimmt. Ihrer Ansicht nach besteht zwischen dem arsenkontaminierten Grundwasser und dem Mineralbestand des Grundwasserleiters ein Sorptions/Desorptionsgleichgewicht. Demnach bleibt das adsorbierte Arsen nicht verlässlich dauerhaft im Boden immobilisiert, sondern kann durch Desorptionsvorgänge erneut freigesetzt werden, vor allem, wenn sich der pH-Wert des Grundwassers ändern sollte [181].

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

1. Abfallablagerungen können in Vergessenheit geraten: Aus den Augen, aus dem Sinn.
2. Schon Spurengehalte von Arsen im Trinkwasser sind wegen der tagtäglichen großen Wasseraufnahme und der Akkumulation von Arsen im Organismus gesundheitsgefährdend und können, wie im Fall Ratingen, schnell tödliche Folgen zeitigen.
3. Bedingt durch den eng begrenzten Kontaminationsherd (Punktquelle) und den stetigen Abtransport von gelöstem Arsen im Grundwasserstrom hat sich dort eine zungenförmige Kontaminationswolke in Abstromrichtung herausgebildet, die relativ scharf umrissen gewesen ist.
4. In einer solchen Kontaminationswolke spielen sich gleichzeitig Sorptions/Desorptionsvorgänge sowie Verdünnungs- und Verteilungseffekte in Wechselwirkung des Grundwassers mit den Feststoffen des Grundwasserleiters ab, die dafür sorgen, dass sich die Wolke nur langsam ausdehnt und die Arsenkonzentrationen im Wasser sich in Grenzen halten.
5. Für Sorptionsvorgänge kommen in erster Linie eisenoxidhaltige Bodenbestandteile in Betracht.
6. Die Verhältnisse in einem Grundwasserleiter, speziell was das Verhalten von Arsen betrifft, sind kaum aufklärbar und schon gar nicht prognostizierbar.
7. So erweist sich Arsen nicht nur physiologisch gesehen als heimtückisches Gift, sondern auch geochemisch betrachtet als schleichendes Gift.
8. Gelingt es, den Kontaminationsherd auszuräumen und das arsenkontaminierte Grundwasser abzupumpen, kann es noch Jahre dauern, bis der Grundwasserleiter und das Grundwasser dekontaminiert sind. Weil im Boden und Grundwasserleiter gespeichertes Arsen nur zögerlich freigesetzt wird, ist die Grundwassersanierung ein langwieriges und aufwändiges Unterfangen.

### 3.18 Altablagerungen

Alte Abfallablagerungen gibt es zu Zehntausenden. Sie stammen überwiegend aus dem zwanzigsten Jahrhundert. Die wenigsten haben eine Basisabdichtung mit Sickerwasserdrainage und -behandlung. Häufig sind sie in vormaligen Sand- und Kiesgruben (Porenwasserleiter) oder Steinbrüchen (Kluftwasserleiter) angelegt worden, sodass das Niederschlagswasser, welches die Abfallablagerung durchsickert, im Untergrund versickern und das Grundwasser erreichen und beeinflussen kann. Die Beeinflussung oder Beeinträchtigung von Grundwasser durch Stoffeinträge aus Altablagerungen kann im ersten Ansatz durch Vergleich der Stoffinhalte von anströmendem und abströmendem Grundwasser erkannt werden.

Brill *et al.* (1986) vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des dt. Bundesgesundheitsamts haben eine detaillierte Dokumentation von 35 Altablagerungen in Westdeutschland und Berlin vorgelegt, davon 31 im Lockergesteinsbereich und 4 in Festgesteinen. Das Datenmaterial der Grundwasseranalysen für jede einzelne Ablagerung und zahlreiche Stoffe ergab speziell für Arsen im unbeeinflussten Anstrombereich Konzentrationen zwischen <0,002 mg/l (Nachweisgrenze) und 0,025 mg/l, im Mittel 0,0032 mg/l. Im durch die Altablagerungen beeinflussten Abstrombereich wurden Arsenkonzentrationen zwischen <0,002 und 1,93 mg/l gefunden, im Mittel 0,109 mg/l [182: Tab.6-1]. (Zum Vergleich: Die Geringfügigkeitsschwelle (GFS) für anthropogene Grundwasserkontaminationen durch Arsen ist auf 0,0026 mg/l angesetzt worden).

Um das umfangreiche Datenmaterial statistisch verarbeiten zu können, haben die Autoren aus den arithmetischen Mittelwerten aller Stoffkonzentrationen Kontaminationsfaktoren (KF) berechnet, indem sie quer über alle 35 Ablagerungsplätze deren mittlere Konzentrationen im Abstrombereich durch die mittleren Konzentrationen im Anstrombereich dividiert haben [182: Tab. 6-1 und 6-2]:

$$KF = \frac{\text{mittlere Konzentration im Abstrom}}{\text{mittlere Konzentration im Anstrom}}$$

Auf diese Weise haben sie für Arsen einen gemittelten KF von 34,1 errechnet, was besagt, dass die durchschnittlichen Arsengehalte im Grundwasserabstrom 34-fach überhöht waren, nur übertroffen von Bor (KF 63,5) und Ammonium (KF 62,1). Bor (Borat) ist als Leitsubstanz für die Identifizierung von Grundwasserbeeinflussungen durch speziell solche Altablagerungen ausgemacht worden, welche hausmülldominiert sind [182: S.159].

Überraschenderweise traten Mangan (KF 4,1) und Eisen (KF 1,5) vergleichsweise stark zurück, noch hinter die übrigen analysierten Schwermetalle Cadmium (KF >6,5), Chrom (KF >5), Blei (KF 5), Zink (KF 4,7), Kupfer (KF 4,7) und Nickel (KF 3) [182: Tab.6-2]. Dass Eisen und Mangan als Kontaminanten der betroffenen Grundwässer nicht stärker hervortreten, liegt daran, dass diese beiden Elemente bereits natürlicherweise (geogen) in den unbeeinflussten Anstromwässern in bedeutenden Konzentrationen vorkommen, Mangan zwischen 0,019 und 1,35 mg/l und Eisen zwischen 0,546 und 24,2 mg/l, sodass die zusätzliche Beaufschlagung mit den mangan- und eisenhaltigen Sickerwässern nicht so auffällig wird wie beim Arsen, Bor und auch Ammonium (NH<sub>4</sub>), welches letzteres die in der Abfallablagerung stattfindende Nitratreduktion signalisiert [182: Tab. 6-1].

Dass bereits in den von Altablagerungen unbeeinflussten Anstromwässern häufig erhöhte Eisen- und Mangangehalte vorkommen, signalisiert, dass in solchen Grundwässern von ihrer Herkunft her hypoxische Bedingungen herrschen können, die der Mobilität von Arsen Vorschub leisten. Zwar sind die Sauerstoffgehalte der An- und Abstromwässer der von Brill *et al.* (1986) einbezogenen Altablagerungen nicht bestimmt worden, aber die Eh-Werte. Diese lagen im unbeeinflussten Anstrom zwischen +15 und +350 mV (Mittelwert +180 mV), im beeinflussten Abstrom zwischen -8 und +490 mV (Mittelwert +177 mV). Ein Unterschied ist nicht zu erkennen, auch nicht am pH-Wert, der im unbeeinflussten Anstromwasser zwischen 5,5 und 7,4 lag, im beeinflussten Abstromwasser breiter gefächert zwischen 4,2 und 8,9, aber die Mittelwerte lagen gleichauf bei pH 6,7 bzw. 6,8 [182: Tab. 6-1].

Auch diese Eh-Werte signalisieren das Vorherrschen schwach reduzierender Bedingungen in den betreffenden Grundwässern, was bedeutet, dass keine Mechanismen erkennbar sind, welche Arsen im Grundwasserleiter festlegen könnten. Arsen kann unter solchen Bedingungen nicht durch 'Selbstreinigungsvorgänge' aus dem kontaminierten Grundwasser entfernt sondern nur durch Verteilungs- und Verdünnungsvorgänge im Grundwasserabstrom unauffällig werden.

Es ist noch anzumerken, dass Brill *et al.* (1986) in ihren Daten keine signifikanten Korrelationen von Arsen mit anderen gelösten Inhaltsstoffen der durch Altablagerungen beeinflussten Grundwässer ausgemacht haben, auch nicht mit Eisen und Mangan [182: S. 160].

Als Nachfolgestudie zum oben zitierten WaBoLu-Bericht von 1986 haben Kerndorff *et al.* (1990) ihre Untersuchungen auf 101 unterschiedliche Abfallablagerungen ausgedehnt und zum Vergleich Wasserproben von 153 Wasserwerken herangezogen, welche ausschließlich Grundwasser aus Lockergesteinswasserleitern fördern. Erklärtes Ziel dieser außerordentlich aufwändigen Datenerhebung war, zuerst einmal Orientierungswerte zur Charakterisierung natürlicher Stoffgehalte in Grundwässern an die Hand zu bekommen, um daran dann die Stoffgehalte in anthropogen beeinflussten Abstromwässern von Altablagerungen zu messen [183: S. 17 und 47]. Diese Bemühungen, einen Maßstab für die Beurteilung von Grundwasserkontaminationen durch anthropogene Stoffe zu bekommen, war im Grunde genommen der Beginn der späteren Festlegung von Geringfügigkeitsschwellen für einzelne Kontaminanten zur einheitlichen Bewertung von Grundwasserschäden durch Altlasten.

Die auf diese Weise ermittelten Orientierungswerte für alle analysierten Stoffe und Parameter in den Wasserwerksproben sind von Kerndorff *et al.* (1990) dann den Analysenwerten der Grundwässer im Abstrombereich der herangezogenen Altablagerungen gegenübergestellt worden, an Stelle von Analysenwerten von Wässern aus dem Anstrombereich derselben Standorte. Für Arsen in den 153 Wasserwerksproben (472 Messwerte) ergab sich ein Durchschnittsgehalt von nur 0,0005 mg/l, maximal 0,0183 mg/l [183: Tab. 4-5].

Im Vergleich dazu lagen die Arsengehalte in durch Altablagerungen kontaminierten Grundwässern wesentlich höher, im Durchschnitt bei 0,061 mg/l, maximal 4 mg/l [183: Tab.4-7]. Daraus errechnete sich ein Kontaminationsfaktor KF 122, der höchste aller untersuchten Kontaminanten vor Ammonium (KF 65,5) und Bor (KF 21,6) [Tab. 4-8 und S. 55]. Von den 253 Messwerten wiesen 155 Überhöhungen ihrer Arsengehalte über dem Orientierungswert auf [Tab. 6-1]. Ein Vergleich mit Daten von Grundwasserunreinigungen durch Altablagerungen in den USA hat gezeigt, dass auch dort Arsen die Spitzenposition unter den Grundwasserkontaminanten einnimmt [Tab. 4-10 und S. 57].

Kerndorff *et al.* (1990) sind noch einen Schritt weiter gegangen und haben die Hauptkontaminanten bewertet. Mit Blick auf den Wasserpfad als wichtigstem Emissionspfad von Stoffen aus Altablagerungen durch den Untergrund ins Grundwasser und die mögliche Gefährdung seiner Nutzung für die Trinkwassergewinnung haben die Autoren den Kontaminanten Toxizitäts-, Transfer- und Persistenzpotentiale zugeschrieben [183: S. 30]. Dazu haben sie ihre (1) Nachweishäufigkeit, (2) Emissionskonzentration und (3) Toxizitätspotentiale herangezogen und diese normiert, d.h. auf einer Skala von Bewertungszahlen (BZ) von 1 bis 100 eingeordnet. Die Nachweishäufigkeit einer anorganischen Kontaminante wurde definiert als die prozentuale Anzahl der Überhöhungsnachweise über dem Orientierungswert. Für Arsen ergab sich eine Nachweishäufigkeit von 61,3 %. In der aufgestellten Rangfolge der Nachweishäufigkeiten, in der Bor und Hydrogencarbonat an der Spitze standen und deshalb die Bewertungszahl 100 erhielten, kam Arsen auf eine BZ von 72 [Tab. 6-1]. Die Emissionskonzentration einer anorganischen Kontaminante wurde als Differenz zwischen den Mittelwerten der beeinflussten und der unbeeinflussten Grundwässer berechnet (mittlere Emissionskonzentration). Sie betrug für Arsen 0,113 mg/l und erreichte eine BZ von 34 [Tab.6-2]. In der Rangfolge der Toxizitätspotentiale der anorganischen Hauptkontaminanten wurde Arsen von allen das höchste Potential zugeschrieben und an die Spitze gesetzt (BZ 100) [Tab. 6-8].

Nachdem für alle Hauptkontaminanten die notwendigen Parameter in normierter Form in Bewertungszahlen zwischen 1 und 100 vorlagen, wurden diese für jeden einzelnen Stoff miteinander multipliziert. Die Höhe des Produkts dieser drei Zahlen (Nachweishäufigkeit, Emissionskonzentration, Toxizitätspotential) ist als Maß dafür genommen worden, welche Bedeutung einer Kontaminante auf seinem Emissionspfad und hinsichtlich einer bestimmten Nutzung bzw. Exposition zukommt. So hat sich erwiesen, dass vor allen anderen anorganischen Kontaminanten Arsen den Spitzenplatz einnimmt, gefolgt von Bor, Nickel, Mangan und Chrom. Andere toxische Schwermetalle wie Blei, Cadmium und Quecksilber kommen an diese Spitzenreiter nicht heran [183: S. 104, Tab. 6-9].

In einem zweiten Schritt haben Kerndorff *et al.* (1990) die Transferpotentiale der Hauptkontaminanten als ihre stoffspezifische Möglichkeiten zur Migration von der Kontaminationsquelle weg zum Ort der Wassernutzung hin abgeschätzt. Als maßgebender Parameter wurde die Anzahl der nachgewiesenen Grundwasserbeeinflussungen durch einen Stoff sowie die Intensität der Überhöhungen (Kontaminationsfaktoren KF) angesehen. Zur Normierung der KF wurde der höchste pfadspezifische KF gleich 100 gesetzt. Das Transferpotential wurde als Produkt aus den Bewertungszahlen für die Nachweishäufigkeit und dem KF errechnet. Arsen wurde in beiden Fällen mit einer Bewertungszahl 100 angesetzt [183: S. 109].

Bei der Ermittlung eines Persistenzpotentials anorganischer Kontaminanten wurde allen nicht abbaubaren Stoffen eine Bewertungszahl von 100 gegeben. Aus der Multiplikation der Bewertungszahlen für das Transferpotential und das Persistenzpotential eines Stoffes wurde sein Grundwassergängigkeitspotential errechnet, das für Arsen mit  $100 \times 100 = 10.000$  wiederum am höchsten von allen anorganischen, nicht abbaubaren Kontaminanten ausfiel, gefolgt von Bor, Nickel und Chrom. Andere toxische Schwermetalle wie Cadmium (320) und Blei (300) blieben weit abgeschlagen, Quecksilber kam nicht weiter in Betracht [183: S. 113, Tab. 6-13].

Zur mutmaßlichen Herkunft von Arsen und Bor im Sickerwasser aus Altablagerungen ist anzumerken, dass Aschen aus Öfen und Herden der Haushaltungen, welche im 20. Jahrhundert noch den Inhalt der

Mülltonne beherrschten, sicherlich eine bedeutende Quelle von Arsen gewesen sind, vielleicht auch von Bor, das aber in erster Linie wohl aus abgelagertem Klärschlamm und nur untergeordnet aus Waschmittelverpackungen stammen dürfte (mündl. Mitteilg. Kerndorff vom 19.9.2002).

Aus den Untersuchungsergebnissen und statistischen Berechnungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Viele Altablagerungen aus dem 20. Jahrhundert erweisen sich als Quellen der Verunreinigung (Kontamination) von Grundwasser.
2. Der sog. Kontaminationsfaktor (KF) eines Stoffes ist das Verhältnis des Mittelwerts der Stoffkonzentration im beeinflussten Grundwasser zum Mittelwert im unbeeinflussten Grundwasser als ein Maß für die Grundwasserbeeinflussung durch selbigen Stoff. Der KF gibt an, um das Wievielfache die Konzentration eines Stoffes über seiner natürlichen (geogenen) Hintergrundkonzentration liegt.
3. Hohe Kontaminationsfaktoren für Bor und Ammonium im Grundwasser unterhalb von Altablagerungen geben einen starken Hinweis auf Abfälle mit hohen Hausmüllanteilen.
4. Weil Arsenkonzentrationen in natürlichen, nicht anthropogen beeinflussten Grundwässern im Allgemeinen an oder unterhalb der Nachweisgrenze liegen, können auch geringe Arsenkontaminationen (<1 mg/l) leicht zu hohen KF um das Hundertfache führen.
5. Von allen in das Untersuchungsprogramm einbezogenen anorganischen Kontaminanten zeigt Arsen auch die größte Grundwassergängigkeit.
6. Wegen seiner vergleichsweise hohen Toxizität und Grundwassergängigkeit ist das Kontaminationspotential von Arsen hoch.
7. Die Arsenkontamination von Grundwasser unter Altablagerungen ist häufig genug nicht geringfügig, da die Geringfügigkeitsschwelle (GFS) für Arsen so niedrig angesetzt ist (0,0026 mg/l).
8. Mutmaßliche Quelle von Arsen in Altablagerungen ist Asche aus häuslichen Kohleöfen und -herden.
9. In Hausmüllablagerungen stellen sich infolge des mikrobiellen Abbaus von organischer Substanz und der damit verbundenen Sauerstoffzehrung rasch hypoxische Bedingungen ein, die zur Mobilisierung von Mangan, Eisen und auch Arsen im Sickerwasser führen.
10. Gelangt arsenkontaminiertes Sickerwasser in einen Grundwasserleiter, in dem bereits hypoxische Bedingungen vorherrschen, die sich durch hohe geogene Gehalte an Eisen und Mangan verraten, besteht keine Hoffnung, dass Arsen im Abstrombereich einer Abfallablagerung anders als durch Verdünnung und Verteilung im Grundwasserleiter unauffällig wird.
11. Als Kontaminant von Grundwasser unter Altablagerungen hat sich Arsen als Problemstoff ersten Ranges herausgestellt.

Christensen *et al.* (2001) haben einen Überblicksartikel über die Verschmutzung von Grundwasser durch Sickerwässer aus Siedlungsabfallablagerungen ohne Sohlabdichtung über kiesigsandigem Untergrund verfasst. In solchen homogenen Porengrundwasserleitern bilden sich in Abstromrichtung Kontaminationsfahnen, die normalerweise nicht breiter als der Ablagerungsplatz und nicht mehr als einen Kilometer lang sind. Wegen des Salzgehalts der Sickerwässer und dadurch ihrer größeren Dichte sinken diese in den Grundwasserleiter ein, ohne dass es zur intensiven Vermischung mit dem Grundwasser kommt, sondern eher zu seiner Verdrängung. Da das Sickerwasser mit gelösten organischen Stoffen befrachtet und stark reduzierend ist, etabliert sich im Abstrombereich eine Abfolge von Redox-Zonen. Die Konzentrationen von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sind hoch, was erhöhte Calcium- und Magnesiumkonzentrationen zur Folge hat. Die pH-Werte liegen meistens im neutralen Bereich [184].

Im Grundwasserleiter sind Anionenaustauschplätze dünn gesät, viel weniger als für Kationen. Die verfügbaren Plätze für Anionen sind mutmaßlich durch die Übermacht von Chlorid- und Hydrogencar-

bonationen belegt, welche sogar Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) aus solchen Plätzen verdrängen könnten [184]. Man müsste hinzufügen, demzufolge auch Arsenoxoanionen.

Christensen *et al.* (2001) nehmen an, dass unter den stärksten reduzierenden Bedingungen in der Nähe der Abfallablagerung die Reduktion von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) zu Sulfid ( $\text{HS}^-$ ) Platz greift, gepaart mit der Ausfällung von Eisensulfid ( $\text{FeS}$ ). Andererseits erwägen die Autoren die Möglichkeit, wenn in sandig-kiesigen, zumeist durch Flüsse abgelagerten Sedimenten im Untergrund große Mengen an reduzierbaren Eisenoxiden vorkommen, dass diese bevorzugt reduziert werden, bevor sulfatreduzierende Bakterien zum Zuge kommen [184].

Während anoxisch-sulfidische Bedingungen zu einer entsprechenden Abnahme der Konzentrationen von Eisen und Sulfat führen müssten und auch Arsen als Sulfid mitgefällt werden könnte, würden hypoxisch-hydrogencarbonatische Bedingungen im betroffenen Grundwasserleiter zu einem Nebeneinander von gelöstem Sulfat, Eisen und ggf. Arsen führen. Vielleicht kann man erwarten, dass von Fall zu Fall und von Ort zu Ort und von Zeit zu Zeit mal die einen, mal die anderen Verhältnisse vorherrschen, wobei man sich darüber im Klaren sein muss, dass anoxisch-sulfidische Bedingungen in einem durchflossenen Grundwasserleiter nicht von Dauer sind, da im Anstrom ständig neues, nicht kontaminiertes Grundwasser nachgeliefert wird und auch im Abstrombereich frisches Niederschlagswasser in den Untergrund versickert und das Grundwasser anreichert. Das wird zu einer Reoxidation von Sulfiden im Grundwasserleiter führen, wie es am Beispiel des Altstandorts Zinkhütte Nievenheim gezeigt werden konnte. Dabei wird dann Eisen und ggf. damit verbundenes Arsen abermals in Lösung gebracht. Darüber hinaus wird es für eine Ausfällung von Eisenhydroxid in einem Porengrundwasserleiter an Sauerstoff mangeln.

Kim *et al.* (2000) halten es für möglich, dass im Grundwasser unter reduzierenden Bedingungen bei hohen Gehalten an Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) dreiwertiges Arsen Carbonatkomplexe bilden kann von der Art  $\text{As}(\text{CO}_3)_2^-$ ,  $\text{As}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2^-$  und  $\text{AsCO}_3^+$ , welche im Grundwasser stabil seien und dass, unter Bildung solcher löslicher Komplexe, Arsen durch Hydrogencarbonat sogar aus sulfidischen Mineralbildungen herausgelöst werden könne [185].

Übrigens sind Kim *et al.* (2000) der Meinung, dass die Rolle vielleicht unterschätzt wird, welche Arsensulfide wie Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) und Realgar ( $\text{AsS}$ ) sowie Sulfosalze des Arsens in anoxischen Grundwasserleitern möglicherweise spielen. Denn chemisch gesehen macht es einen Unterschied, ob Arsen in positiv dreiwertigem (kationischen) Zustand vorliegt, wie in den genannten Arsensulfiden, oder in negativ dreiwertigem (anionischen) Zustand wie im Arsenkies ( $\text{FeAsS}$ ) bzw. als Nebenbestandteil im Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), wo Arsen für Schwefel substituiert und gemischte Arsenid-Sulfide bildet. Verglichen mit solchen Arseniden, die selbst starke Reduktionsmittel darstellen und erst oxidiert werden müssten, wäre bei Auflösung von Arsensulfiden eine Oxidation des Arsens nicht erforderlich. Das Reaktionsschema wäre einfacher [185].

Kim *et al.* (2000) weisen darauf hin, dass sich Grundwässer mit erhöhten Arsenkonzentrationen häufig durch niedrige Redoxpotenziale und geringen Sauerstoffgehalt ( $<0,5 \text{ mg/l}$ ) auszeichnen, gepaart mit hohen Konzentrationen an gelöstem Eisen und Mangan bei Vorherrschen von  $\text{As(III)}$  in Lösung, und dass derartige Grundwässer oft durch hohe Alkalinität charakterisiert sind [185] - was gleichbedeutend mit hohen Hydrogencarbonatkonzentrationen ist.

Im Umkehrschluss könnte das bedeuten, dass die Bildung von Arsensulfiden in Grundwässern mit hohen Hydrogencarbonatkonzentrationen erschwert ist, weil Arsen in Form von Carbonatkomplexen in Lösung bleibt. Andererseits böte dies den Vorteil, dass solche geladenen Komplexe besser als die ungeladene arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) an Mineraloberflächen adsorbiert werden könnten, vorzugsweise an der positiv geladenen Oberfläche von Eisenoxidhydrat.

In Hinblick auf Arsen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

1. Im Abstrombereich des Grundwassers unter einer nicht sohlgedichteten Altablagerung etabliert sich eine Abfolge von Redox-Zonen.
2. In der am stärksten reduzierenden Zone zunächst der Abfallablagerung sind anoxisch-sulfidische Bedingungen möglich.
3. Dort könnte die Ausfällung von Eisen- und auch Arsensulfiden eine Immobilisierung von Arsen mit sich bringen.
4. Solch anoxisch-sulfidische Bedingungen sind in einem wasserdurchflossenen Grundwasserleiter dennoch nicht von Dauer, sodass einmal gebildete Sulfide reoxidiert und daran gebundenes Arsen remobilisiert wird.
5. Denkbarerweise wird in Anwesenheit von festen Eisenoxiden im Grundwasserleiter die Sulfatreduktion eingeschränkt, bis zuvor die Eisenoxide reduktiv aufgelöst sind.
6. Möglicherweise spielen hohe Hydrogencarbonatkonzentrationen im Grundwasser eine bedeutende Rolle bei der Remobilisierung von Arsen.
7. Die Chemie des Arsens im Grundwasser ist keineswegs wohlverstanden.

Ein ganz außergewöhnlicher Fall scheint die Arsenkontamination im Grundwasser unter dem Deponiekomplex Gallenbach (Bayern) zu sein. Der Deponiekomplex besteht aus einem "Alten Müllberg" in der Mitte des Geländes, der die höchste Erhebung bildet, daran anschließend nördlich eine Siedlungsabfalldeponie (Hausmülldeponie Mannert) und südlich eine Sonderabfalldeponie (SAD der GSB), an deren Ostrand noch eine Altablagerung (Altlast Blankenauer) vorgefunden worden ist [186: S. 12].

Erhöhte Arsenkonzentrationen (>1 mg/l) im Bereich der Deponie wurden zuerst im Grundwasser der Tiefendrainage festgestellt. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen ist der "Alte Müllberg", der im Gegensatz zu den anderen, jüngeren Deponiebereichen keine Basisabdichtung hat, eindeutig als Ursache der Arsenbelastung ausgemacht worden. In einem umfangreichen Gutachten der Landesgewerbestalt Bayern (LGA) hat Bayer (1997) die Vorgeschichte des Deponiekomplexes sowie alle Beobachtungen, durchgeführten Erkundungen und Untersuchungen akribisch Schritt für Schritt dokumentiert, auch mit Photographien, Kartenskizzen und Lageplänen [186].

Der Deponiekomplex liegt am östlichen Talhang der Paar, die nach Nordosten fließt und nahe Ingolstadt in die Donau mündet. Der Untergrund der Deponien besteht aus Lockergesteinen des Tertiärs, einer Wechsellagerung von fluviatilen Sand, Kies, Schluff und Ton der Oberen Süßwassermolasse. Im näheren Umfeld der Deponien sind in diese Sedimentabfolge oberflächennah zwei Ton-Schluff-Horizonte eingelagert, die wasserstauend wirken. Dazwischen liegt der Obere Grundwasserleiter, der gut 16 m Mächtigkeit erreicht und aus Fein- und Mittelsanden besteht. Das Grundwasser strömt darin von Osten nach Westen auf die Paar zu und ist nicht gespannt. Der Obere Ton-Schluff-Horizont, welcher als geologische Barriere das Grundwasser gegen Infiltrationen aus dem Deponiebereich schützen könnte, ist zumeist vorhanden, doch in Aufschlussbohrungen am Südwestrand des "Alten Müllbergs" nicht angetroffen worden [186: S. 65, 70 und 73].

Wasserproben aus einer Anzahl von Grundwassermessstellen im Anstrombereich östlich der Deponien zeigten sich nicht arsenbelastet; die Arsengehalte lagen unter der Nachweisgrenze (<0,02 mg/l). Auch das Grundwasser unter dem Ostteil des "Alten Müllbergs" war nicht arsenbelastet [186: S. 76]. Demgegenüber lagen die Arsengehalte im Grundwasser unter dem Westteil des "Alten Müllbergs" und in seinem Abstrombereich über 1 mg/l, maximal bei 5 mg/l [S.16], d.h. der Ursprung der Kontaminationsfahne konnte innerhalb des "Alten Müllbergs" eingegrenzt werden, von wo sie sich nach Westen auf die Tiefendränage zubewegt [S. 80].

Diesem Befund entsprachen Messungen des Sauerstoffgehalts und Redoxpotentials im Grundwasser. Lag im Anstrombereich (Osten) des "Alten Müllbergs" der Sauerstoffgehalt einigermaßen hoch (5,8 bzw. 8,0 mg/l) und das Redoxpotential im oxidierenden Bereich (Eh +228 bzw. +441 mV) bei nicht

nachweisbaren Arsen- und geringen Eisengehalten im Grundwasser, so lag im Abstrombereich (Westen) der Sauerstoffgehalt unter 0,1 mg/l und das Redoxpotential im reduzierenden Bereich (Eh +44 bis -158 mV) bei nachweisbaren Arsen- und deutlich erhöhten Eisengehalten. Daraus folgt, dass unter dem "Alten Müllberg", wo die Sperrschicht des Oberen Ton-Schluff-Horizonts im Untergrund fehlt und der Müll nur 1,5-2 m über dem Grundwasserspiegel lagert, das Grundwasser durch Eintrag von Müllsickerwasser hoch mineralisiert und stark reduziert ist und erhöhte Eisen- und Arsengehalte aufweist [186: S. 186].

Bestand der Verdacht, dass unmittelbar am Fuß des "Alten Müllbergs" in einem ehemaligen Taleinschnitt arsenhaltige Insektizidabfälle abgelagert worden seien [186: S. 19], so erbrachten die Erkundungsarbeiten Hinweise, dass natürliche Arsenanreicherungen in den Sedimenten des Untergrunds ebenfalls als Quelle des Arsens in Betracht kommen könnten, die durch die reduzierende Einwirkung des Müllsickerwassers erst mobilisiert werden. Diese Spur hat Bayer (1997) aufgenommen; das LGA-Gutachten ist als Indizienbeweis für diese Hypothese aufgebaut.

In Aufgrabungen und Aufschlussbohrungen auf dem Deponiegelände ist nämlich entdeckt worden, dass sowohl über dem Oberen Ton-Schluff-Horizont als auch über dem Unteren Ton-Schluff-Horizont der Sand auffällig rotbraun verfärbt ist. Diese beiden eisenschüssigen Horizonte - daher rührt ihre Verfärbung - enthalten nicht nur hohe Eisengehalte, sondern können auch erhöhte Arsengehalte haben, im höheren Horizont bereichsweise bis 790 mg/kg, bei Eisengehalten zwischen 7200 und 50.800 mg/kg, bezogen auf Trockensubstanz [186: S.34], im tieferen, unter dem Grundwasserspiegel liegenden Horizont Arsengehalte zwischen 55 und 320 mg/kg, sowohl im Grundwasseranstrom- wie im -abstrombereich [S. 72, 76, 81 und 82].

Des Weiteren konnten beim Ausbau der Sonderabfalldeponie der GSB (Bauabschnitt IV) in der freigelegten Baugrube rostbraun gefärbte Sand- und Kiesbänder im natürlichen Untergrund beprobt werden. Sieben Schürfproben ergaben Arsengehalte zwischen 41 und 1900 mg/kg Trockensubstanz [186: S. 107]. Wie sich herausstellte, kommen derartige eisenschüssige Horizonte nicht nur im Untergrund des Deponiegeländes Gallenbach vor, sondern auch in der näheren und weiteren Umgebung, so in einer Sandgrube bei Oberneul etwa 500 m nördlich des Deponiekomplexes. Dort wurde ein rostfarbener Kiessand aus der natürlichen Grubenböschung beprobt. Sein Arsengehalt wurde mit 180 mg/kg bestimmt [S. 82]. Zwei Sandproben aus der Sandgrube Klingen über 6 km nordöstlich des Deponiekomplexes wiesen Arsengehalte von 140 bzw. 210 mg/kg auf [S. 119].

Um die Mobilisierbarkeit von Arsen aus solchen Anreicherungshorizonten zu prüfen, wurden mit geeigneten Sandproben diverse Auslaugversuche gemacht. Ihr Arsengehalt wurde im Feinkornanteil (<2 mm) bestimmt und lag in der Sandprobe Klingen bei 130 mg/kg, bei der Probe aus dem Bauabschnitt IV der GSB-Deponie bei 210 mg/kg [186: S.153]. Zum einen wurden Schüttelversuche in Anlehnung an das Dt. Einheitsverfahren S4 (DIN 38 414) gemacht, Flüssigkeits/Feststoff-Verhältnis 10:1, sowohl mit deionisiertem Wasser wie mit Regenwasser, mit deponieunbeeinflusstem Grundwasser, mit deponiebeeinflusstem Grundwasser, mit Deponiesickerwasser der HMD Mannert und mit Depo-niesickerwasser der SAD der GSB [S. 152]. Die Elutionsdauer für jeden einzelnen Versuch betrug vier Wochen. Während der Versuchsdauer wurden in Intervallen Eluatproben zur Analyse auf pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit und Arsengehalt entnommen [S. 155].

Bei Auslaugung mit deionisiertem Wasser der Sandprobe Klingen war nach vier Wochen der Arsengehalt im Eluat auf 0,11 mg/l angestiegen. Bei der GSB-Probe war ein Anstieg erst zwischen der zweiten und vierten Woche auf 0,57 mg/l zu verzeichnen, der mit leicht steigendem pH-Wert (von 8,6 auf 9,7) und leicht sinkendem Eh-Wert (von +475 auf +353 mV) einherging [186: S. 164]. Bei Auslaugung der beiden Sandproben mit Regenwasser und auch mit unbelastetem Grundwasser blieb der Arsengehalt der Eluate minimal [S. 168].

Ganz anders sah es bei Auslaugung der beiden Sandproben mit deponiebeeinflusstem Grundwasser aus einer Messstelle unter dem "Alten Müllberg" aus, das selbst schon einen Arsengehalt von 0,36 mg/l mitbrachte, doch den Sandproben im Lauf von vier Wochen kontinuierlich Arsen entnahm, so dass die Arsenkonzentrationen in den beiden Eluaten am Ende auf 0,63 bzw. 0,68 mg/l angestiegen waren, ohne dass sich eine Sättigung bzw. ein Gleichgewicht eingestellt hatte [186: S. 169]. Müllsickerwasserbelastetes Grundwasser, wie unter dem Westteil des "Alten Müllbergs" vorhanden, ist in der Lage, aus natürlichen Sedimentproben Arsen zu eluieren [S. 170].

Bayer (1997) hat aus seinen Befunden den Schluss gezogen, dass natürliche (geogene) Arsenanreicherungen in Sedimenten des Untergrunds des Deponiekomplexes Gallenbach durch den Einfluss von Müllsickerwasser mobilisiert werden und so zur Arsenkontamination im Grundwasser beitragen können [186: S. 230].

Die Tiefendrainage am westlichen Rand des Deponiegeländes, ursprünglich zur Absenkung des Grundwasserspiegels angelegt, in deren Wasser 1979 erstmals erhöhte Arsenkonzentrationen festgestellt worden waren, hat die nach Westen abströmende Kontaminationsfahne zum Teil abgefangen. Das abgepumpte Grundwasser wurde jahrelang in den Vorfluter, die Paar, eingeleitet, bis 1988 eine provisorische Arsenausfällungsanlage und 1996 schließlich eine neue Grundwasserfassungsanlage und eine moderne Reinigungsanlage in Betrieb genommen werden konnten. Die Fassungsanlage besteht aus einem mit Quarzsand befüllten Drängraben (35 m lang, 3,5 m breit, 10-11 m tief) mit einer unterstromig vorgesetzten Dichtwand, davor einem Kiesflächenfilter und einem zentralen Hebeschacht. Die Grundwasserreinigungsanlage ist als zweistufige Fällungs-Flockungsanlage mit nachgeschalteter Sedimentationsstufe ausgelegt [187].

Nach Huber & Gaag (2003) ist im Rohwasser kein As(III) nachweisbar, was die Arsenabscheidung erleichtert. Die Arsenbelastung des Grundwassers hat im Lauf der Zeit nicht abgenommen. Sie lag in den Betriebsjahren 1996 bis 2003 im Jahresmittel bei 0,54-0,962 mg/l. Das Rohwasser wird mit Eisen(III)chlorid versetzt. Das ausflockende Eisenhydroxid wird durch Zugabe von Polyelektrolyten niedergeschlagen und über Plattenabscheider abgetrennt. Der anfallende Eisenhydroxidschlamm wird in einer Kammerfilterpresse teilentwässert und auf der benachbarten Sonderabfalldeponie der GSB abgelagert, das gereinigte Wasser kontrolliert in die Paar eingeleitet [187].

Pro Jahr werden zwischen 123.000 und 157.000 Kubikmeter Rohwasser behandelt. Dabei sind bis Ende 2002 schon 228 Tonnen Hydroxidschlamm angefallen. Der mittlere Arsengehalt in der Trockensubstanz beträgt ca. 8200 mg/kg. Bis Ende 2002 wurden insgesamt etwa 850.000 Kubikmeter Rohwasser behandelt und etwa eine halbe Tonne Arsen daraus entfernt [187].

Nach Daunderer (2004) konnten mit der zuvor betriebenen provisorischen Ausfällungsanlage bereits 1,5 Tonnen Arsen aus dem Grundwasser abgeschieden werden [188].

Die Regierung von Schwaben als Bauträger und Betreiber der Fassungs- und Reinigungsanlagen hat die Baukosten mit rd. 900.000 Euro und die Betriebskosten mit rd. 150.000 Euro pro Jahr angegeben<sup>2</sup>.

Lehrreich an diesem Beispiel ist:

1. Auf Grund seiner organischen Belastung wirkt Müllsickerwasser sauerstoffzehrend, reduzierend und ist in der Lage, Arsen in abgelagerten Abfällen zu mobilisieren.
2. Infiltration von Müllsickerwasser ins Grundwasser kann dort zu reduzierenden Verhältnissen und damit zur Mobilisierung von im Untergrund geogen vorhandenem Arsen führen.

---

<sup>2</sup> [https://www.regierung.schwaben.bayern.de/Aufgaben/Bereich\\_5\\_02.10.2014](https://www.regierung.schwaben.bayern.de/Aufgaben/Bereich_5_02.10.2014)

3. Die sich im belasteten Grundwasser einstellenden Redoxverhältnisse sind im vorliegenden Fall offenkundig nicht negativ genug, um Arsenat zur dreiwertigen Form zu reduzieren und das gelöste Eisen und Arsen als Sulfide zu demobilisieren.
4. Gängige Praxis der Behebung von Grundwasserschäden durch Arsen im Abstrom einer Altlast besteht im Abriegeln des Grundwasserstroms mit einer Dichtwand und Abpumpen des Wassers zur Behandlung (engl. *pump and treat*). Dabei fällt arsenhaltiger Eisenhydroxidschlamm als Abfall zur Beseitigung an.
5. Der erforderliche Aufwand ist technisch anspruchsvoll und kostentreibend.

### 3.19 Sickerwasser

Sickerwasser ist im Wesentlichen das Niederschlagswasser, das in eine Abfallablagerung eindringt, diese durchsickert, dabei mit löslichen Abfallinhaltsstoffen befrachtet wird und an der Basis der Abfallablagerung austritt, wo es entweder in einer Sickerwasserdrainage gesammelt werden kann oder in den Untergrund versickern kann oder, wenn der Untergrund nicht wasserdurchlässig ist, an den Flanken der Ablagerung den Weg ins Freie suchen kann.

Schon im Wasserhaushaltsgesetz von 1957 (BGBl. I, S. 1110) gab es zwei Paragraphen, welche die Reinhaltung der Gewässer forderten, nämlich § 26, wo in Absatz 2 festgelegt war, dass Stoffe an einem Gewässer nur so gelagert oder abgelagert werden dürfen, dass eine Verunreinigung des Wassers oder eine sonstige nachteilige Veränderung seiner Eigenschaften ..... nicht zu besorgen ist, und im selben Sinne § 34, wo es im Absatz 2 hieß, dass Stoffe nur so gelagert oder abgelagert werden dürfen, dass eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers oder eine sonstige nachteilige Veränderung seiner Eigenschaften nicht zu besorgen ist. Das Versickernlassen von Abwasser aus Abfallablagerungen ist und war ungesetzlich. So gesehen hätte es eigentlich gar nicht zu Grundwasserschäden durch Abfallablagerungen kommen dürfen, sind doch die meisten Ablagerungen, welche heute auf der Liste der Altlasten stehen, eher erst nach 1957 angelegt und beschickt worden. Auf dem Abfallgebiet war Deutschland ein Entwicklungsland.

Das erste Abfallbeseitigungsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist überhaupt erst 1972 erlassen worden, und man hat begonnen, mit Abdichtungen der Sohlen von Abfallablagerungsplätzen zu experimentieren. Endlich sind in der TA Abfall von 1991 und in der TA Siedlungsabfall von 1993 für neu zu errichtende Ablagerungsplätze an der Erdoberfläche Basisabdichtungen mit Sickerwasserdrainage und -behandlung vorgeschrieben worden. Seit es Sickerwasserfassungen gibt, ist es möglich geworden, Sickerwässer aus Abfallablagerungen zu beproben und zu analysieren.

Korn (1977) hat Sickerwasserproben von vierzehn Deponien analysiert, auf denen vorwiegend Hausmüll abgelagert worden ist. In Sickerwässern mit pH-Werten  $>7$  lagen die Arsenkonzentrationen im Mittel bei 0,192 mg/l, in Sickerwässern mit pH-Werten  $<7$  lagen sie im Mittel bei 0,416 mg/l [189: Tab. 32].

Ehrig (1980) hat an dreizehn Mülldeponiestandorten in Nordwestdeutschland zahlreiche Sickerwasserproben analysiert. Der niedrigste Arsengehalt lag bei 0,008 mg/l, der höchste bei 1,02 mg/l [190: Tab. B46].

Götz (1984) hat Analysen von Sickerwasser der Hamburger Deponie Georgswerder veröffentlicht. Die Arsengehalte waren mit nur 0,002-0,02 mg/l vernachlässigbar gering. Das ist insofern bemerkenswert, als auf jener von 1948-1979 betriebenen Großdeponie nicht nur Hausmüll, Sperrmüll und hausmüllähnliche Gewerbeabfälle abgelagert worden sind, sondern ab 1967 auch zunehmend Sonderabfälle aus Gewerbe und Industrie, zudem ab 1970 dort auch große Becken mit flüssigen Abfällen und nicht entwässerten Schlämmen beschickt worden sind und nach 1974 noch etwa 50.000 Fässer á 200

Liter mit Chemieabfällen eingebaut worden sind. Auf die Arsenkonzentration im Sickerwasser hat das alles keinen Einfluss gehabt, jedenfalls damals, Anfang der achtziger Jahre noch nicht [191].

Demgegenüber hat v.Beckerath (1985) für Sickerwasser der Sonderabfalldeponie Gallenbach eine Arsenkonzentration von 6,4 mg/l angegeben [192]. v.Beckerath (1988) hat für Sickerwasser der Sonderabfalldeponie Schwabach eine Arsenkonzentration von 6,47 mg/l als Mittelwert von fünf Analysen der Jahre 1985/86 angegeben, doch für Sickerwasser der Sonderabfalldeponie Gallenbach nur noch 0,09 mg/l als Durchschnitt von vierzehn Analysen [193].

In einer Sammlung von Beiträgen verschiedener Autoren zur Deponiesickerwasserbehandlung von 1987 sind Tabellen mit Sickerwasseranalysen veröffentlicht worden. In einer der Tabellen ist die Schwankungsbreite der Arsenkonzentrationen von Spurengehalten bis 0,1 mg/l angegeben [198: S. 110], in einer anderen Tabelle zur Beschaffenheit von Sickerwasser aus Hausmüllablagerungen ist eine Spannbreite der Arsenkonzentrationen von <0,01-1 mg/l angegeben, im Mittel 0,02 mg/l [S. 148], in einer dritten Tabelle für Sickerwasser aus Hausmüllablagerungen ein Bereich von 0,02-0,03 mg/l und für Sickerwasser aus einer Sonderabfalldeponie 0,02 mg/l [S.358], für Sickerwasser aus der Industrieabfalldeponie Sprendlingen eine Arsenkonzentration von maximal 3,9 mg/l [S. 497].

Eine Umfrage der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV) bei Deponiebetreibern von 1988 erbrachte für 21 Deponien eine Spannbreite der Arsenkonzentrationen im Sickerwasser von <0,002-0,24 mg/l (Medianwert 0,034 mg/l) [195]. Hertig (1994), zitiert von Ehrig & Hagedorn (1996), hat Arsenkonzentrationen in Sickerwässern aus Hausmülldeponien mit 0,0053-0,11 mg/l angegeben (Mittelwert 0,0255 mg/l) [197].

Matthes (1988) hat für Sickerwässer aus vierzehn typischen Sonderabfalldeponien Arsenkonzentrationen als arithmetischen Mittelwert von 76 Messwerten mit 0,28 mg/l angegeben, maximal 17,2 mg/l [194].

Ehrig (1988) hat für Sickerwässer aus Abfallablagerungen einen Bereich der Arsenkonzentrationen von 0,005-1,6 mg/l angegeben, bei einem 97,5-Perzentilwert von <0,68 und einem Mittelwert von 0,16 mg/l, für Sickerwasser aus Industrie- und Sonderabfalldeponien 0,002-0,071 mg/l und für übrige Deponien <0,002-0,24 mg/l, im Mittel 0,051 mg/l [196].

Wie aus all den zitierten Analysedaten zu erkennen, fallen die Arsenkonzentrationen in Deponiesickerwässern eher moderat aus, doch ist die Streubreite groß. Selbst die angegebenen Mittelwerte bzw. Medianwerte sagen nicht viel. Eine Vorhersage scheint nicht möglich zu sein.

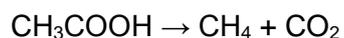
Drainagevorrichtungen von Ablagerungsbereichen bestehen aus der Basisabdichtung, auf der ein Bett aus Filterkies (Flächendrainage) liegt, in den ein Netz von geschlitzten Drainrohren eingebettet ist, welche das Sickerwasser sammeln und nach außen abführen. Bei vielen Drainagesystemen haben sich schon nach wenigen Betriebsjahren Verkrustungen (sog. Inkrustationen) in Rohren und Teilen der angrenzenden Flächendrainagen eingestellt, die den Querschnitt und die Wasserzutrittsöffnungen einengen und so die wirksame Entwässerung einschränken. Daran können Ockerniederschläge (Verockerungen) und Kalkkrustenbildungen (Versinterungen) beteiligt sein, und sie können durch Niederschläge von Eisenmonosulfid (FeS) geschwärzt sein. Verockerung bildet sich bei Zutritt von Außenluft in Drainagerohre, wodurch das im Sickerwasser in zweiwertiger Form gelöste Eisen und Mangan oxidiert und als Hydroxid ausgefällt wird. Durch Installation von Siphonen an den Austrittsstellen von Drainagerohren kann Verockerung unterbunden werden, nicht jedoch die Versinterung. Kalkinkrustationen bestehen hauptsächlich aus Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) mit Anteilen von Eisencarbonat (Siderit  $\text{FeCO}_3$ ) [199].

Es ist durchaus denkbar und beim Eisensulfid eher wahrscheinlich, dass an solchen Mineralneubildungen auch andere zweiwertige Schwermetalle sowie Arsen mitgefällt werden, doch sind solche Bildungen nicht auf ihren Spurenelementgehalt untersucht worden, ausgenommen Zink, das von Düllmann (1988) erwähnt, aber keiner identifizierten Mineralphase zugeordnet worden ist [199].

Turk (1996) hat die Bildung solcher Inkrustationen mit dem unvollständigen Abbau von organischem Material in der frühen Phase der sauren Gärung von verdichtet eingebautem Müll in Verbindung gebracht, wobei ein Überschuss an organischen Säuren (Fettsäuren) erzeugt wird, der zur Versäuerung des Sickerwassers führt; der pH-Wert sinkt auf 5,5-6,5. Das saure Sickerwasser löst auf seinem Weg durch die Ablagerung zum Drainagesystem vor allem Metalle und Erdalkalimetalle aus dem Abfall. Im Drainagesystem kommt organisch hoch belastetes Sickerwasser mit hohen Calcium- und Eisengehalten an (Calcium 1000-4000 mg/l, Eisen 100-500 mg/l). Im Entwässerungssystem angesiedelte Methanbakterien vermehren sich stark unter den für sie günstigen Verhältnissen. An deren Zellwänden herrschen alkalische Bedingungen, was die Ausfällung vornehmlich von Calcium und Eisen als carbonatische und sulfidische Verbindungen fördert. Es handelt sich also um biogene Bildungen. So entstehen mitunter innerhalb von Monaten feste Krusten in Drainrohren, die nicht mehr durch Spülen entfernt werden können, sondern herausgefräst werden müssen. Dadurch gerät die Flächenentwässerung in Gefahr, ihre Wasserdurchlässigkeit zu verlieren, was langfristig unweigerlich das teilweise oder völlige Versagen des Systems zur Folge hat. Das würde dann zum Wassereinstau in der Abfallablagerung und seitwärtigem Austritt von Sickerwasser führen [200].

Man muss sich darüber im Klaren sein, dass Minerale wie Eisensulfid und Siderit, in denen das Eisen in zweiwertiger Form vorliegt, nur unter hypoxischen und anoxischen Bedingungen gebildet und erhalten werden können. In der Spätphase der Entwicklung einer Siedlungsabfallablagerung, wenn alles abbaubare Material mineralisiert ist und sich neuerlich oxische Verhältnisse einstellen, werden solche intermediären Mineralbildungen oxidiert, letzten Endes zu Eisenhydroxid, das als Sorbenz für Schwermetalle und Arsen geeignet wäre, soweit solche Spurenelemente nicht längst mit dem Sickerwasser ausgewaschen worden sind.

Indessen schreitet die Entkalkung (Decarbonatisierung) der Abfallablagerung von oben nach unten voran. Während in der sauren Phase organische Abfallbestandteile zuerst nur unvollständig zu niederen Fettsäuren (z.B. Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) abgebaut werden, erfolgt in der Phase der Methangärung der vollständige Abbau, vereinfacht, von Fettsäuren hin zu Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). So entsteht sog. Deponiegas, das brennbar und energetisch verwertbar ist:



Erhöhte Konzentrationen von gelöstem  $\text{CO}_2$  im Sickerwasser reagieren mit Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), etwa aus mitabgelagertem Bauschutt, und bringen weiterhin Calcium und Hydrogencarbonat in Lösung:



Dieses Carbonatpuffersystem erlaubt dann den Wiederanstieg des pH-Werts auf 8, was der Immobilisierung einiger Schwermetalle (z.B. Zink) förderlich wäre, doch nicht unbedingt der Immobilisierung von Arsen.

Erreicht die Decarbonatisierungsfront schließlich die kalkverkrustete Flächendrainage, könnte die Entkalkung auch dort ansetzen. Sollte jedoch der Filterkies kompakt mit Kalk zementiert und dadurch wasserundurchlässig geworden sein, könnte sich dieses Bett als steinhart und verwitterungsbeständig erweisen, während das Sickerwasser seitwärts austritt.

Nienhaus (1997) schätzt, dass die Sickerwasserbehandlung als Teil der Nachsorgemaßnahmen von Altdeponien, welche vor 2005 errichtet und betrieben worden sind, nicht nur einige Jahrzehnte, sondern jahrhundertlang erforderlich sein wird, bei langsam abnehmenden Stofffrachten [201].

Sickerwasser gilt nicht als Abfall, sondern als Abwasser und muss vor seiner Ableitung in ein Gewässer gereinigt werden. Gebräuchliche Verfahren sind neben der biologischen Behandlung die Adsorption von bestimmten Stoffen an Aktivkohle, die Fällung und Flockung, die nasschemische Oxidation, die Umkehrosmose, die Verdampfung und Trocknung und das Stripping, mit dem Ziel der Ablagerung der salzhaltigen Behandlungsrückstände in einer Untertagedeponie. Solche technischen Verfahren waren schon in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts Stand der Technik [202].

Da es bei Altdeponien, die vor 2005 errichtet und betrieben worden sind, auch solche, die sich in der Nachsorgephase befinden, vorrangig nicht um die Salzfracht geht, sondern um den Abbau der hohen organischen Belastung, werden in Deutschland praktisch alle Sickerwässer nach einer entsprechenden Vorbehandlung in kommunale Kläranlagen eingeleitet (Indirekteinleitung). Nur wo ein Anschluss an eine geeignete Kläranlage nicht möglich ist, wird die Vorbehandlung so weit getrieben, wie es eine Direkteinleitung des gereinigten Abwassers in den Vorfluter erfordert.

Nur wenige Reinigungsanlagen sind mit Umkehrosmose und Trocknung ausgerüstet, wobei der überwiegende Teil solcher Anlagen aus Kostengründen ohne die Trocknungsstufe betrieben und die Konzentrate weitgehend in die Abfallablagerung an Ort und Stelle zurückgeführt werden. Der in den neunziger Jahren vorgesehene Weg der Behandlungsrückstände in eine Untertagedeponie wird nicht weiterverfolgt. - In Hinblick auf die nicht abbaubaren Stoffe wie Salze, Schwermetalle und Metalloide (z.B. Arsen) läuft diese Praxis auf eine Verteilungs- und Verdünnungsstrategie hinaus.

Folgende Schlüsse lassen sich ziehen:

1. Bei Abfallablagerungen, die an der Sohle abgedichtet und mit einer Sickerwasserdrainage versehen sind, wird das Sickerwasser kontrolliert abgezogen und gereinigt.
2. Bei Altdeponien kann sich die Nachsorgephase, welche die Instandhaltung der Drainagevorrichtung und die Sickerwasserreinigung einschließt, Jahrzehnte und Jahrhunderte hinziehen.
3. Unterdessen können sich Drainagesysteme durch Inkrustationen rasch zusetzen, was ihre Funktionstüchtigkeit bedroht.
4. Denkbar ist, dass Arsen und gewisse Schwermetalle in solchen Inkrustationen gespeichert werden, doch handelt es sich dabei um intermediäre Mineralbildungen, die nicht langzeitstabil sind.
5. Sickerwasser gilt als Abwasser. In Deutschland wird solches Abwasser nach entsprechender Vorbehandlung größtenteils in kommunale Kläranlagen eingeleitet.
6. Diese Praxis entspricht einer Verdünnungs- und Verteilungsstrategie bzgl. der Salzfracht. Der Weg von Arsen und anderer problematischer Spurenstoffe bleibt unersichtlich.

## 4 Quellenverzeichnis

- 1 Nriagu, J.O. (ed.): Arsenic in the environment. Part I: Cycling and characterization. - John Wiley, New York 1994, 430 S.
- 2 Handbuch gefährliche Stoffe in Sonderabfällen. - Umweltbundesamt Materialien 5/78, Erich Schmidt Verl. Berlin 1978, 527 S.
- 3 Abwassertechnische Vereinigung: ATV-Handbuch Klärschlamm. - Ernst & Sohn, Berlin 1996, 729 S.
- 4 Guidelines for drinking-water quality. Vol.1 Recommendations. 3rd edition. - World Health Organization, Geneva 2004
- 5 Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung im 21. Mai 2001. - BGBl.I S.959
- 6 Moll, B.; Quadflieg, A.: Aktualisierung der Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. - Wasser und Abfall: Boden - Altlasten - Umweltschutz 3/2014, 10-15
- 7 Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Düsseldorf 2004, 34 S.
- 8 Boyle, R.W.; Jonasson, I.R.: The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element for geochemical prospecting. - Journal of Geochemical Exploration **2** (1973) 252-296
- 9 Bonnissel-Gissinger, P. *et al.*: Surface oxidation of pyrite as a function of pH. - Environmental Science & Technology **32** (1998) 2839-2845
- 10 Hölting, B.; Coldewey, W.G.: Hydrogeologie. - Spektrum Akademischer Verl. Heidelberg, 8.Auflg. 2013, 438 S.
- 11 Korte, N.E.; Fernando, Q.: A review of arsenic (III) in groundwater. - CRC Critical Reviews in Environmental Control **21** (1991) 1-39
- 12 Joshi, A.; Chaudhuri, M.: Removal of arsenic from groundwater by iron oxide-coated sand. - Journal of Environmental Engineering **122** (1996) 769-771
- 13 Schaufelberger, F.A.: Arsenic minerals formed at low temperatures. - *in* Nriagu (ed.) Arsenic in the Environment, Part I. John Wiley, New York 1994, 403-415
- 14 Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.: Trace elements in soils and plants. - CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984, 315 S.
- 15 Harrison, J.B.; Berkheiser, V.E.: Anion interaction with freshly prepared hydrous iron oxides. - Clays and Clay Minerals **30** (1982) 97-102
- 16 Grossl, P.R. *et al.*: Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. - Environmental Science & Technology **31** (1997) 321-326
- 17 Pierce, M.L.; Moore, C.B.: Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. - Water Research **16** (1982) 1247-1253
- 18 Parks, G.A.: The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. - Chemical Reviews **65** (1965) 177-198
- 19 Goldberg, S.: Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. - Soil Science Society of America Journal **50** (1986) 1154-1157
- 20 Belzile, N.; Tessier, A.: Interactions between arsenic and iron hydroxides in lacustrine sediments. - Geochimica et Cosmochimica Acta **54** (1990) 103-109
- 21 Cox, C.D.; Ghosh, M.M.: Surface complexation of methylated arsenates by hydrous oxides. - Water Research **28** (1994) 1181-1186
- 22 Waychunas, G.A. *et al.*: Surface chemistry of ferrihydrite. - Geochimica et Cosmochimica Acta **57** (1993) 2251-2282

- 23 Gulens, J.; Champ, D.R.; Jackson, R.E.: Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. – *in* Jenne (ed.) *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. ACS Symposium Series **93**, American Chemical Society, Washington D.C. 1979, 81-95
- 24 Tretner, A. *et al.*: Einflüsse des geochemischen Milieus und der Eintragsform auf die Verteilung der anorganischen Redoxspezies des Arsens im Grundwasser. - *Grundwasser* **6** (2001) 3-7
- 25 Tretner, A.: Bedeutung und Verhalten von Arsen in der Hydrosphäre. - *Grundwasser* **8** (2003) 3-12
- 26 Wedepohl, K.H.: The composition of Earth's upper crust, natural cycles of elements, natural resources. - *in* Merian *et al.* (eds.) *Elements and their Compounds in the Environment*, vol.1, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim 2004, 3-16
- 27 Kipling, M.D.: Arsenic. - *in* Lenihan & Fletcher (eds.) *The Chemical Environment*. Blackie, Glasgow and London 1977, 93-120
- 28 Umwelt- und Gesundheitskriterien für Arsen. - Umweltbundesamt Berichte 4/83, Erich Schmidt Verl. Berlin 1983, 236 S.
- 29 Eikmann, T. *et al.*: Bodenverunreinigungen. - Europäische Akademie für Umweltfragen, Fernlehrgang "Gesundheit und Umwelt", Tübingen 1991, H. 11, 272 S.
- 30 Rölleke, F.J.: Die technischen Regeln des Länderausschusses Bergbau zur Verwertung von Abfällen. - *in* Verwertung von Abfällen in und auf Böden. Bundesverband Boden, BVB-Materialien Bd.3, Erich Schmidt Verl. Berlin 1999, 124-148
- 31 Hirner, A.V.; Rehage, H.; Sulkowski, M.: Umweltgeochemie: Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre. - Steinkopf Verl. Darmstadt 2000, 836 S.
- 32 Arsenic-bearing wastes. - Department of the Environment, Waste Management Paper No.20. Her Majesty's Stationary Office, London 1980, 64 S.
- 33 Matschullat, J.: Arsenic in the geosphere - a review. - *The Science of the Total Environment* **249** (2000) 297-313
- 34 Hanusch, K. *et al.*: Arsenic and arsenic compounds. - *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th ed., vol.A3, VCH Verlagsges. Weinheim 1985, 113-141
- 35 Fankhänel, U.; Pohl, T.; Seeliger, A.: Isotopenchemische Betrachtungen an Wässern des Standortes IAA Bielatal. - *in* Wippermann (Hg.) *Bergbau und Umwelt: Langfristige geochemische Einflüsse*. Springer-Verl. Berlin 2000, 175-182
- 36 Wennrich, R. *et al.*: Determination of arsenic species in water samples of a tin ore tailing. - *Vom Wasser* **88** (1997) 1-12
- 37 Matschullat, J. *et al.*: Stoffdispersion Osterzgebirge - Ökosystemforschung in einer alten Kulturlandschaft. - *in* Matschullat & Müller (Hg.) *Geowissenschaften und Umwelt*. Springer-Verl. Berlin 1994, 227-242
- 38 Ehinger, S. *et al.*: ProMine - Nanoparticle products from new mineral resources in Europe. - *in* Merkel & Schipek (eds.) *Grubenwässer - Herausforderungen und Lösungen*. Techn.Univ. Bergakademie Freiberg, Inst.f.Geologie, Wissenschaftl.Mitteilungen Nr.42, Freiberg 2010, 71-76
- 39 Bigham, J.M. *et al.*: Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acidic sulfate waters. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60** (1994) 2111-2121
- 40 Merkel, B.J.: Modelling of arsenic removal from water. - *in* Merkel *et al.* (Hg.) *Treatment Technologies for Mining Impacted Water*. Techn.Univ.Bergakademie Freiberg, Inst.f.Geologie, Wissenschaftl.Mitteilungen Nr.25, Freiberg 2004, 119-124
- 41 Foster, A.L. *et al.*: Quantitative arsenic speciation in mine trailings using x-ray adsorption spectroscopy. - *American Mineralogist* **83** (1998) 553-568

- 42 Brett, J.; Moldovan, D.T.J.; Hendry, M.J.: Mineralogical characterization of arsenic in uranium mine tailings precipitated from iron-rich hydrometallurgical solutions. - *Environmental Science & Technology* **37** (2003) 873-879
- 43 Merkblatt über die Verwendung von Hüttenmineralstoffgemischen, sekundärmetallurgischen Schlacken sowie Edelschlacken im Straßenbau. - Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln 1998, 12 S.
- 44 Hagemann, S. *et al.*: Gasfreisetzung aus chemisch-toxischen Abfällen in Untertagedeponien. - GRS-215, Ges.f.Anlagen- u.Reaktorsicherheit, Braunschweig 2006, 222 S.  
- dazu Erläuterungen im Schreiben GRS (Hagemann) vom 6.3.2017
- 45 Moore, J.N.; Luoma, S.N.: Hazardous wastes from large-scale metal extractions. - *Environmental Science & Technology* **24** (1990) 1278-1285
- 46 Doyle, T.A.; Davis, A.; Runnels, D.D.: Predicting the environmental stability of treated copper smelter flue dust. - *Applied Geochemistry* **9** (1994) 337-350
- 47 Arsen: Vorkommen, wirtschaftlich-technische Bedeutung und Umweltrelevanz. Sachstandsbericht des Technischen Arbeitskreises Arsen, Wirtschaftsvereinigung Metalle, Düsseldorf 1990, 53 S.
- 48 Bruhns, P.: Aufbereitung und Vermarktung von Metallhüttenschlacke. - *in* GDMB (Hg.) Abfallstoffe in der Nichteisen-Metallurgie. VCH Verlagsges. Weinheim 1986, 47-53
- 49 Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen. - Nachhaltiges Niedersachsen, Dauerhaft umweltgerechte Entwicklung H.9, Niedersächsisches Landesamt f.Ökologie, Hildesheim 2000, 131 S.
- 50 Fabian, H.: Copper. - *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., vol.A7, VCH Verlagsges. Weinheim 1987, 471-523
- 51 Langner, B.E.: Recycling von Kupfer. - *in* W.Nickel (Hg.) Recycling-Handbuch. VDI Verl. Düsseldorf 1996, 286-301
- 52 U.S. Environmental Protection Agency: Mercury and arsenic wastes. - *Pollution Technology Review* No.214, Noyes Data Corporation, Park Ridge NJ 1992, 127 S.
- 53 Schreck, P.C.: Metallmobilität und Stoffströme im Bergbaudistrikt Mansfelder Land - eine Systemanalyse. - *Habilitationsschrift Univ.Leipzig* 2007, 190 S.
- 54 Thienel, N.: Schäden an unserer Umwelt: Abwasser und Abfall - eine Dokumentation. - Minister f.Ernährung, Landwirtschaft u.Forsten Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf 1975, 122 S.
- 55 Wiedemann, H.U.: Beispiele aus der Praxis der Ablagerung von Sonderabfällen in der Bundesrepublik Deutschland. - *Umweltbundesamt Berichte* 2/77, Berlin 1977, 60 S.
- 56 Bothe, J.W.; Brown, P.W.: Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. - *Environmental Science & Technology* **33** (1999) 3806-3811
- 57 Balke, K.-D.; Kussmaul, H.; Siebert, G.: Chemische und thermische Kontamination des Grundwassers durch Industrieabwässer. - *Zeitschr.d.Deutschen Geologischen Ges.* **124** (1973) 447-460
- 58 Matthes, G.: In situ treatment of arsenic contaminated groundwater. - *The Science of the Total Environment* **21** (1981) 99-104
- 59 Dove, P.M.; Rimstidt, J.D.: The solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . - *The American Mineralogist* **70** (1985) 838-844
- 60 Zhu, Y.; Merkel, B.J.: The dissolution and solubility of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . - *Techn.Univ. Bergakademie Freiberg, Inst.f.Geologie, Wissenschaftl.Mitteilungen* Nr.18, Freiberg 2001, 73-84
- 61 ATV/VKS Merkblatt M352: Behandlung, Verwertung und Entsorgung von produktionsspezifischen Schlamm: Skoroditschlamm. - *Ges.zur Förderung der Abwassertechnik (GFA) St. Augustin*, 1989, 3 S.

- 62 Voigt, R.: Deponierung von Sondermüll - Auslaugverhalten von metallhaltigen Fällschlammern. - Abschlußbericht BMFT 307-7291 (FK: BCT 0113) Duisburger Kupferhütte, Duisburg 1978, 65 S.
- 63 Sudhölter, S.C.: Die Rückstandsproblematik der hydrometallurgischen Zinkgewinnung - eine metallurgisch-wirtschaftliche Betrachtung unter besonderer Berücksichtigung des Arsens. - Dissertation Rhein.-Westfäl.Tech.Hochschule, Aachen 1997, 181 S.
- 64 Industrial waste management. - EUROENVIRO Working Group on Industrial Wastes. Umweltbundesamt, Berlin 1993
- 65 Ishinishi, N. *et al.*: Arsenic. - in Friberg *et al.* (eds.) Handbook on the Toxicology of Metals, 2nd ed., Vol. II. Elsevier, Amsterdam 1986, 43-83
- 66 Clauß, E.: Gefährdungspotential pyrit- und schwermetallhaltiger Kiesabbrände aus der Schwefelsäureproduktion: Eine mineralogische Analyse am Beispiel des Standorts Kelheim a.d. Donau. - Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftl. Berichte FZKA 6617, Karlsruhe 2001, S. 187
- 67 Clauß, E.; Pentinghaus, H.: Schadstofffreisetzung aus Schwefelkiesabbränden am Standort Kelheim/Bayern. - in Wippermann (Hg.) Bergbau und Umwelt. Springer-Verl. Berlin 2000, 209-221
- 68 Steffes-Tun, W.; Bambauer, H.U.; Krause, C.: Jarosit als Thallium-Träger in einer Deponie von Schwefelkiesabbränden. - in Zirm & Mayer (Red.) ENVIROTECH VIENNA 1989: Aktuelle Entwicklungen in der Umweltschutztechnik. Umweltbundesamt, Wien 1989, 316-320
- 69 Schimetschek, J.: Die Umweltrelevanz von Pyritabbränden für das unterirdische Wasser im Raum Kelheim. - Dissertation Univ.München. NG Kopierladen, München 1997, 177 S.
- 70 Rässler, M.: Untersuchungen zur Speziation von Arsen und Selen in kontaminierten Grundwässern unter besonderer Berücksichtigung der analytischen Qualitätssicherung. - Dissertation Techn.Univ.München 1997, 133 S.
- 71 Haus, R. *et al.*: Untersuchungen zur Verteilung der Arsenspezies eines Altlastenstandortes im Hinblick auf das elektrokinetische Transportverhalten. - Müll und Abfall **33** (2001) 29-37
- 72 Schulz, D.; Wiggering, H.: Die industrielle Entwicklung des Steinkohlenbergbaus und der Anfall von Bergematerial. - in Wiggering & Kerth (Hg.) Bergehalden des Steinkohlenbergbaus. - Vieweg & Sohn Verlagsges. Braunschweig 1991, 9-20
- 73 Kerth, M.; Wiggering, H.: Verwitterung und Bodenbildung auf Steinkohlenbergehalden. - *ibid.* 85-101
- 74 Schöpel, M.; Thein, J.: Stoffaustrag aus Bergehalden. - *ibid.* 115-128
- 75 Page, A.L.; Elseewi, A.A.; Straughan, I.R.: Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. - Residue Reviews **71** (1979) 83-120
- 76 van Berk, W.: Hydrochemische Stoffumsetzungen in einem Grundwasserleiter - beeinflusst durch eine Steinkohlenbergehalde. - Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr.49, Düsseldorf 1987, 175 S.
- 77 Smith, R.D.: The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired power plants. - Progress in Energy and Combustion Science **6** (1980) 53-119
- 78 Yudovich, Y.E.; Ketris, M.P.: Arsenic in coal: a review. - International Journal of Coal Geology **61** (2005) 141-196
- 79 Rüde, T.R.: Beiträge zur Geochemie des Arsens. - Karlsruher Geochemische Hefte Nr.10, Inst.f. Petrographie u.Geochemie, Univ.Karlsruhe 1996, 206 S.
- 80 Bencko, V. *et al.*: Non-melanoma skin cancer incidence in relation to arsenic exposure - 20 years of observation. - in Donnelly & Cizmas (ed.) Environmental Health in Central and Eastern Europe. Springer, Dordrecht 2006, 39-46

- 81 Goetz, L.: Mobilization of heavy metals from fossil-fuelled power plants, potential ecological and biochemical implications: III. Heavy metal content in coals burnt in European power plants. - Report EUR 6998/III, CEC Luxembourg 1981, 56 S.
- 82 Kautz, K.: Mineralogical aspects of the combustion of hard coal in power plants - from coal to fly ash. - Fortschritte der Mineralogie **62** (1984) 51-72
- 83 Tauber, C.: Spurenelemente in Flugaschen: Kohle - Kraftwerk - Umwelt. - Verl. TÜV Rheinland, Köln 1987, 469 S.
- 84 Frigge, J.: Beurteilung des Deponieverhaltens von Kraftwerks-Nebenprodukten. - Gewässerschutz • Wasser • Abwasser **99** (1987) 227-246
- 85 Theis, T.L.; Wirth, J.L.: Sorptive behavior of trace metals on fly ash in aqueous systems. - Environmental Science & Technology **11** (1977) 1096-1100
- 86 Reardon, E.J. *et al.*: Determining controls on element concentrations in fly ash leachates. - Waste Management & Research **13** (1995) 435-450
- 87 Heinrichs, H.; Brumsack, H.J.; Lange, H.: Emissionen von Stein- und Braunkohlekraftwerken der Bundesrepublik Deutschland. - Fortschritte der Mineralogie **62** (1984) 79-105
- 88 Theis, T.L.; Gardner, K.H.: Environmental assessment of ash disposal. - CRC Critical Reviews in Environmental Control **20** (1990) 21-42
- 89 Gruber, K.H.: Umweltfreundliche Entsorgung von Kraftwerksrückständen: Kostengünstige Reststoffaufbereitung und Deponietechnik als Chance für die Sanierung von Kohlekraftwerken in Ländern Osteuropas. - in Lukas & Saxer (Hg.) Immobilisation schadstoffhaltiger Materialien. Inst.f. Baustofflehre u. Materialprüfung, Univ.Innsbruck 1993, 109-119
- 90 Meyrhan, H. *et al.*: Verwertung von rheinischen Braunkohlenflugaschen. - VGB/BVK-Konferenz "Nebenprodukte aus Kohlekraftwerken 1996", VGB-TB 705, V11, Essen 1996, 15 S.
- 91 Bambauer, H.U.: Flue gas purification products of coal-fired power plants and municipal waste incinerators. Characteristics and waste management. - in Marfunin (ed.) Advanced Mineralogy, vol. III "Mineral Matter in Space, Mantle, Ocean Floor, Biosphere, Environmental Management, and Jewelry", Chapter 5 "Environmental Mineralogy, Radiation Mineralogy". Springer-Verl. Berlin 1998, 337-344
- 92 Brasser, T.; Bahadir, M.; Schramm, K.W.: Erprobung und Anpassung ökotoxikologischer Methoden zur Bewertung UTD-relevanter Abfall-Eluate. - Abschlußbericht GRS-A-2592, Ges.f. Anlagen- u.Reaktorsicherheit, Braunschweig 1998, 394 S.
- 93 Herbert, H.J.; Reichelt, C.: Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in Untertagedeponien. Entwicklung einfacher Strategien. - GRS-246, Ges. f. Anlagen- u.Reaktorsicherheit, Braunschweig 2009, 177 S.
- 94 Eary, L.E. *et al.*: Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II Review of the minor elements. - Journal of Environmental Quality **19** (1990) 202-214
- 95 Davison, R.L. *et al.*: Trace elements in fly ash: Dependence of concentration on particle size. - Environmental Science & Technology **8** (1974) 1107-1113
- 96 Shoji, T. *et al.*: XAFS spectroscopy analysis of selected elements in fine particulate matter derived from coal combustion. - Energy & Fuels **16** (2002) 325-329
- 97 Pacyna, J.M.: Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. - in Hutchinson & Meema (ed.) Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. SCOPE 31. John Wiley, Chichester 1987, 69-87
- 98 Turner, R.R.: Oxidation state of arsenic in coal ash leachate. - Environmental Science & Technology **15** (1981) 1062-1066

- 99 Wadge, A.; Hutton, M.: The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration. - *Environmental Pollution* **48** (1987) 85-99
- 100 van der Sloot, H.A. *et al.*: Leaching of trace elements from coal ash and coal-ash products. - *in* Duedall *et al.* (ed.) *Wastes in the Ocean, vol.4: Energy Wastes in the Ocean*. John Wiley, New York 1985, 467-497
- 101 Zevenhoven, R.; Mukherjee, A.B.; Bhattacharya, P.: Arsenic flows in the environment of the European Union. - *in* Bhattacharya *et al.* (eds.) *Arsenic in Soil and Groundwater Environment*. Elsevier, Amsterdam 2007, 527-548
- 102 Resh, G.; Burgmann, F.: Untersuchungen zur Eluierbarkeit von Flug- und Feuerraumaschen unter besonderer Berücksichtigung einiger Metalle und Halbmetalle. - VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1981", VGB Kraftwerkstechnik, Essen 1981, 131-135
- 103 Turner, R.R. *et al.*: Leachability and aqueous speciation of selected trace constituents of coal fly ash. Final Report Research Project 1061-1/EA-2588, EPRI Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, 1982
- 104 Seyfried, W.; Peters, F.: Erfahrungsbericht zum Ablagerungsverhalten von Flugaschen aus Steinkohlekraftwerken. - VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1987", 201-205
- 105 Roeder, A. *et al.*: Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf zwei Monodeponien. - *Müll und Abfall* **19** (1987) 277-287
- 106 Spoo, H.: Untersuchungen zur Verwertung oder Deponierung von Steinkohlenaschen und Rauchgasreinigungsrückständen. - *Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr.2935, KFA Jülich* 1994, 187 S.
- 107 van der Hoek, E.E.: Speciation of arsenic and selenium during leaching of fly ash. - *Dissertation Univ.Utrecht* 1995, 152 S.
- 108 Perkins, R.B.; Palmer, C.D.: Solubility of ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) at 5-57°C. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** (1999) 1969-1980
- 109 Kühl, H.: Zement-Chemie, Bd.III: Die Erhärtung und die Verarbeitung der hydraulischen Bindemittel. - VEB Verl.Technik Berlin, 3.Auflg. 1961, 678 S.
- 110 Myneni, S.C.B. *et al.*: Oxyanion behavior in alkaline environments: Sorption and desorption of arsenate in ettringite. - *Environmental Science & Technology* **31** (1997) 1761-1768
- 111 Pöllmann, H.: Immobiler Fixierung von Schadstoffen in Speichermineralen. - *in* Matschullat & Müller (Hg.) *Geowissenschaften und Umwelt*. Springer-Verl. Berlin 1994, 331-340
- 112 Tiedemann, J.; Kopp, J.: Untergrundsanie rung im Bereich ehemaliger Braunkohlenschachtanlagen in Brandenburg. - *Brandenburgische Geowissenschaftl.Beiträge* **2** (1995) H.1, 113-129
- 113 Lee, S.; Spears, D.A.: Potential contamination of ground water by pulverized fuel ash. - *in* Mather *et al.* (eds.) *Groundwater Contaminants and their Migrations*. Geological Society Publishing House, London 1998, 51-61
- 114 Debreczeni, E.; Debreczeni, A.: Environmentally friendly transport and landfilling of dense fly ash/slag slurries. - *in* Sarsby & Megyes (eds.) *The Exploitation of Natural Resources and their Consequences. Proceedings GREEN 3, Berlin (Germany) June 2000*. Thomas Telford, London 2001, 367-374
- 115 Seames, W.S.; Fernandez, A.; Wendt, J.O.L.: A study of fine particulate emissions from combustion of treated pulverized municipal sewage sludge. - *Environmental Science & Technology* **36** (2002) 2772-2776
- 116 Reichenberger, H.-P. *et al.*: Feste Rückstände aus Verbrennungsanlagen. - *Müll und Abfall* **40** (2008) 386-393 u.468-473
- 117 Ehrlich, D. *et al.*: Langzeitsicherheit von Endlagern. - *Atomwirtschaft, Atomtechnik* **31** (1986) S. 231-236
- 118 Johnke, B.: Art und Menge der Rückstände aus thermischen Prozessen. - VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber, Workshop "Untertägiger Versatz - Verwertung von Nebenprodukten aus der thermischen Abfallverwertung" am 23.März 2000 im Bergwerk Bleicherode, V1, 7 S.

- 119 Absatzentwicklung von Flugasche spürt auch in 2002 die schwache Baukonjunktur. - Bundesverband Kraftwerksnebenprodukte, Düsseldorf, BVK Pressemitteilung Mai 2003
- 120 Hugot, A.; Heinz, D.: Kesselsand - Sachstand und Entwicklungstendenzen. - VGB/BVK-Konferenz "Nebenprodukte aus Kohlekraftwerken 1996", VGB-TB 705, P5, Essen 1996, 15 S.
- 121 Bambauer, H.U.: Mineralogische Schadstoffimmobilisierung in Deponaten. Beispiel: Rückstände aus Braunkohlekraftwerken. - Brennstoff, Wärme, Kraft BWK/TÜ/UMWELT-SPECIAL März 1992, S29-S34
- 122 Schütz, M.: Stand der Rauchgasentschwefelungstechnik. - VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1997", VGB Kraftwerkstechnik, Essen 1997, I2, 10 S.
- 123 Einbrodt, H.J. *et al.*: Chemische und physikalische Untersuchungen zur Charakterisierung von REA-Gips im Vergleich zu Gips aus natürlichen Lagerstätten. - Wissenschaft und Umwelt ISU, Aachen 1988, 189-198
- 124 Beckert, J.: Vergleich von Naturgips und REA-Gips. - VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1989", VGB Kraftwerkstechnik, Essen 1989, 271-274
- 125 Heinrichs, H.; Hundesrügge, T.; Brumsack, H.-J.: Siedlungsabfälle: Verwertung - Verbrennung - Deponierung. - *in* Matschullat, Tobschall, Voigt (Hg.) Geochemie und Umwelt. Springer-Verl. Berlin 1997, 189-202
- 126 Kraus, P.; Hagenmaier, H.: Bindungsform von Blei, Kupfer, Zink, Cadmium und Quecksilber in Hausmüll und Hausmüllkomposten: Ein Schlüssel zur Schwermetallreduktion. - *in* KABV-Saar (Hg.) Sonderstoffproblematik in der Abfallwirtschaft, Saarbrücken 1984, 13 S.
- 127 Faulstich, M.; Zachäus, D.: Verfahren zur Behandlung von Rückständen aus der Müllverbrennung. - *in* Faulstich (Hg.) Rückstände aus der Müllverbrennung. EF-Verl.f.Energie- u.Umwelttechnik, Berlin 1992, 1-159
- 128 Vehlow, J.: Reststoffe der Müllverbrennung. - *ibid.* 161-191
- 129 Rückstände aus thermischen Abfallbehandlungsanlagen. - ATV-Schriftenreihe 10, Abwassertechnische Vereinigung, Hennef 1998, 158 S.
- 130 Kempf, W.-D.; Demmich, J.: Bindemittelzugabe von Reststoffen aus Kohlekraftwerken. - Beihefte zu Müll und Abfall, H.29. Erich Schmidt Verl. Berlin 1990, 42-46
- 131 Delay, M.: Dynamische versus statische Elutionsversuche: ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien. - Schriftenreihe d.Lehrstuhl f.Wasserchemie u.d.DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Inst., Univ.Karlsruhe 2010, 206 S.
- 132 Förstner, U.; Hirschmann, G.: Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken. Abschlußbericht Verbundvorhaben Deponiekörper, Teilvorhaben 1. – Techn.Univ. Hamburg-Harburg 1997, 259 S.
- 133 Angemend, F.J.; Trondt, L.: Schadstoffinput - Schadstoffoutput: Bilanzierung bei der Müllverbrennung am Beispiel des Müllheizkraftwerks Essen-Karnap. - VGB Kraftwerkstechnik **70** (1990) 36-42
- 134 Reimann, D.O.: Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke - Gesamtübersicht. - Beihefte zu Müll und Abfall, H.31. Erich Schmidt Verl. Berlin 1994, 30-37
- 135 Suchomel, H.: Schlackemengen und -merkmale aus der Sonderabfallverbrennung mit Drehrohrofen bei flüssigem Schlackeabzug. - *ibid.* 26-29
- 136 Roumie, A.; Jakob, G.: Analytische Charakterisierung ausgewählter Abfälle aus der thermischen Abfallbehandlung hinsichtlich deren Verwert- und Ablagerbarkeit. - Müll und Abfall **32** (2000) S. 532-536
- 137 Römbke, J.; Moser, H.: Ökotoxikologische Charakterisierung von Aschen aus Hausmüllverbrennungsanlagen. - VGB Kraftwerkstechnik 12/2007, 62-68
- 138 Verbesserung der umweltrelevanten Qualitäten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. - Prognos AG, Basel 2010, 86 S.

- 139 Turk, M. *et al.*: Ablagerungsverhalten thermisch behandelter Restabfälle. - Beihefte zu Müll und Abfall, H.33. Erich Schmidt Verl. Berlin 1997, 99-109
- 140 Kersten, M.; Johnson, C.A.; Moor, C.: Emissionspotential einer MV-Schlackenmonodeponie für Schwermetalle. - Müll und Abfall **27** (1995) 748-758
- 141 Kersten, M.: Mobilitätsprognose für Arsen in kommunalen und industriellen Reststoff-Deponaten. - Schriftenreihe d.Deutschen Geologischen Gesellschaft, H.6, Wiesbaden 1999, 33-42
- 142 Herrmann, A.G.; Brumsack, H.J.; Heinrichs, H.: Notwendigkeit, Möglichkeiten und Grenzen der Untergrund-Deponie anthropogener Schadstoffe. - Naturwissenschaften **72** (1985) 408-418
- 143 Neukirchen, B.: Reststoffe aus der Verbrennung von Siedlungs- und Sonderabfall im RZR Herten. - VDI Berichte 753, Verein Deutscher Ingenieure, VDI Verl. Düsseldorf 1989, 255-266
- 144 Demmich, J. *et al.*: Experimentaluntersuchungen zur Ablagerung von Abfällen in Salzkavernen - Teil 2: Abfallaufbereitung und Konditionierung. FK 02 WA 8937/3. Abschlußbericht 1.Arbeitspaket "Voruntersuchungen an salzkavernenspezifischen Abfällen". Im Auftrag d.Niedersächsischen Gesellschaft zur Endablagerung von Sonderabfall. - GFR Würzburg 1990, 90 S. + Anhang
- 145 Brassler, T. *et al.*: Endlagerung von radioaktiven Abfällen und von Giftmüll in Untertage-Deponien. Vergleichende Gegenüberstellung der Zielsetzungen, Anforderungen und Techniken. - European Commission, Nuclear Science and Technology. Final Report GSF-IfT/ECN, EUR 16603 DE/EN, Luxembourg 1995, 360 S.
- 146 Leclair, T.; Schmidt, K.G.: Ökologischer Vergleich verschiedener Behandlungsverfahren zur Inertisierung von HMV-Rückständen. - Abschlußbericht Teil A: Allgemeiner Teil. Inst.f.Umwelttechnologie u.Umweltanalytik, Duisburg 1996, 94 S.
- 147 Thein, J.; Veerhoff, M.; Klinger, C.: Geochemische Barrieren bei Versatzbergwerken im Fels. - *in* Matschallat, Tobschall, Voigt (Hg.) Geochemie und Umwelt. Springer Verl. Berlin 1997, 127-149
- 148 Chandler, A.J. *et al.*: Municipal solid waste incinerator residues. - Studies in Environmental Science 67, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1997, 974 S.
- 149 Rückstände aus thermischen Abfallbehandlungsanlagen. Arbeitsbericht. - ATV-Schriftenreihe 10, Abwassertechnische Vereinigung, Honnef 1998, 158 S.
- 150 Klinger, C.: Mobilisationsverhalten von anorganischen Schadstoffen in der Umgebung von untertägigen Versatzbereichen am Beispiel von Reststoffen aus Müllverbrennungsanlagen im Steinkohlengebirge des Ruhrkarbons. - DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung 23, Deutsche Montan Technologie, Bochum 1994, 170 S.
- 151 Bambauer, H.U.; Schmitt-Riegraf, C.: Verfestigung von Rückständen aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen. - Abschlußbericht BMBF-Forschungsvorhaben FKZ 1460799 B/8, Univ.Münster 1996, 314 S.
- 152 Rieping, D.: Elution von Rückständen aus der Abgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen. - Diplomarbeit FB Chemie, Univ.Münster 1992 (zitiert von Baumbauer & Schmitt-Riegraf 1996)
- 153 Verordnung zur Vereinfachung des Deponierechts vom 27.April 2009: Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV). - BGBl.I S.900
- 154 Mühlenweg, U.; Brassler, T.; Hertel, U.: Charakterisierung von mineralisierten Tiefengrundwässern in nichtsalinaren Festgesteinen. - GRS-A-2533, Gesellschaft f.Anlagen- u.Reaktorsicherheit, Braunschweig 1997, 237 S.
- 155 Haubrich, F. *et al.*: Sulfidverwitterung in aufgefahrenen Erzgängen. - *in* Wippermann (Hg.) Bergbau und Umwelt. Springer-Verl. Berlin 2000, 57-66

- 156 Eighmy, T.T. *et al.*: Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. - *Environmental Science & Technology* **29** (1995) 629-646
- 157 LAGA Länderarbeitsgemeinschaft Abfall: Merkblatt Entsorgung von Abfällen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle, Stand: 1.März 1994, 21 S. + Anhang
- 158 Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. - Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau 2012, 113 S.
- 159 Stand der Klärschlammbehandlung und -entsorgung in Deutschland: Ergebnisse der DWA Klärschlammhebung 2003. - Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Hennef 2005, 66 S.
- 160 Krüger, O.; Adam, C.: Monitoring von Klärschlammverbrennungsgaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. - Bundesanstalt f.Materialforschung u.-prüfung, Berlin 2014, 180 S.
- 161 Adam, C.: Thermochemische Behandlung von unterschiedlichen Klärschlammaschen mit dem Ziel der Abtrennung von Schwermetallen. - Bundesanstalt f.Materialforschung u.-prüfung, Berlin 2004, 63 S.
- 162 Schoknecht, U. *et al.*: Holzschutzmittelanalytik. - Bundesanstalt f.Materialprüfung u.-forschung, Forschungsbericht 225, Berlin 1998, 156 S.
- 163 Momčilović, B.: Copper. - *in Merian et al. (ed.) Elements and their Compounds in the Environment*. 2nd ed. Vol.2. Wiley-VCH Verl. Weinheim 2004, 731-750
- 164 Christensen, I.V. *et al.*: Electrodialytic removal of Cu, Cr and As from treated wood. - *in Lichtfouse et al. (ed.) Environmental Chemistry*. Springer-Verl. Berlin 2005, 235-241
- 165 Bahadir, M. *et al.*: Schnellerkennung von Holzschutzmitteln in Altholz. – Erich Schmidt Verl. Berlin 2001, 209 S.
- 166 Dinkelberg, W.: Aschen - Nützlichkeit und Schadlosigkeit bei der Verwertung. - *in Verwertung von Abfällen in und auf Böden II*. Bundesverband Boden, BVB-Materialien Bd.5, Erich Schmidt Verl. Berlin 2000, 150-167
- 167 Pantsar-Kallio, M.; Menninen, P.K.G.: Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. - *The Science of the Total Environment* **204** (1997) 193-200
- 168 van Geen, A.; Robertson, A.P.; Leckie, J.O.: Complexation of carbonate species at the goethite surface. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58** (1994) 2073-2086
- 169 Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. - *Applied Geochemistry* **17** (2002) 517-568
- 170 Haase, I.: Bewertung des Schadstoffpotentials von Wasserwerksschlämmen. - Dissertation Techn.Univ. Hamburg-Harburg 1995, 118 S.
- 171 Driehaus, W.; Jekel, M.: Oxidationsverfahren für dreiwertiges Arsen. - DVGW Schriftenreihe Wasser Nr.82, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches, Eschborn 1993, 55-69
- 172 Seith, R.; Jekel, M.: Aufbereitung arsenhaltiger Rohwässer zu Trinkwasser. - *in Rosenberg & Röhling (Hg.) Arsen in der Geosphäre*. Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft H.6, Wiesbaden 1999, 55-66
- 173 Dammann, E. *et al.*: Wasserwerksrückstände. - Müll-Handbuch KZ 3479, Lfg.9/96, Erich Schmidt Verl. Berlin 1996, 33 S.
- 174 Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen: Flächendeckend wirksamer Grundwasserschutz. - Metzler-Poeschel, Stuttgart 1998, 207 S.
- 175 Förstner, U.; Haase, I.: Untersuchungen zum Schadstoffpotenzial von Wasserwerksschlämmen. - *Acta hydrochimica hydrobiologica* **23** (1995) 53-60

- 176 Herbert, H.-J.: Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen. - Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, H.SD1, Hannover 1999/2000, 191 S.
- 177 Meuser, H.: Technogene Substrate als Ausgangsgestein der Böden urban-industrieller Verdichtungs-räume. - Schriftenreihe Inst.f.Pflanzenernährung u.Bodenkunde, Univ. Kiel, Nr.35 (1996) 221 S.
- 178 Eikmann, T.; Kloke, A.: Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden. - Bodenschutz KZ 3590. Erich Schmidt Verl. Berlin 1993, 26 S.
- 179 Viereck-Götte, L.; Herget, J.: Zur Geochemie der Böden industriell geprägter urbaner Gebiete. - in Matschullat, Tobschall, Voigt (Hg.) Geochemie und Umwelt. Springer-Verl. Berlin 1997, 127-149
- 180 Dieter, H.H.: Gesundheitliche Bedeutung und Bewertung von Antimon - in Grohman *et al.* (Hg.) Die Trinkwasserverordnung, 4. Aufl., Erich Schmidt Verl. Berlin 2003, 255-262
- 181 Koppe, P.; Giebler, G.: Über die Gefährdung einer öffentlichen Wasserversorgung durch die Verunreinigung des Grundwassers mit Arsen. - Städtehygiene 11/1965, 241-245
- 182 Brill, V. *et al.*: Fallbeispiele für die Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen aus der Bundesrepublik Deutschland. - WaBoLu-Hefte 6/1986, Bundesgesundheitsamt, Berlin 1986, 187 S.
- 183 Kerndorff, H. *et al.*: Entwicklung von Methoden und Maßstäben zur standardisierten Bewertung von Alt-ablagerungsstandorten und kontaminierten Betriebsgeländen insbesondere hinsichtlich ihrer Grundwasserverunreinigungspotentiale. - Bundesministerium f.Forschung u. Technologie, Bonn 1990, Teil I, 140 S. + Anhang
- 184 Christensen, T.H. *et al.*: Biogeochemistry of landfill leachate plumes. - Applied Geochemistry **16** (2001) 659-718
- 185 Kim, M.-J.; Nriagu, J.; Haack, S.: Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. - Environmental Science & Technology **34** (2000) 3094-3100
- 186 Bayer, M.: Natürliche Arsenanreicherungen in der Oberen Süßwassermolmasse Bayerns. - Veröffentlichungen des Grundbauinstitutes der Landesgewerbeanstalt Bayern, H.77, Nürnberg 1997, 250 S. + Anhang
- 187 Huber, W.; Gaag, K.: Deponiesanierung am Beispiel der Hausmülldeponie Gallenbach. - Altlastensymposium 2003 der GAB mbH in Augsburg, 9 S.
- 188 Arsen. - in Dauderer (Hg.) Handbuch der Umweltgifte. ecomed, Landsberg/Lech, III-3, 38. Erg.-Lfg. 12/98, 12 S.
- 189 Korn, K.: Metallgehalte in Sickerwasser von Mülldeponien. - Veröffentlichungen d.Inst.f.Stadtbauwesen, Techn.Univ. Braunschweig, H.23, 1977, 175 S.
- 190 Ehring, H.-J.: Beitrag zum quantitativen und qualitativen Wasserhaushalt von Mülldeponien. - Untersuchungen d.Inst.f.Stadtbauwesen, Techn.Univ. Braunschweig, H.26, 2.erw.Aufl. 1980, 392 S.
- 191 Götz, R.: Untersuchungen an Sickerwässern der Mülldeponie Geogswerder in Hamburg. - Müll und Abfall **16** (1984) 349-356
- 192 v.Beckerath, K.: Sickerwasser aus Hausmüll- und Sonderabfall-Deponien. - Müll und Abfall **17** (1985) 424-434
- 193 v.Beckerath, K.: Weitergehende Reinigung von Deponiesickerwässern aus Sonderabfalldeponien. - in Thomé-Kozmiensky (Hg.) Behandlung von Sonderabfällen 2. EF-Verl.f.Energie u.Umwelttechnik, Berlin 1988, 579-601
- 194 Matthes, B.: Behandlung von Sickerwasser. - *ibid.* 602-624
- 195 ATV-Arbeitsgruppe 7.2.26: Die Zusammensetzung von Deponiesickerwässern. - Müll und Abfall **20** (1988) 67-71
- 196 Ehrig, H.-J.: Inhaltsstoffe von Deponiesickerwässern. - Veröffentlichungen d.Zentrums f.Abfallforschung. Techn.Univ. Braunschweig, H.3, 1988, 59-94

- 197 Ehrig, H.-J.; Hagedorn, S.: Einfluß der Oberflächenabdichtung auf Menge und Qualität des Sickerwassers. - EntsorgungsPraxis 6/1996, 49-55
- 198 Deponiesickerwasserbehandlung. - Umweltbundesamt Materialien 1/87, Erich Schmidt Verl. Berlin 1987, 568 S.
- 199 Düllmann, H.: Langzeitverhalten von Deponieabdichtungen. - Veröffentlichungen des Grundbauinstituts d. Landesgewerbeanstalt Bayern, H.51, Nürnberg 1988, 29-63
- 200 Turk, M.: Inkrustationen in Entwässerungssystemen von MVA-Schlacke- und Klärschlammdeponien. - Müll und Abfall **28** (1996) 587-594
- 201 Nienhaus, U.: Sickerwasserqualität von Altdeponien - Behandlung ohne Ende. - Abwassertechnik 2/1997, 5-7
- 202 Hövelmann, A.; Bidinger, S.C.: Technische Möglichkeiten zur Behandlung von Deponiesickerwasser. - Geowissenschaften **12** (1994) 34-40
- 203 Behrend, S.: Einstufung von Abfällen nach ihrer Gefährlichkeit anhand typischer Schadstoffparameter. - Müll-Handbuch KZ 8033, Lfg.1/15, Erich Schmidt Verl. Berlin 2015, 46 S.