

SCHULTZ, L.G. (1978): Mixed-layer clay in the Pierre Shale and equivalent rocks, northern Great Planes Region.- U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1064-A, 28 p.

SRODON, J. (1984 a): Mixed-layer-illite-smectite in low-temperature diagenesis: Data from the Miocene of the Carpathian fore-deep.- Clay Min., 19, 205-215.

(1984 b); X-ray powder diffraction identification of illitic material.- Clay and Clay Minerals, 32, 337-349.

STEINBERG, M. & COURTOIS, C. (1976): Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences.- Bull. Soc. Géol. Fr., 18, 13-20.

VERLAGERUNG UND FESTLEGUNG VON SCHWERMETALLEN IN TONIGEN BARRIEREGESTEINEN

Transfer and Sorption of Heavy Metals in Clayey Barrier Rocks

K.A. CZURDA & J.-F. WAGNER

Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Universität Karlsruhe
Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe

KURZFASSUNG

Die Verlagerung verschiedener Schwermetalle (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) wurde in acht unterschiedlichen Tongesteinen (junge, plastische Tone, diagenetisch verfestigte Tonmergel, metamorphe Ton-schiefer) untersucht.

Die bei der Bewegung von Schwermetallen in feinkörnigen Gesteinen wirksamen Parameter (Konvektion, Diffusion und Sorption) wurden getrennt bestimmt und mit den Transportgrößen aus möglichst naturgetreuen Durchströmungsversuchen verglichen.

ABSTRACT

The transfer of different heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) through eight different clay rocks (young plastic clays, diagenetically consolidated clayey marls, metamorphic slates) has been analysed.

The parameters like convection, diffusion and sorption, operating during the migration of heavy metals through fine grained rocks, were determined separately and were compared with the transport data of percolation tests, performed as true to nature as possible.

1. EINLEITUNG

Große Schwermetallmengen fallen vor allem in Form von Schwermetallstäuben und -schlämmen in der metallverarbeitenden Industrie an. Diese wurden und werden teilweise noch immer ohne weitere Abdichtungsmaßnahme auf einem natürlichen Untergrund abgelagert.

Die Bewegung der Schwermetalle aus solchen Deponien in natürliche, tonige Wirtsgesteine (geologische Barriere) wurde in einem Forschungsvorhaben anhand verschiedener Laborversuche studiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Verlagerungsgeschwindigkeit und das Ausmaß der Schwermetallfestlegung in Tongesteinen zu quantifizieren.

Die Darstellung der Transportvorgänge kann auf drei verschiedene Methoden erfolgen (WAGNER, 1988 a):

a) Die mathematische Methode, welche die Transportprozesse mit Hilfe einer Transportgleichung beschreibt. Hierbei werden die wichtigsten Transportparameter, wie Konvektion-Dispersion, Diffusion und Sorption in Laborversuchen ermittelt und in die Transportgleichung eingebaut. Aussagekraft und Probleme bei der Ermittlung dieser Parameter werden in dieser Arbeit diskutiert.

b) Die direkte Messung des Schwermetalltransportes in Durchströmungsversuchen. Diese Methode kommt den natürlichen Vorgängen zwar bereits viel näher, sie ist aber sehr zeitaufwendig und die Übertragbarkeit vom kleinen Labormaßstab auf die natürlichen Verhältnisse ist immer mit einer großen Unsicherheit behaftet.

c) Die in situ-Messung unterhalb einer bestehenden Deponie. Diese Methode vermag zwar sehr genau den Ist-Zustand zu beschreiben, es ist aber häufig sehr schwierig die Eingabedaten wie initiale Schwermetallmenge, Einsickerungszeit, etc. zu rekonstruieren. Die Analyse eines Deponieuntergrundes wird in dieser Arbeit nicht behandelt, es sind aber solche Untersuchungen in Arbeit, um im Anschluß daran Labor- und Geländedaten gegenüberzustellen.

An acht Tongesteinen wurden Schüttelversuche (Batchversuche) zur Bestimmung der Sorptionskapazität, Diffusionsversuche zur Bestimmung der apparenten Diffusionskoeffizienten, Durchlässigkeitsversuche zur Bestimmung der mittleren Porenwassergeschwindigkeit und Durchströmungsversuche zur Bestimmung der Schwermetalltransportgeschwindigkeit unter einem bestimmten Druckgradienten durchgeführt.

Bei den Sorptionsversuchen gelangten Chloridlösungen mit den Schwermetallen Cd, Cr, Cu, Pb und Zn zum Einsatz. Da die Diffusions- und Durchströmungsversuche viel zeitaufwendiger sind (mindestens 3 Monate), beschränken sie sich fast ausschließlich auf Zink. Nur ein paar wenige Versuche wurden auch mit Cd und Pb durchgeführt.

2. BESCHREIBUNG DER TONGESTEINE

Um erste Anhaltspunkte über die Verlagerung von Schwermetallen in verschiedenen tonigen Barrieregesteinen zu bekommen, wurden Migrationsversuche an insgesamt acht verschiedenen Tongesteinen durchgeführt. Eine erste Tongesteinsgruppe besteht aus karbonatfreien, plastischen Tonen. Ein äußerst feinkörniger Ton aus dem Mainzer Becken (*Eisenberg*) und ein etwas grobkörnigerer, toniger Schluff aus der österreichischen Süßwassermolasse (*Hinterschlagen*) gehören dieser Gruppe an. Eine zweite Gruppe mit insgesamt vier Tongesteinen umfaßt karbonatführende Tone. Sie enthält zwei feinlamierte, quartäre Seesedimente, sogenannte Bändertone. Einerseits einen feinkörnigen Tonmergel aus einer Bohrung am Stadtrand von *Ravensburg*, andererseits einen etwas gröberen Tonmergel aus der unmittelbaren Umgebung von Innsbruck (*Arzl*). Zwei weitere, etwas ältere, tertiäre Tone fallen ebenfalls in diese Gruppe. Es sind Tonmergel aus einer Tongrube in *Wiesloch* und ein Tonmergel aus *Ottmang*, der Typlokalität des Ottmangien (Obere Meeresmolasse). Eine letzte Tongesteinsgruppe beinhaltet stark verfestigte Tone. Hierbei handelt es sich zum einen um einen Mergelstein aus der unmittelbaren Umgebung der Sondermüllde-

ponie Eckenweiherhof in *Mühlacker* sowie um einen Tonschiefer aus den Ardennen (*Martelange*).

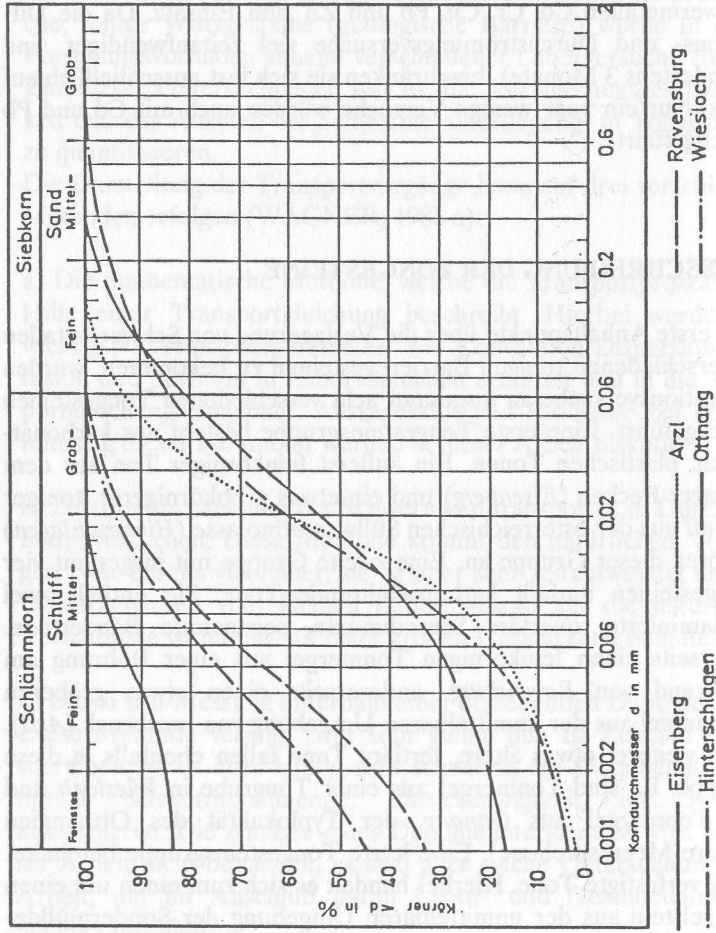


Abb. 1: Kornverteilungskurven der untersuchten Tongesteine.

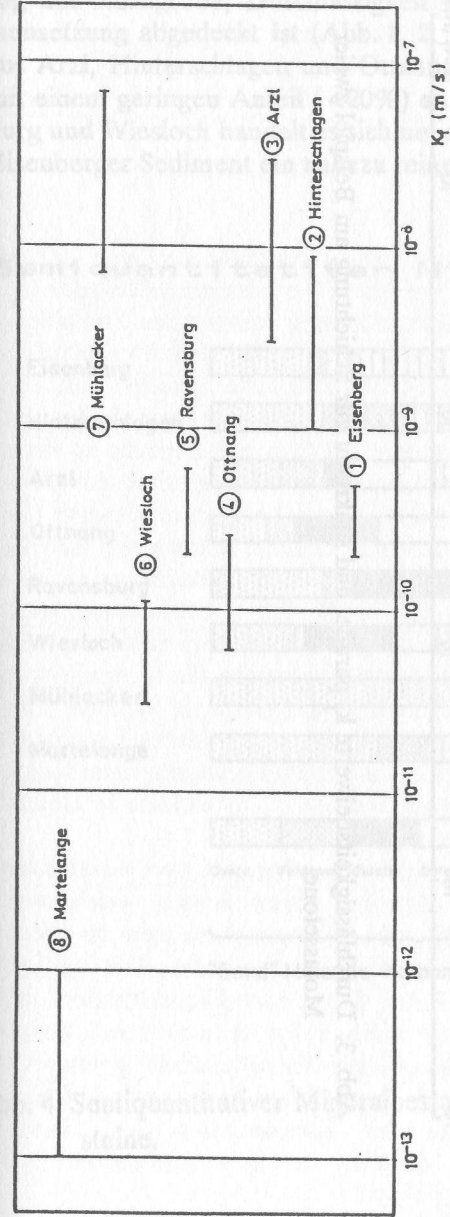


Abb. 2: Im Labor ermittelte Durchlässigkeitsbeiwerte k_f (m/s) der untersuchten Tongesteine.

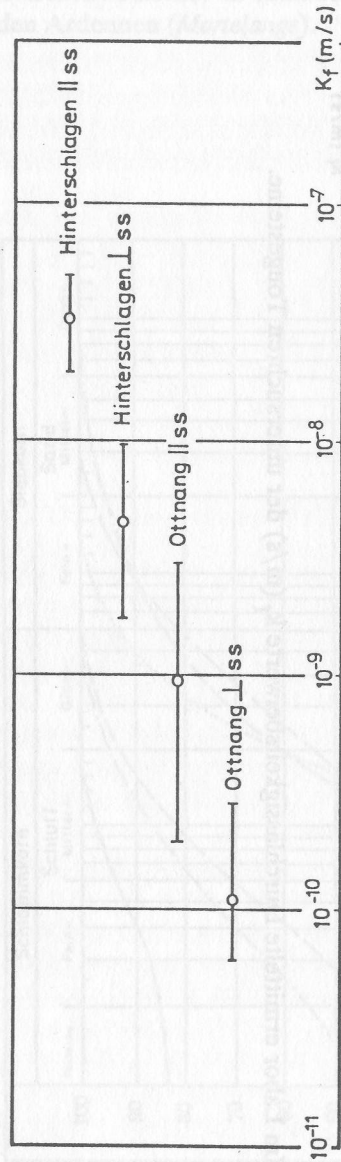


Abb. 3: Durchlässigkeitsbeiwerte k_f parallel und senkrecht zur Schichtung am Beispiel zweier Molassetone.

Die Tongesteine wurden so ausgewählt, daß ein breites Feld in Bezug auf Korngröße, Durchlässigkeit und mineralogische Zusammensetzung abgedeckt ist (Abb. 1, 2, 3 u. 4). Die drei Sedimente aus Arzl, Hinterschlagen und Ott nang sind nahezu reine Schluffe mit einem geringen Anteil (<20%) an Sand und Ton. Bei Ravensburg und Wiesloch handelt es sich um schluffige Tone, während das Eisenberger Sediment ein nahezu reiner Ton ist.

Semiquantitativer Mineralbestand

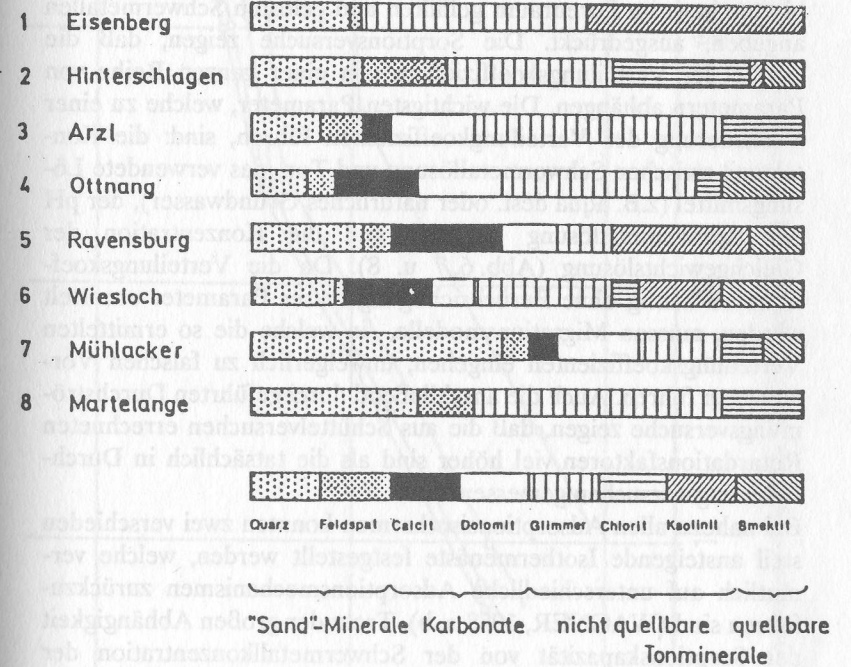


Abb. 4: Semiquantitativer Mineralbestand der untersuchten Tongesteine.

In der mineralogischen Zusammensetzung unterscheiden sich die Tone zum einen durch die unterschiedliche Karbonatführung, zum anderen durch den Gehalt an quellbaren und nicht quellbaren Tonmineralen.

3. SORPTIONSVERSUCHE

Die Sorptionskapazität bzw. das Rückhaltevermögen eines Tongesteines wird häufig in Form von Verteilungskoeffizienten k_d , welche die Gleichgewichtskonzentrationen zwischen am Ton adsorbierten bzw. im Porenraum gefällten und gelösten Schwermetallen angeben, ausgedrückt. Die Sorptionsversuche zeigen, daß die Größe der Verteilungskoeffizienten von einer ganzen Reihe von Parametern abhängen. Die wichtigsten Parameter, welche zu einer Veränderung der Verteilungskoeffizienten führen, sind: die Kontaktzeit zwischen Schwermetalllösung und Ton, das verwendete Lösungsmittel (z.B. aqua dest. oder natürliches Grundwasser), der pH der Schwermetalllösung (Abb. 5) und die Konzentration der Gleichgewichtslösung (Abb. 6, 7 u. 8). Da die Verteilungskoeffizienten häufig ohne Berücksichtigung dieser Parameter ermittelt werden, müssen Migrationsmodelle, in welche die so ermittelten Verteilungskoeffizienten eingehen, unweigerlich zu falschen Voraussagen führen. Auch die anschließend durchgeführten Durchströmungsversuche zeigen, daß die aus Schüttelversuchen errechneten Retardationsfaktoren viel höher sind als die tatsächlich in Durchströmungsversuchen gemessenen.

Bei nahezu allen Adsorptionsisothermen konnten zwei verschieden steil ansteigende Isothermenäste festgestellt werden, welche vermutlich auf unterschiedliche Adsorptionsmechanismen zurückzuführen sind (WAGNER, 1988 a, b). Trotz der großen Abhängigkeit der Sorptionskapazität von der Schwermetallkonzentration der Gleichgewichtslösung zeichnet sich bei den karbonatischen Tönen folgender Trend in der Schwermetalladsorption ab: $Pb > Cu > Cr > Zn > Cd$ (Abb. 8). Die karbonatfreien Tone werden in noch viel stärkerem Maße von der Konzentration der Gleichgewichtslösung beeinflusst, da hier für hohe Konzentrationen

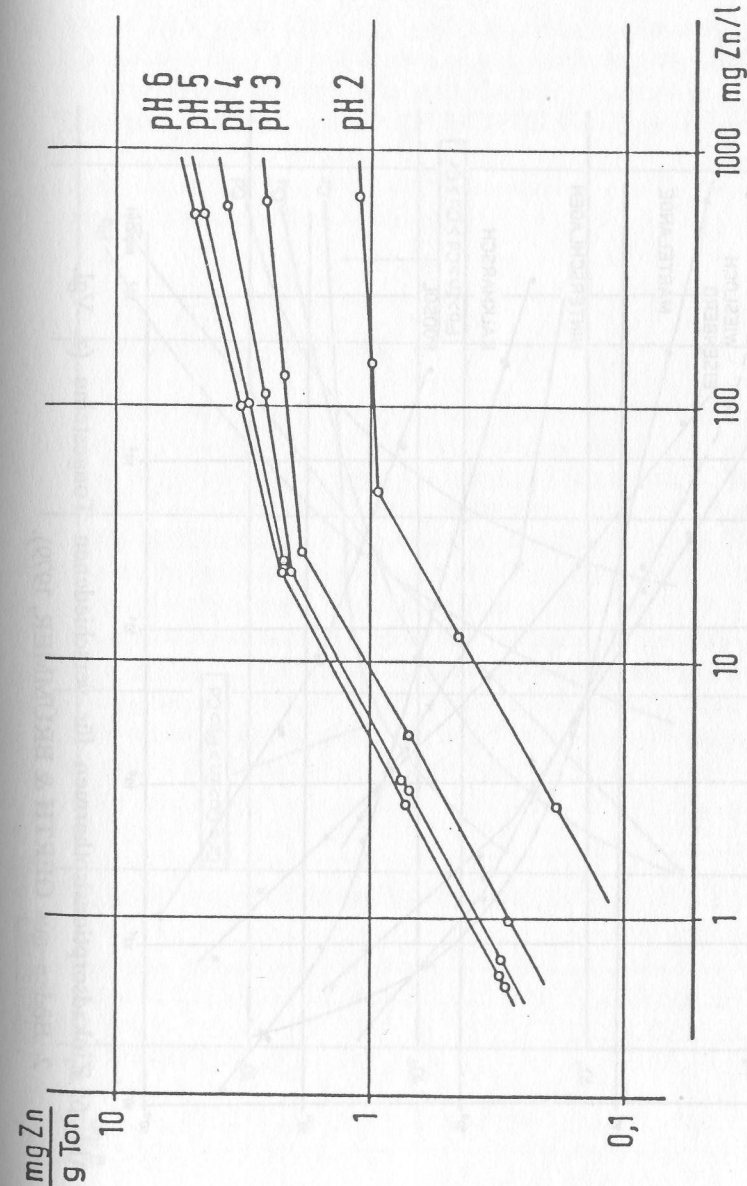


Abb. 5: Zinkadsorptionsisothermen in Abhängigkeit vom pH der Batch-Lösung (Ton: Hinterschlagen).

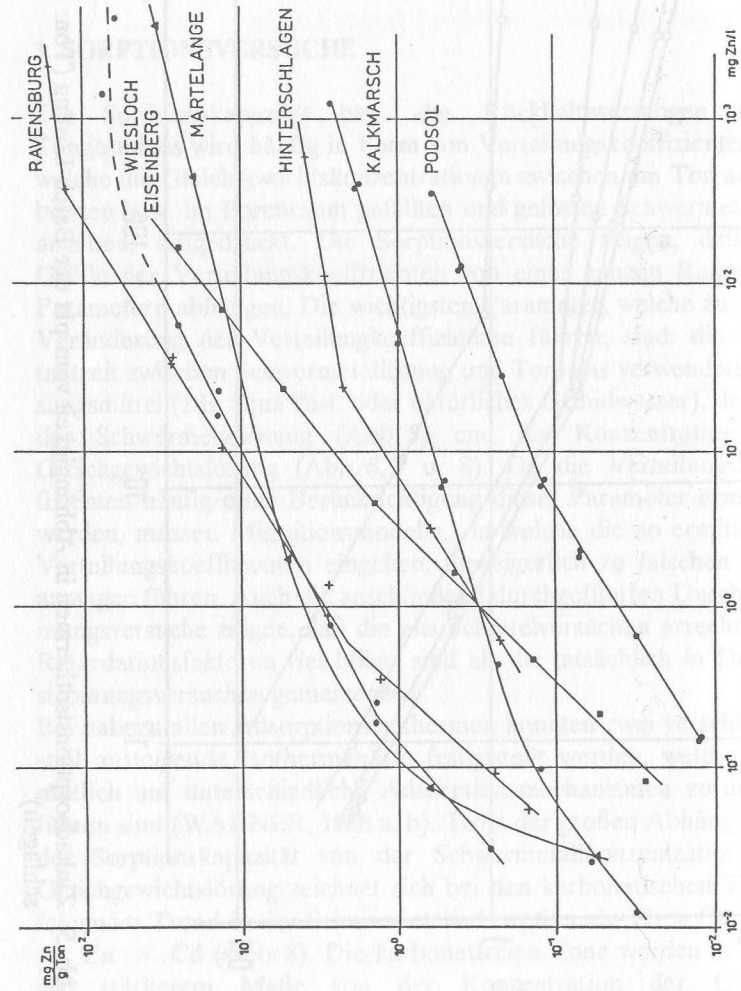


Abb. 6: Zinkadsorptionsisothermen für verschiedenen Tongesteine (z. Vgl. 2 Böden aus GERTH & BRÜMMER, 1979).

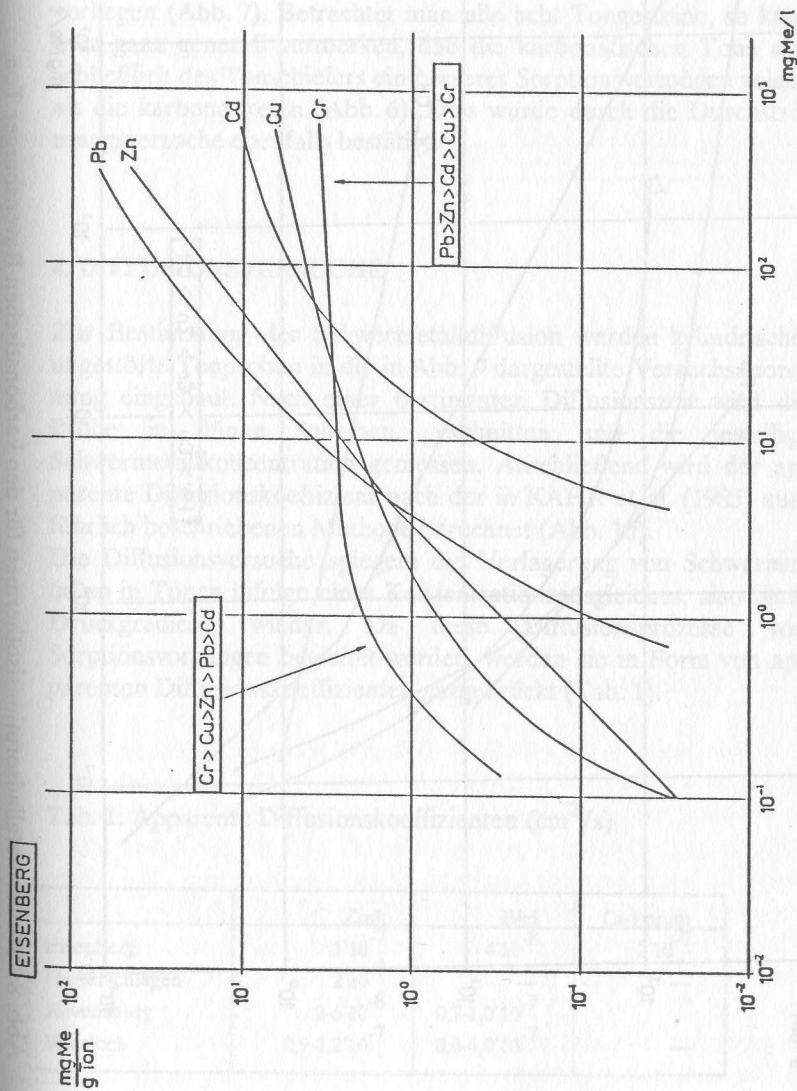


Abb. 7: Schwermetalladsorptionsisothermen für den karbonatfreien Eisenberger Ton.

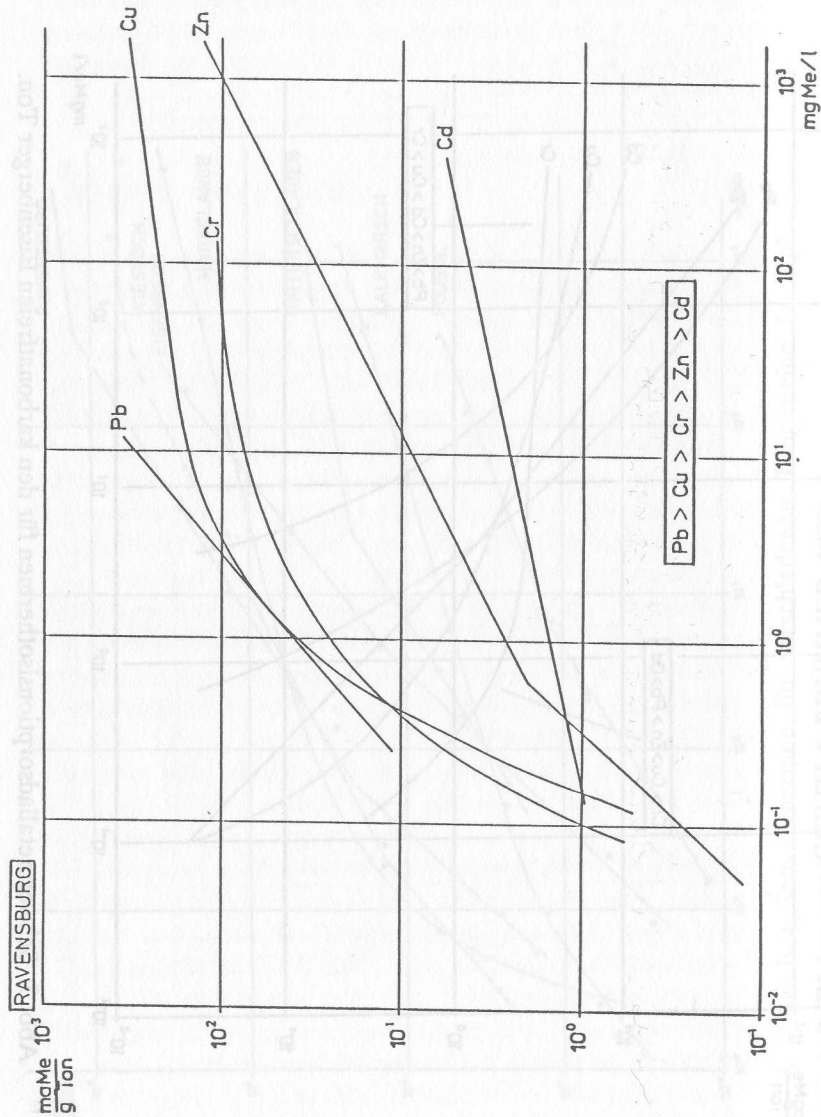


Abb. 8: Schwermetalladsorptionsisothermen für den karbonatischen Ravensburger Ton.

(Pb > Zn > Cd > Cu > Cr) und für niedrige Konzentrationen (Cr > Cu > Zn > Pb > Cd) zwei unterschiedliche Sorptionsreihen vorliegen (Abb. 7). Betrachtet man alle acht Tongesteine, so kann man ganz generell vermerken, daß die karbonatischen Tone einschließlich des Tonschiefers ein besseres Sorptionsvermögen zeigen als die karbonatfreien (Abb. 6). Dies wurde durch die Durchströmungsversuche ebenfalls bestätigt.

4. DIFFUSIONSVERSUCHE

Zur Bestimmung der Schwermetalldiffusion werden zylindrische, ungestörte Tonproben in die in Abb. 9 dargestellte Versuchsanordnung eingebaut. Nach einer bestimmten Diffusionszeit wird die Probe in dünne Scheiben geschnitten und die jeweilige Schwermetallkonzentration gemessen. Anschließend wird der apparente Diffusionskoeffizient nach der in KAHR et al. (1985) ausführlich beschriebenen Methode berechnet (Abb. 10).

Die Diffusionsversuche spiegeln die Verlagerung von Schwermetallen in Tonen infolge eines Konzentrationsausgleiches, also ohne Druckgradient, wieder. Da diese Diffusionsprozesse von Sorptionsvorgängen begleitet werden, werden sie in Form von apparenten Diffusionskoeffizienten ausgedrückt (Tab. 1).

Tab. 1: Apparente Diffusionskoeffizienten (cm²/s)

	Zink	Blei	Cadmium
Eisenberg	1·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁷
Hinterschlagen	2·10 ⁻⁷	---	---
Ravensburg	2-6·10 ⁻⁸	0,7-1,0·10 ⁻⁷	---
Wiesloch	0,9-1,2·10 ⁻⁷	0,6-4,0·10 ⁻⁷	---

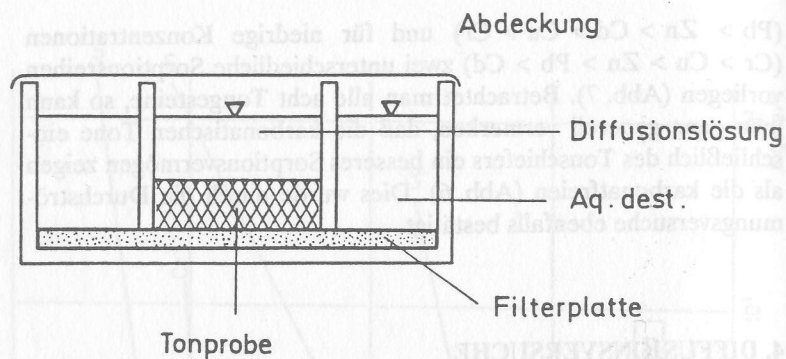


Abb. 9: Versuchsanordnung für Diffusionsversuche.

Diese Versuche sind sehr zeitaufwendig (Versuchsdauer: mehrere Monate). Da bei der Diffusion die Sorption eine wesentliche Rolle spielt, zeigen die Diffusionsversuche einen ähnlichen Trend wie die oben angeführten Sorptionsversuche.

5. DURCHLÄSSIGKEITSVERSUCHE

Die Durchlässigkeit der einzelnen Tongesteine wurde in den im anschließenden Kapitel angeführten Durchströmungsapparaturen vor, während und nach der Durchströmung mit Schwermetallösungen bestimmt. Hierbei wurde ausführlich auf die Gültigkeit des Darcy-Gesetzes bei feinkörnigen Gesteinen geachtet. Da die Versuchsdauer mit abnehmenden Druckgradienten äußerst stark zunimmt, sind nur wenige dieser Versuche abgeschlossen. Als Resultat sei hier lediglich vermerkt, daß beim Ravensburger Ton der nach BUSCH & LUCKNER (1974) definierte prälineare Strömungsbereich etwa ab Druckgradienten kleiner 10 auftritt.

Die Durchlässigkeitsbeiwerte liegen im linearen Strömungsbereich zwischen 10^{-8} und 10^{-11} m/s, ein Extremwert liegt beim Tonschiefer mit 10^{-13} m/s vor (Abb. 2). Hierbei handelt es sich um Gesteins

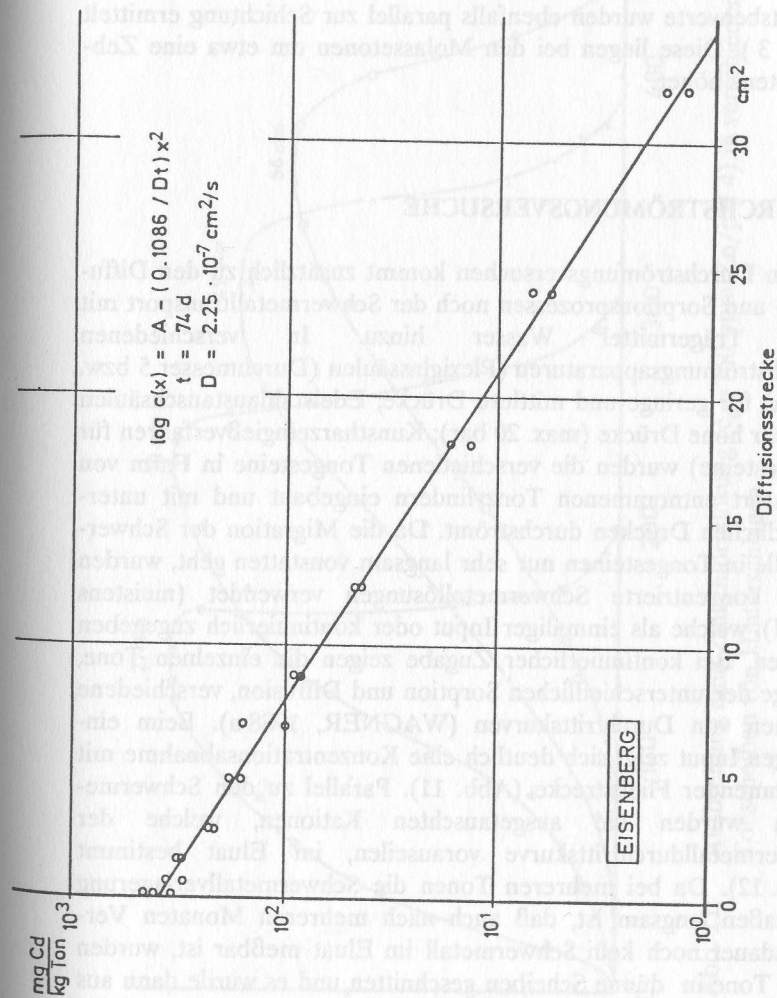


Abb. 10: Beispiel zur Bestimmung des apparenten Diffusionskoeffizienten von Cd im Eisenberger Ton (Meßmethode nach KAHR et al., 1985).

durchlässigkeiten und nicht um Gebirgsdurchlässigkeiten. Bei in den Festgesteinen auftretenden Klüften wurde besonderes Augenmerk auf die Sorption an den Kluftbelägen gelegt. Die Durchlässigkeitsbeiwerte wurden ebenfalls parallel zur Schichtung ermittelt (Abb. 3). Diese liegen bei den Molassetonen um etwa eine Zehnerpotenz höher.

6. DURCHSTRÖMUNGSVERSUCHE

In den Durchströmungsversuchen kommt zusätzlich zu den Diffusions- und Sorptionsprozessen noch der Schwermetalltransport mit dem Trägermittel Wasser hinzu. In verschiedenen Durchströmungsapparaturen (Plexiglassäulen (Durchmesser 5 bzw. 10 cm) für geringe und mittlere Drücke; Edelstahl-austauschsäulen für sehr hohe Drücke (max. 20 bar); Kunstharzeingießverfahren für Festgesteine) wurden die verschiedenen Tongesteine in Form von ungestört entnommenen Tonzylindern eingebaut und mit unterschiedlichen Drücken durchströmt. Da die Migration der Schwermetalle in Tongesteinen nur sehr langsam vonstatten geht, wurden hoch konzentrierte Schwermetallösungen verwendet (meistens 0,1 M), welche als einmaliger Input oder kontinuierlich zugegeben wurden. Bei kontinuierlicher Zugabe zeigen die einzelnen Tone, infolge der unterschiedlichen Sorption und Diffusion, verschiedene Formen von Durchtrittskurven (WAGNER, 1988 a). Beim einmaligen Input zeigt sich deutlich eine Konzentrationsabnahme mit zunehmender Fließstrecke (Abb. 11). Parallel zu den Schwermetallen wurden die ausgetauschten Kationen, welche der Schwermetalldurchtrittskurve vorausziehen, im Eluat bestimmt (Abb. 12). Da bei mehreren Tönen die Schwermetallverlagerung dermaßen langsam ist, daß auch nach mehreren Monaten Versuchsdauer noch kein Schwermetall im Eluat meßbar ist, wurden diese Tone in dünne Scheiben geschnitten und es wurde dann aus der Schwermetallverteilung die Transportgeschwindigkeit errechnet. Bei diesem Vorgang wurden in den einzelnen Scheiben durch entsprechende Eluatlösungen die verschiedenen Bindungsformen der Schwermetalle zusätzlich ermittelt (Abb. 13).

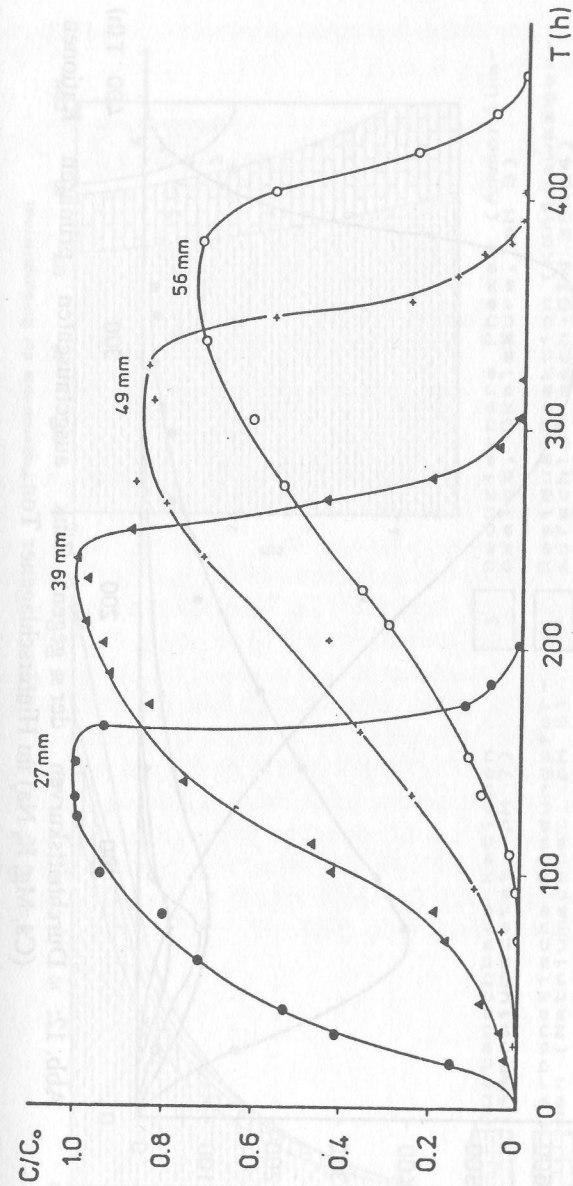


Abb. 11: Ausbreitung eine Zinkchloridlösung ($c_0 = 750$ ppm Zn/pH 4) in verschieden dicken Tonscheiben von Hinterschlagen.

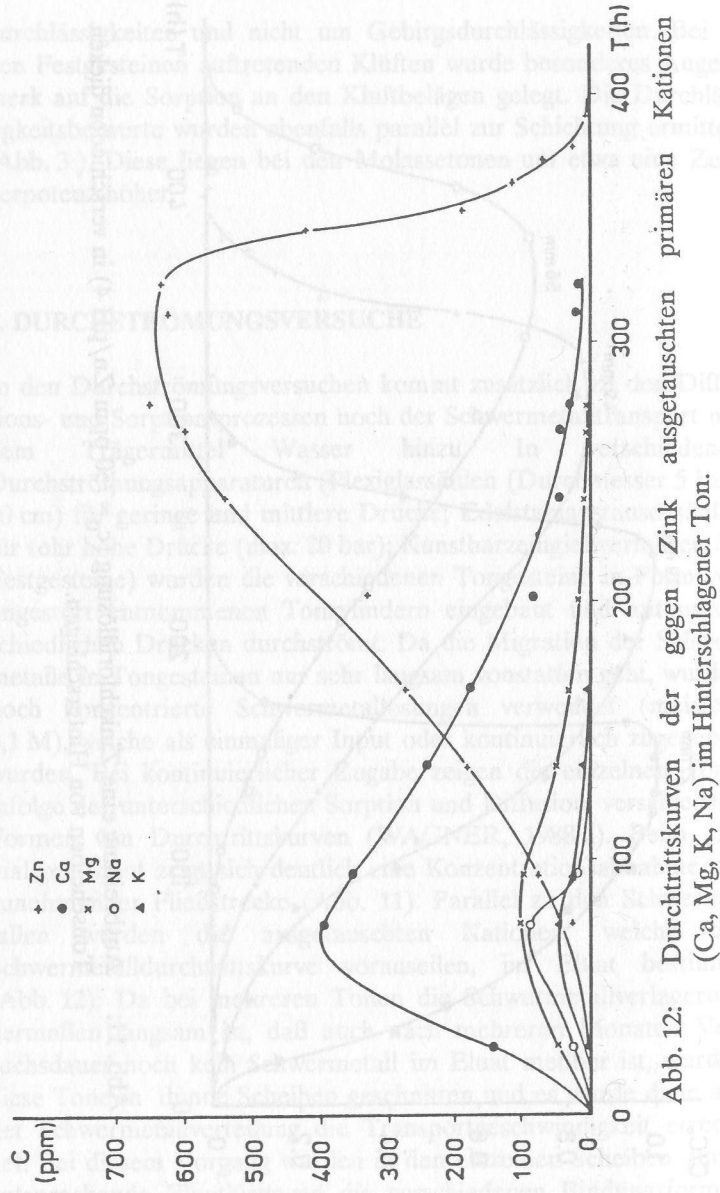


Abb. 12: Durchtrittskurven der gegen Zink ausgetauschten primären Kationen (Ca, Mg, K, Na) im Hinterschlagener Ton.

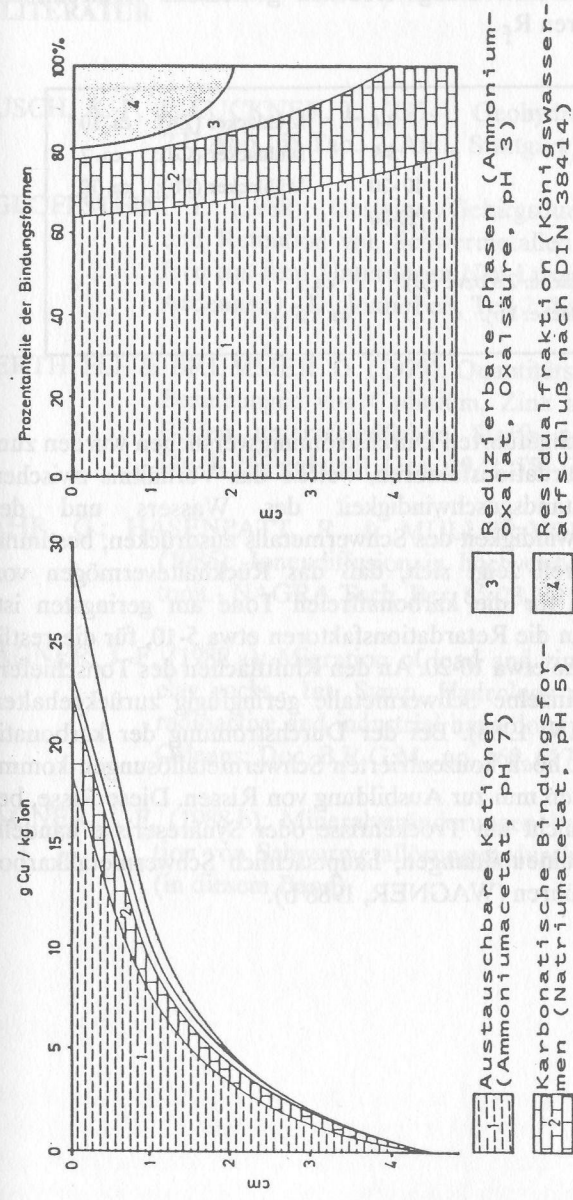


Abb. 13: Cu-Konzentrationen der verschiedenen Bindungsformen in einer mit 100 ml 0,1 M CuCl₂-Lösung durchströmten Bänder-tonprobe aus Arzl.

Tab. 2: In Durchströmungsversuchen gemessene Retardationsfaktoren R_f

Eisenberg (Zn):	3-6	Mühlacker (Zn):	ca. 10
Hinterschlagen (Zn):	5-9	Mühlacker (Cd):	ca. 7
Ravensburg (Zn):	10-20	Mühlacker (Pb):	ca. 70
Wiesloch (Zn):	10-20		
Martelange (Kluftfläche: Zn bzw. Cd):	ca. 1		
Martelange (Kluftfläche: Pb):	ca. 1,5		

Aus den so durchgeführten Durchströmungsversuchen wurden zum Schluß die Retardationsfaktoren, welche das Verhältnis zwischen mittlerer Abstandsgeschwindigkeit des Wassers und der Transportgeschwindigkeit des Schwermetalls ausdrücken, bestimmt (Tab. 2). Generell zeigt sich, daß das Rückhaltevermögen von Schwermetallen für die karbonatfreien Tone am geringsten ist. Hierfür betragen die Retardationsfaktoren etwa 5-10, für die restlichen Tongesteine etwa 10-20. An den Kluftflächen des Tonschiefers werden nur einzelne Schwermetalle geringfügig zurückgehalten (EGLOFFSTEIN, 1988). Bei der Durchströmung der karbonatischen Tone mit hochkonzentrierten Schwermetallösungen kommt es in den obersten mm zur Ausbildung von Rissen. Diese Risse, bei denen es sich nicht um Trockenrisse oder Synäreserisse handelt, sind auf Mineralneubildungen, hauptsächlich Schwermetallkarbonate, zurückzuführen (WAGNER, 1988 b).

7. LITERATUR

- BUSCH, K.-F. & LUCKNER, L. (1974): Geohydraulik.- 442 S., 277 Abb., 58 Tab., 2. Aufl., Stuttgart (Enke).
- EGLOFFSTEIN, T. (1988): Gesteins-/Gebirgsdurchlässigkeiten und Retention von Schwermetallen in Tonschiefern aus dem Unterdevon NW-Luxemburgs (Südl. Ardennen).- Diplomarbeit, Teil 2, Karlsruhe.
- GERTH, H.J. & BRÜMMER, G. (1979): Quantitäts - Intensitäts - Beziehungen von Cadmium, Zink und Nickel in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes.- Mitt. Dtsch. bodenkundl. Ges., 29/2, 555-666.
- KAHR, G.; HASENPATT, R. & MÜLLER-VONMOOS, M. (1985): Ionendiffusion in hochverdichtetem Bentonit.- NAGRA Tech. Ber. 85-23, 29 S.
- WAGNER, J.-F. (1988 a): Migration of lead and zinc in different clay rocks.- Int. Symp. Hydrology and safety of radioactive and industrial hazardous waste / IAH, Orleans; Doc. B.R.G.M., no. 160, 617-628.
- WAGNER, J.-F. (1988 b): Mineralveränderungen bei der Migration von Schwermetallösungen durch Tongesteine (in diesem Band).

ABSTRACT

Flowing experiments were performed in laboratory and field in order to clarify the structural changes of the clay fabric. The different mineralogical composition of the investigated clays, the type of cations adsorbed on the clay surface and the composition of the