

TANNER, C.B. & JACKSON, M.L. (1947): Nomographs of Sedimentation Times for Soil Particles under Gravity or Centrifugal Acceleration.- Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 12, 60-65.

ULRICH, B. (1985): Natürliche und anthropogene Komponenten der Bodenversauerung.- Mitt. DBG, 43, 159-187.

ULRICH, B.; MAYER, R. & KHANNA, P.K. (1980): Chemical Changes Due to Acid Precipitation in a Löß-Derived Soil in Central Europe.- Soil Sci., 130, 193-199.

## MINERALVERÄNDERUNGEN BEI DER MIGRATION VON SCHWERMETALLLÖSUNGEN DURCH TONGESTEINE

Mineral Transformations during the Migration of Heavy Metal Solutions through Clay Rocks

J.-F. WAGNER

Lehrstuhl für Angewandte Geologie

Universität Karlsruhe

Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe

### KURZFASSUNG

Beim Kontakt verschiedener Tongesteine mit Schwermetallchloridlösungen entstehen verschiedene Mineralneubildungen. Es sind dies vor allem Schwermetalloxichloride und -karbonate. Bei den Tonmineralen kommt es durch die Adsorption von Schwermetallen zu einem stärkeren Zusammenhalt der Silikatschichten und einer Verringerung des Quellvermögens.

Bei der Schwermetallverlagerung in einem Tonmergel findet in den obersten mm eine Immobilisierung der meisten Schwermetalle durch die Bildung von Schwermetallkarbonaten statt. Die Schwermetallkarbonatbildung geht einher mit dem Verschwinden von Kalzit und dem Auftreten von Rissen.

### ABSTRACT

Several new minerals are formed after contact of different clay rocks with heavy metal chloride solutions. These are mainly heavy metal oxichlorides and carbonates. The clay minerals show a better

sticking of the silicate layers and a reduction of the swelling capacity after the adsorption of heavy metals.

During the migration of heavy metals through a marly clay, most of the heavy metals are immobilized in the upper mm by the formation of heavy metal carbonates. The formation of heavy metal carbonates is accompanied by the disappearance of calcite and the appearance of cracks.

## 1. EINLEITUNG

Im Zuge eines Projektes über die "Diffusion und Sorption von Schwermetallen in tonigen Barrieregesteinen" (CZURDA & WAGNER, 1988) wurde die Verlagerung und Festlegung einzelner Schwermetalle (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) in verschiedenen natürlichen Tonen im Hinblick auf die Verwendung von Tongesteinen als natürliche Barrieren gegenüber Sickerwässern aus Schwermetallschlammablagerungen studiert.

Zur Ermittlung des Rückhaltevermögens der Tone gegenüber Schwermetallen wurden in einer Säulenanlage Durchströmungsversuche mit ungestört eingebauten Tonproben durchgeführt. Bei der Durchströmung zweier Tonmergelsteine mit Schwermetallchloridlösungen traten an der Oberfläche der Proben Risse auf. Da es durch die Schwermetalllösung zu einer starken Erhöhung des Elektrolytgehaltes der Porenlösung kommt, wäre die Bildung von Synäreserissen durchaus denkbar oder es könnten ähnliche Risse wie bei WEISS (1988), welcher Bentonit mit dreiwertigen Metallionen belegte, auftreten. Deshalb wurden vermehrt Tonmineralanalysen durchgeführt, um diese Vermutungen zu überprüfen. Daneben wurde bei Röntgendiffraktometeranalysen besonderes Augenmerk auf das Auftreten neuer Mineralreflexe gelegt. Wie sich später zeigen sollte, sind verschiedene dieser Mineralneubildungen für die Rißbildung verantwortlich.

## 2. BESCHREIBUNG DER TONGESTEINE

An den folgenden drei Tongesteinen wurden ausführliche tonmineralogische Untersuchungen vor und nach Behandlung mit Schwermetalllösungen durchgeführt:

- \* ein tertiärer, karbonatfreier Ton aus Eisenberg, welcher Verwendung in der keramischen Industrie findet.
- \* ein tertiärer Tonmergel (Oligozän) aus einer Tongrube in Wiesloch.
- \* ein quartärer Tonmergel mit deutlicher Bänderung aus einer Bohrung am Stadtrand von Ravensburg.

Die mineralogische Zusammensetzung sowie einige bodenphysikalische Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Mineralogische und bodenphysikalische Charakterisierung der untersuchten Tongesteine.

	Eisenberg	Ravensburg	Wiesloch
Kalzit (%)	-	19-29	12-18
Dolomit (%)	-	7-11	2-8
Quarz (%)	10-22	17-20	14-18
Chlorit	-	+	+
Kaolinit	+++	+++	+++
Illit	+++	+++	+++
Smektit	Spuren	+	+
Korndichte (g/cm <sup>3</sup> )	2.77	2.91	2.77
Trockendichte (g/cm <sup>3</sup> )	1.39	1.45	1.51
Vol. Wassergehalt	0.50	0.51	0.45
Durchlässigkeitsbeiwert (m/s)	2.5*10 <sup>-10</sup>	2.6*10 <sup>-10</sup>	3.11*10 <sup>-10</sup>
Korngröße (% < 0.002 mm)	85	43	55

### 3. DURCHSTRÖMUNG UND RIBBILDUNG

Die Durchströmungsversuche wurden in Plexiglassäulen mit 10 cm Durchmesser durchgeführt. Die ungestört eingebauten Tonproben wurden mit relativ hochkonzentrierten Schwermetallchloridlösungen ( $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  M) und einem Druckgradienten von ca. 40 durchströmt. Durchbruchkurven konnten nur für den karbonatfreien Eisenberger Ton erstellt werden (WAGNER, 1988 a). Im Falle der Tonmergel von Ravensburg und Wiesloch ist die Retardation der Schwermetalle so stark, daß im Eluat auch nach mehrmonatiger Versuchsdauer keine Schwermetalle nachzuweisen sind. Eine anschließende Zerlegung der Tonsäulen in dünne Scheiben zeigte, daß ein Großteil der Schwermetalle in den obersten mm in Form von Fällungsprodukten zurückgehalten wurde und nur ein äußerst geringer Anteil der Schwermetalle in tiefere Bereiche eindringen konnte.

In den obersten mm der Tonsäulen, welche in Abb. 1 durch eine hellere, gebleichte Lage gekennzeichnet sind, treten nach einigen Wochen deutliche Risse auf. Es ist nicht eindeutig erkennbar, ob diese Risse auf Schrumpfungs- oder Ausdehnungsprozesse zurückzuführen sind. Wie sich in der Folge herausstellte, werden diese Risse durch verschiedene Mineralneubildungen hervorgerufen. Hierbei sind einige der Neukristallisationen mit einer Volumenzunahme, andere mit einer Volumensabnahme verknüpft. Diese Risse sehen makroskopisch Trockenrissen sehr ähnlich (Abb. 2), wobei es den Anschein hat, daß einige der aufgeblätternen Tonscherben übereinandergeschoben sind (? Volumenzunahme). Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich hier nicht um Trockenrisse handelt; die Risse sind unter ständiger Bedeckung mit Schwermetalllösung entstanden.

### 4. MINERALNEUBILDUNGEN

In der oben beschriebenen helleren Tonlage, in welcher Risse entstehen, konnten einige Mineralneubildungen mittels Röntgendiffraktometeranalyse nachgewiesen werden. Es handelt sich haupt-

sächlich um Schwermetallkarbonate, -hydroxikarbonate und -oxichloride, sowie um einige nicht mineralische, organische Verbindungen (Tab. 2). Die Bildung von Schwermetallkarbonaten geht jeweils einher mit dem Verschwinden der Kalzitreflexe. Die Dolomitreflexe bleiben erhalten oder werden in einzelnen Fällen etwas abgeschwächt. Die in Abb. 1 u. 2 gezeigten Risse werden durch das Einsickern von  $ZnCl_2$ -Lösungen hervorgerufen. Ähnliche, etwas unregelmäßigere Risse entstehen bei der Durchströmung mit  $PbCl_2$ -Lösungen.

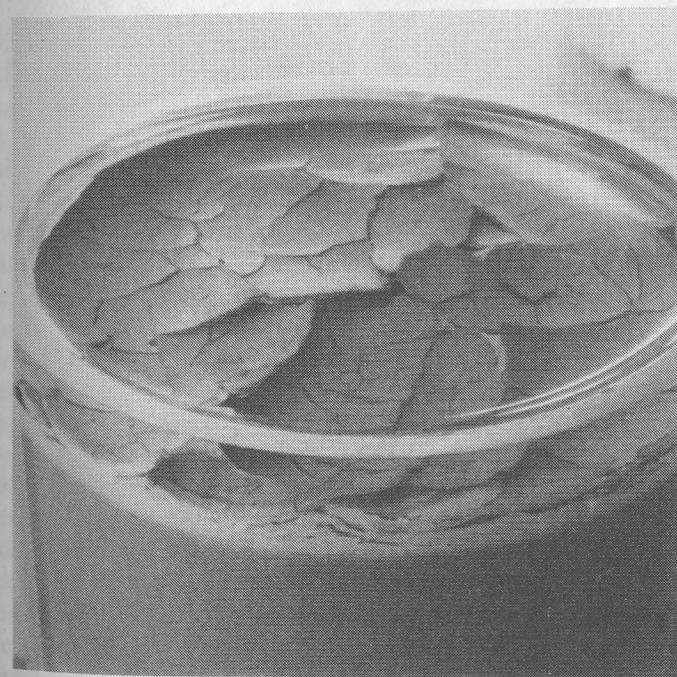


Abb. 1: Mit Zinkchlorid (0,1 M) durchströmte Tonmergelprobe aus Ravensburg. In der hellen Lage treten Risse infolge von Mineralneubildungen auf (Säulendurchmesser 10 cm).

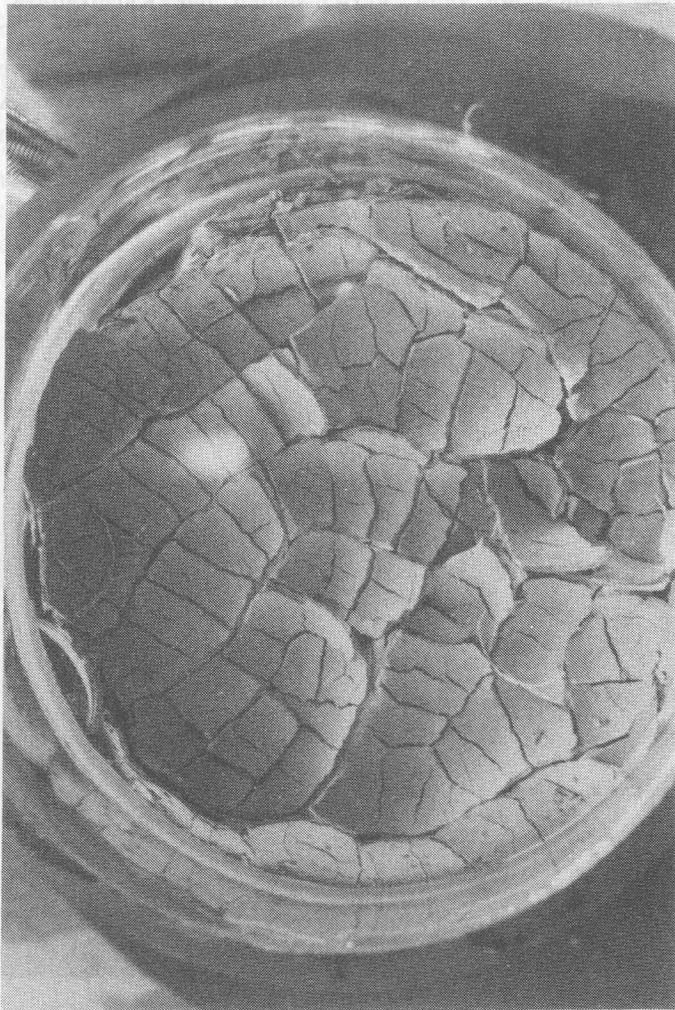


Abb. 2: Draufsicht auf eine mit Zinkchlorid durchströmte Tonmergelprobe von Ravensburg. Rißbildung unter ständiger Lösungsbedeckung.

Tab. 2: Mineralneubildungen nach der Durchströmung karbonatischer Tone mit Schwermetallchloridlösungen:

Zn:	Smithsonit $\text{ZnCO}_3$ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$
Pb:	Cerussit $\text{PbCO}_3$ Hydrocerussit $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ Laurionit $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$
Cu:	Atacamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $(\text{Cu}_{11}\text{Cl}_8(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
Cd:	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nicht identifizierte XRD-Reflexe

Die Fällung von Schwermetallverbindungen wird hier durch das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes der jeweiligen Neubildung durch eine pH-Änderung beim Eindringen der Lösung in die Tonssäule bestimmt. In dem in Abb. 1 vorliegenden Versuch gelangt die mit destilliertem Wasser angesetzte, schwach saure Zinklösung ( $10^{-1}$  M) in Kontakt mit einem durch die Karbonatpufferung neutralen bis schwach alkalischen Porenwasser. Nach den von LINDSAY (1979) berechneten Löslichkeitsisothermen definierter Schwermetallverbindungen ist hier mit der Fällung von  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  sowie  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zu rechnen. Allerdings ist hierbei nicht die Schwermetallkonzentration der zugeführten Lösung maßgebend, sondern die Konzentration der Gleichgewichtslösung, welche in Tonen bzw. Böden in erster Linie durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge bestimmt wird (HERMS & BRÜMMER, 1984). Demnach erfolgt bei geringen Konzentrationen die Schwermetallfestlegung durch die adsorptive Bindung an Tonminerale. Hierbei nimmt mit steigendem Gesamtgehalt der Anteil der adsorbierten Menge am Gesamtgehalt relativ ab, so daß die Konzentration der Gleichgewichtslösung in entsprechender Weise ansteigt. Wird in der Gleichgewichtslösung das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung erreicht, so wird jede weitere zugeführte Schwermetallmenge ausgefällt. So beschreiben z.B. UDO et al. (1970), daß in karbonatischen Böden nach Erreichen eines Adsorptionsmaximums (Langmuir-Adsorption) Zink als Hydroxid und

Karbonat ausgefällt wird.

Bei den hier untersuchten Tönen spielen bei geringer Konzentration ebenfalls Adsorptions- und Desorptionsreaktionen die entscheidende Rolle. Ab welcher Konzentration der zugeführten Schwermetallmenge allerdings die Schwermetallfestlegung in Form von Fällungsprodukten überwiegt, wird zur Zeit noch in Durchströmungsversuchen mit geringer konzentrierten Lösungen analysiert.

Ein Laborversuch, in welchem reines Kalziumkarbonat mit einer Zinkchloridlösung durchströmt wurde, führte bereits nach einigen Tagen zu ähnlichen Rissen wie in den Durchströmungsversuchen mit den Tonmergel.

Die hierbei auftretende Umwandlung von Kalzit in Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) wird von einer Volumensreduzierung, hervorgerufen durch Unterschiede im Achsenlängenverhältnis der trigonalen Kristalle, begleitet. Inwieweit andere Mineralneubildungen ebenfalls an der Rißbildung beteiligt sind, wurde nicht untersucht.

Auf jeden Fall ist durch die Rißbildung mit einer starken Erhöhung der Wasserdurchlässigkeit zu rechnen, womit die gewünschte, dichtende Funktion der Tone verloren geht.

## 5. TONMINERALVERÄNDERUNGEN

Mineralogische Röntgendiffraktometeraufnahmen nach der Behandlung der Tone mit verschiedenen Schwermetalllösungen ergaben neben den oben beschriebenen Mineralneubildungen leichte Veränderungen der Tonmineralgitterabstände.

Beim karbonatfreien Eisenberger Ton, welcher die Fällungsprodukte  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  nach Schwermetallbehandlung aufweist, zeigen die Texturpräparate nach Zn- und Pb-Belegung keine Veränderungen des Tonmineralbestandes. Beim Kontakt mit Cd und Cu treten allerdings im 10 Å-Bereich zwei Doppelpeaks auf (Abb. 3). Die Reflexe bei 10,3 Å bei Cd bzw. 10,8 Å bei Cu sind vermutlich auf die Einlagerung von Cd bzw. Cu in einem Teil der Illitwischenschichten zurückzuführen.

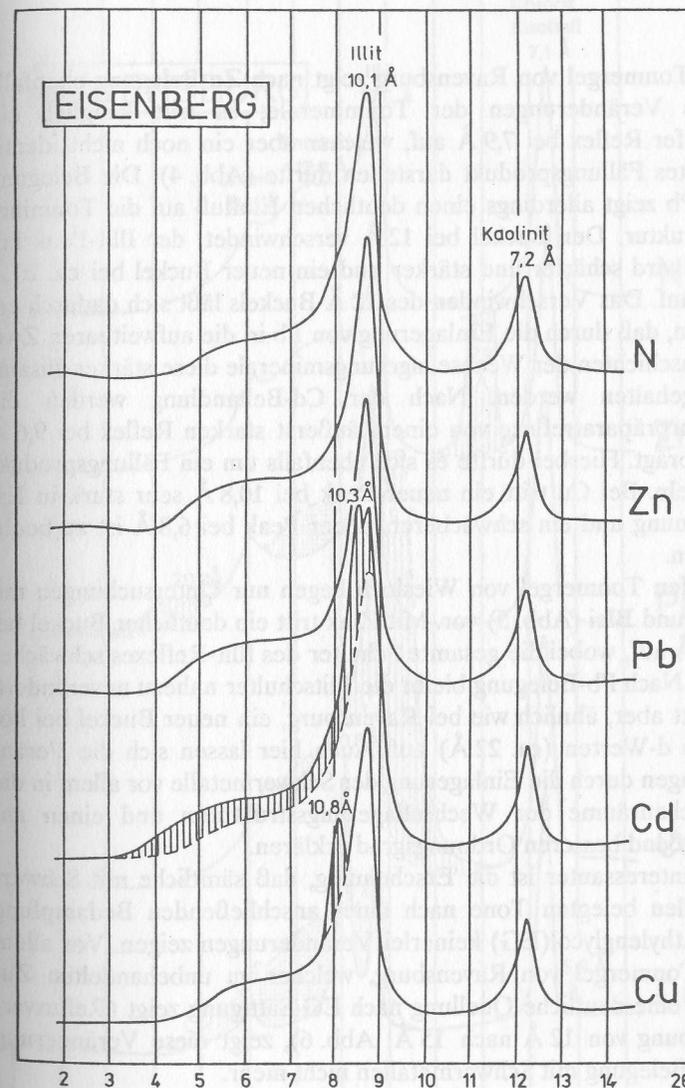


Abb. 3: XRD-Aufnahmen des Eisenberger Tones nach Belegung mit verschiedenen Schwermetallen (Abb. 3, 4, 5: strichliert = nach Schwermetallbelegung neu auftretende Bereiche; punktiert = wegfallende Bereiche)

Der Tonmergel von Ravensburg zeigt nach Zn-Belegung ebenfalls keine Veränderungen der Tonminerale; es tritt lediglich ein scharfer Reflex bei  $7,9 \text{ \AA}$  auf, welcher aber ein noch nicht identifiziertes Fällungsprodukt darstellen dürfte (Abb. 4). Die Belegung mit Pb zeigt allerdings einen deutlichen Einfluß auf die Tonmineralstruktur. Der Buckel bei  $12 \text{ \AA}$  verschwindet, der Illit-Peak bei  $10 \text{ \AA}$  wird schärfer und stärker und ein neuer Buckel bei ca.  $20 \text{ \AA}$  tritt auf. Das Verschwinden des  $12 \text{ \AA}$ -Buckels läßt sich dadurch erklären, daß durch die Einlagerung von Pb in die aufweitbaren Zwischenschichten der Wechsellagerungsminerale diese stärker zusammengehalten werden. Nach der Cd-Behandlung werden die Texturpräparatreflexe von einem äußerst starken Reflex bei  $9,6 \text{ \AA}$  überprägt. Hierbei dürfte es sich ebenfalls um ein Fällungsprodukt handeln. Bei Cu tritt ein neuer Peak bei  $10,8 \text{ \AA}$  sehr stark in Erscheinung und ein schwächerer, neuer Peak bei  $6,8 \text{ \AA}$  ist zu beobachten.

Für den Tonmergel von Wiesloch liegen nur Untersuchungen mit Zink und Blei (Abb. 5) vor. Mit Zink tritt ein deutlicher Buckel bei  $11,2 \text{ \AA}$  auf, wobei die gesamte Schulter des Illit-Reflexes schwächer wird. Nach Pb-Belegung bleibt die Illitschulter nahezu unverändert, es tritt aber, ähnlich wie bei Ravensburg, ein neuer Buckel bei höheren d-Werten (ca.  $22 \text{ \AA}$ ) auf. Auch hier lassen sich die Veränderungen durch die Einlagerung der Schwermetalle vor allem in die Zwischenräume der Wechsellagerungsstrukturen und einen anschließend besseren Ordnungsgrad erklären.

Viel interessanter ist die Erscheinung, daß sämtliche mit Schwermetallen belegten Tone nach einer anschließenden Bedampfung mit Äthylenglycol(EG) keinerlei Veränderungen zeigen. Vor allem der Tonmergel von Ravensburg, welcher im unbehandelten Zustand eine deutliche Quellung nach EG-Sättigung zeigt (Reflexverschiebung von  $12 \text{ \AA}$  nach  $15 \text{ \AA}$ ; Abb. 6), zeigt diese Veränderung nach Belegung mit Schwermetallen nicht mehr.

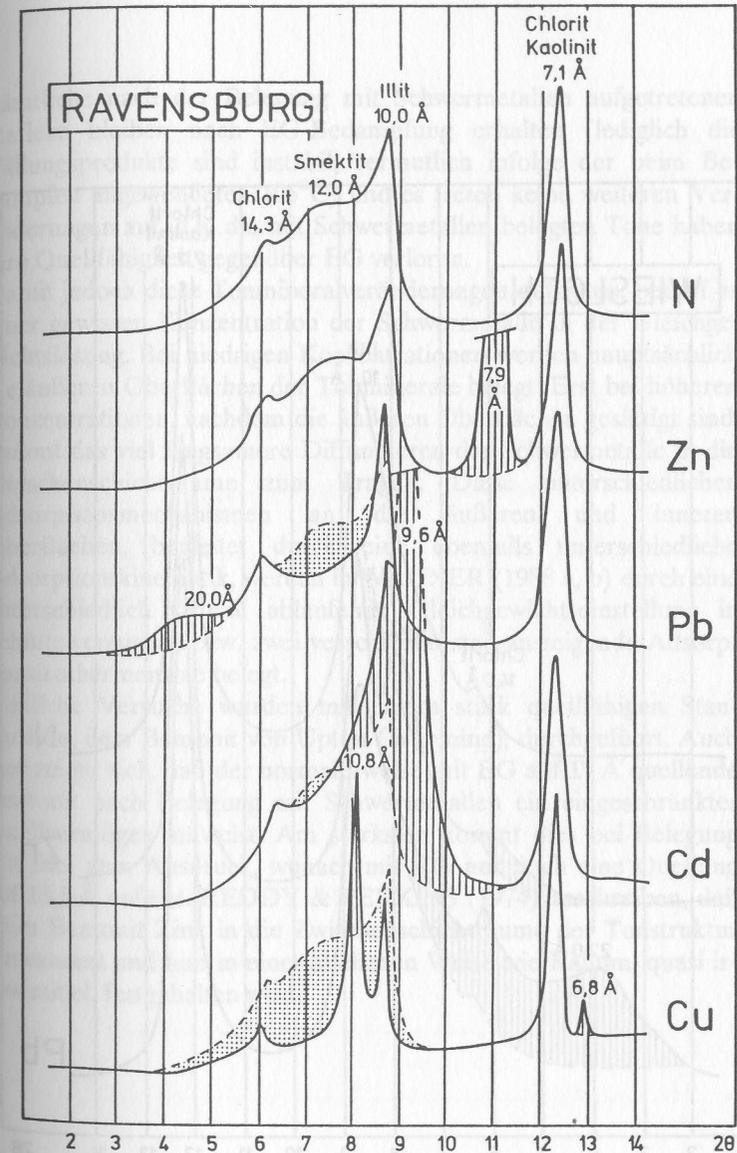


Abb. 4: XRD-Aufnahmen des Ravensburger Tonmergels nach Belegung mit verschiedenen Schwermetallen

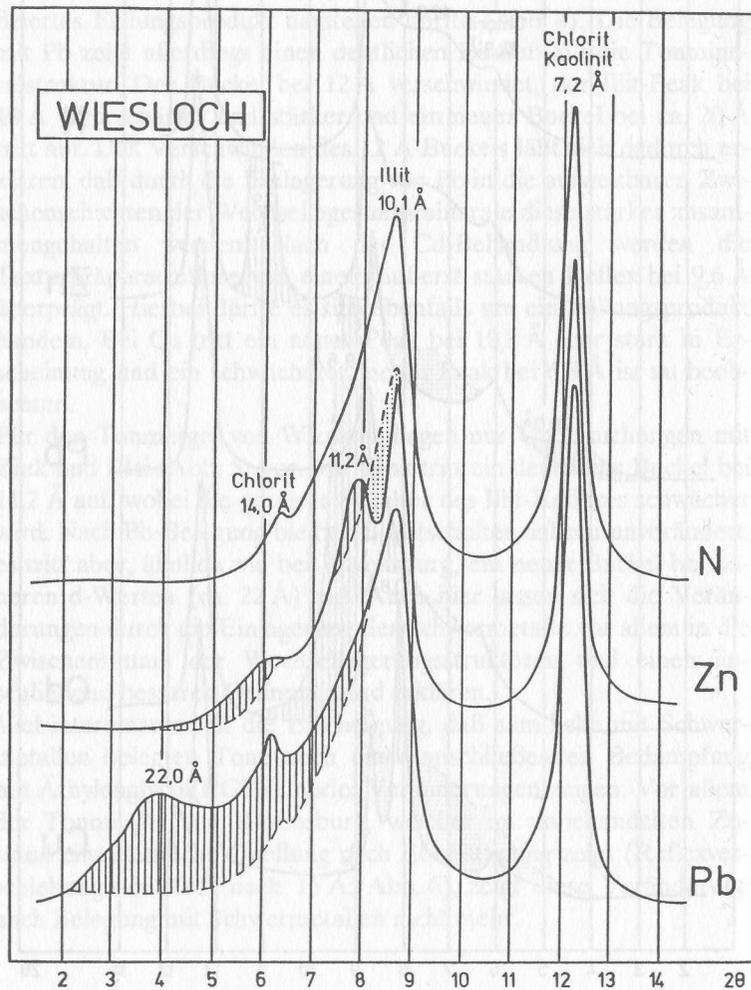


Abb. 5: XRD-Aufnahmen des Wieslocher Tonmergels nach Belegung mit verschiedenen Schwermetallen.

Sämtliche nach der Belegung mit Schwermetallen aufgetretenen Reflexe bleiben nach EG-Bedampfung erhalten (lediglich die Fällungsprodukte sind instabil, vermutlich infolge der beim Bedampfen angewendeten  $105^{\circ}\text{C}$ ) und es treten keine weiteren Veränderungen auf, d.h. die mit Schwermetallen belegten Tone haben ihre Quellfähigkeit gegenüber EG verloren.

Damit jedoch diese Tonmineralveränderungen auftreten, bedarf es einer gewissen Konzentration der Schwermetalle in der Gleichgewichtslösung. Bei niedrigen Konzentrationen werden hauptsächlich die äußeren Oberflächen der Tonminerale belegt. Erst bei höheren Konzentrationen, nachdem die äußeren Oberflächen gesättigt sind, kommt das viel langsamere Diffundieren der Schwermetalle in die Zwischenschichträume zum Tragen. Diese unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen an die äußeren und inneren Oberflächen, begleitet durch eine ebenfalls unterschiedliche Adsorptionskinematik, werden in WAGNER (1988 a, b) durch eine unterschiedlich schnell ablaufende Gleichgewichtseinstellung in Schüttelversuchen bzw. zwei verschieden steil ansteigende Adsorptionsisothermenäste belegt.

Ähnliche Versuche wurden mit einem stark quellfähigen Standardton, dem Bentonit von Upton (Wyoming), durchgeführt. Auch hier zeigte sich, daß der normalerweise mit EG auf  $17 \text{ \AA}$  quellende Bentonit nach Belegung mit Schwermetallen ein eingeschränktes Quellvermögen aufweist. Am stärksten kommt dies bei Belegung mit Blei zum Ausdruck, wonach mit EG nur noch eine Quellung auf  $13,5 \text{ \AA}$  auftritt. REDDY & PERKINS (1974) beschreiben, daß beim Bentonit Zink in die Zwischenschichträume der Tonstruktur einwandert und hier in einer ähnlichen Weise wie Kalium, quasi irreversibel, festgehalten wird.

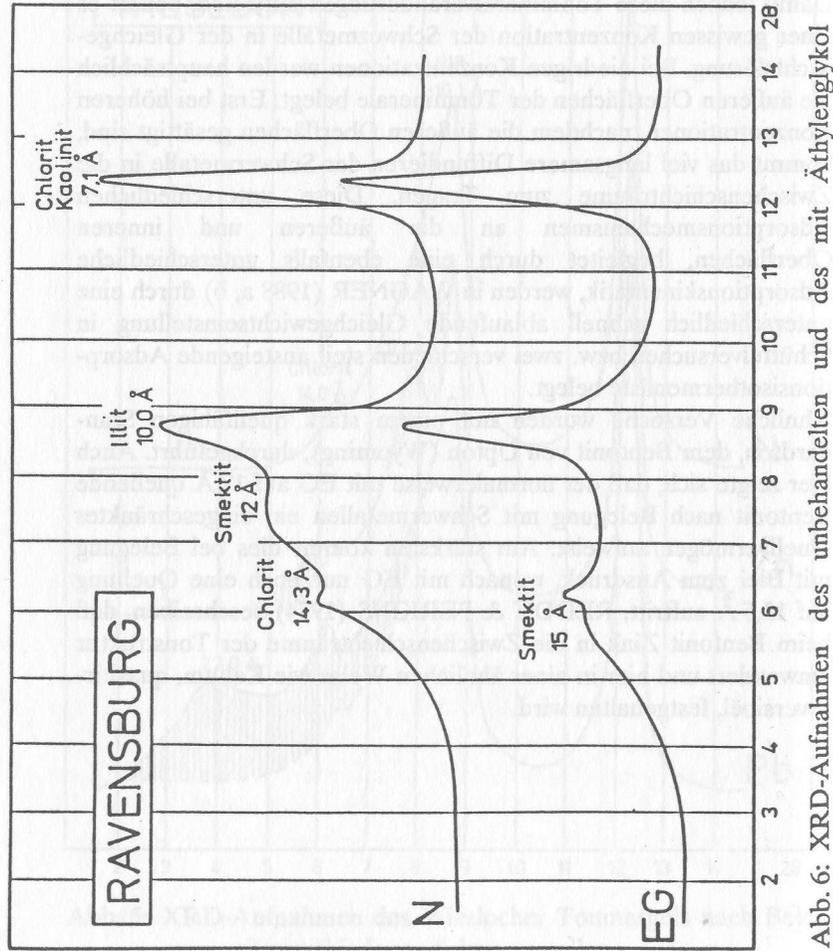


Abb. 6: XRD-Aufnahmen des unbehandelten und des mit Äthylenglykol bedampften Ravensburger Tonmergels.

## 6. AUSBLICK

Die hier vorgestellten Ergebnisse über Versuche zur Eignung natürlicher Tone als mineralische Deponiebasisabdichtungen zeigen zwar einige Probleme, welche bei der Wahl von Tondichtungen Berücksichtigung finden müssen, es sollte aber nicht daraus geschlossen werden, daß Tone zur Abdichtung von Mülldeponien ungeeignet sind. Im Gegenteil, man sollte sich die zweifelsohne positiven Eigenschaften der Tone gezielt zu Nutzen machen. Durch die Ausfällung von Schwermetallverbindungen in einem Tonmergel werden nahezu alle Schwermetalle immobilisiert. Dem damit verknüpften negativen Aspekt der Ribbildung kann man entgegenwirken, indem man in Analogie mit WEISS (1988) mineralische Deponieabdichtungen mehrlagig ausbildet.

Es wird somit angeraten, bei der Konzeption einer Deponie für Schwermetallschlamm und -staubablagerungen eine oberste Tonschicht aus einem karbonatischen, smektitreichen Ton einzubauen, welche den größten Teil der Schwermetalle durch Adsorptions- und Fällungsvorgänge zurückhält. Geht hierbei möglicherweise die dichtende Funktion der Tonschicht durch das Auftreten von Rissen, verbunden mit einer Erhöhung der Wasserdurchlässigkeit, verloren, so kann man dem begegnen, indem man eine zweite Tonschicht, bestehend aus einem karbonatfreien, möglicherweise kaolinitischen Ton, unterhalb einbaut, welcher keinerlei Alterungsprozesse durch den Chemismus der Sickerwässer erfährt und seine äußerst geringe Durchlässigkeit beibehält.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

- CZURDA, K.A. & WAGNER, J.-F. (1988): Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Barrieregesteinen.- (in diesem Band).
- HERMS, U. & BRÜMMER, G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden.- Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 147, 400-424, Weinheim.
- LINDSAY, W.L. (1979): Chemical equilibria in soils.- 449p., John Wiley & Sons, New York.
- REDDY, M.R. & PERKINS, H.F. (1974): Fixation of zinc by clay minerals.- Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, 229-231.
- UDO, E.J., BOHN, H.L. & TUCKER, T.C. (1970): Zinc adsorption by calcareous soils.- Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 34, 405-407.
- WAGNER, J.-F. (1988 a): Migration of lead and zinc in different clay rocks.- Proc. Int. Symp. Hydrogeology and safety of radioactive and industrial hazardous waste disposal / IAH, Doc. B.R.G.M., 160, 617-628, Orleans.
- WAGNER, J.-F. (1988 b): Migration von Zink in einem Ton der Oberen Süßwassermolasse.- Oberrhein. geol. Abh., 35, 187-196, Stuttgart.
- WEISS, A. (1988): Über die Abdichtung von Mülldeponien mit Tonen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses organischer Bestandteile im Sickerwasser.- Mitt. Inst. Grundbau u. Bodenmechanik, ETH Zürich, 133, 77-90, Zürich.

VERSUCHE ZUR MESSUNG DES  $k_f$ -WERTES TONIGER  
BÖDEN MIT HILFE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT

The Electric Conductivity - a Test Method for the Measurement of  
the Coefficient of Permeability

D. HELING

Institut für Sedimentforschung der Universität Heidelberg  
6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 236

## KURZFASSUNG

Die konventionellen  $k_f$ -Wert-Bestimmungen an tonigen, gering durchlässigen Böden durch Messung der Fließgeschwindigkeit sind zeitraubend und darüber hinaus methodisch problematisch. Es wird daher die Möglichkeit untersucht, aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit die Durchlässigkeit abzuleiten.

Die elektrische Leitfähigkeit von Ton/Wasser-Gemengen hängt vom Elektrolytgehalt des Porenwassers ab. Die Elektrolytkonzentration ist in der Nähe der Tonmineraloberfläche und in der Fest/Flüssig-Grenzfläche höher als im tieferen Porenraum. Daher besitzen tonhaltige Gefüge eine Oberflächenleitfähigkeit.

Mit steigendem Wassergehalt eines natürlichen Lößlehms nimmt dessen Durchlässigkeit zu, seine elektrische Leitfähigkeit dagegen ab. Die Abnahme kann auf die Verdünnung der Elektrolytkonzentration des Porenwassers zurückgeführt werden.

Durch Zusatz von Aktiv-Bentonit wird die spez. elektrische Leitfähigkeit erhöht und die Durchlässigkeit herabgesetzt.