

PROBLEME ZUR BEWERTUNG DER CHEMISCHEN LANGZEITSTABILITÄT MINERALISCHER ABDICHTUNGEN

Problems in evaluating the chemical long-term stability of mineral liners

E. E. KOHLER

Universität Regensburg
Lehrgebiet Angewandte Geologie

Kurzfassung

Tonminerale sind die wichtigsten Bestandteile von mineralischen Deponiebasisabdichtungen. Die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Schichtsilikaten und den komplex zusammengesetzten Deponiesickerwässern sind verantwortlich für die Langzeitstabilität der mineralischen Barrieren gleichgültig ob horizontale oder vertikale Systeme betrachtet werden. Der von der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau 1985 gegründete Arbeitskreis 11: "Geotechnik der Deponien und Altlasten" hat tonmineralogischen Untersuchungen einen hohen Stellenwert zuerkannt.

Abstract

Clay minerals are the most important mineral-liners of waste-deposits. The chemical interaction between sheet silicates and complex waste waters are of high importance for valuation the long-term stability of mineral barriers horizontal and vertical systems as well. The "Geotechnics of Refuse Dumps and Contaminated Land Committee" of the German Geotechnical Society, which was founded in 1985, has awarded high priority to clay mineralogical examinations.

1 GRUNDSÄTZLICHES ÜBER GEOLOGISCHE BARRIEREN

Die geologische Geschichte zahlloser Lagerstätten hat gelehrt, daß die Natur wohl in der Lage ist Barrieren zu errichten und über geologische Zeiträume hinweg stabil zu halten. In der Lagerstätten-Geochemie werden derartige Barriersysteme "geochemische Barrieren" genannt. Es sind dies Bereiche in geologischen Körpern, in denen auf kurze Entfernung eine starke Verringerung der Stoffmigration erfolgt, was zu einer Anreicherung von chemischen Elementen und Verbindungen führt. Die geochemische Barriere ist das wichtigste funktionierende Element der sogenannten "geologischen Barriere".

In der Geotechnik der Deponien und Altlasten wird seit Jahren mit viel Phantasie und Engagement über das Multibarrierenkonzept diskutiert. Den 1986 vom Umweltbundesamt in Berlin in die Fachliteratur eingeführten acht Barriereelementen

1. Deponiestandort
2. Deponiebasisabdichtungssystem
3. Deponiekörper
4. Oberflächenabdichtung
5. Nutzung
6. Nachsorge
7. Kontrollierbarkeit
8. Reparierbarkeit

wurden 1987 durch Thomé-Kozmiensky drei weitere Barriereelemente hinzugefügt, und zwar

9. Abfallvorbehandlung
10. Sickerwassererfassung und -behandlung
11. Rückholbarkeit

Diese Liste der einzelnen Barriereelemente kann beliebig erweitert, z. B. durch die

12. Eingangskontrolle
13. Einbautechnik
14. Deponieüberdachung

oder reduziert werden:

- Barriere Abfall
- Barriere Deponieabdichtungssystem
- geologische Barriere.

Da langfristig gesehen jede Deponie spätestens nach erfolgter Verfüllung zur Altlast wird und der Deponiestandort potentiell als kontaminierter Standort zu betrachten sein wird, verwischen die Grenzen zwischen Deponie und Altlast, sobald geologische Zeiträume in Betracht gezogen werden.

Aus der Sicht der Geochemie sind derartige Langzeitbeobachtungen durchaus nichts ungewöhnliches: jede Salz- oder Metallagerstätte ist potentiell eine Schadstofflagerstätte, wenn man die Bindungsform der chemischen Elemente oder Verbindungen unberücksichtigt läßt. Aus der Sicht des Toxikologen sind die in einer Deponie oder einem kontaminierten Standort enthaltenen Stoffe nur dann schädlich, wenn sie in eine Umgebung abgegeben werden, die für die Aufnahme "unnatürlich" hoher Konzentrationen eines Stoffes nicht vorbereitet oder geeignet ist.

2 DAS SCHADSTOFFRÜCKHALTEVERMÖGEN NATÜRLICHER DICHTUNGSMATERIALIEN

Von einer Deponiebasisabdichtung soll der Schadstoffaustrag in den tieferen Untergrund verhindert werden. Kommt es aufgrund von Schadensfällen oder einer mangelhaften Bauausführung doch zu einem "Durchbruch", soll die geologische Barriere als letzte Sicherheitsreserve wirksam werden.

Nach der TA-Sonderabfall soll die Geologische Barriere, um als letzte "Schadstoffbremse" wirksam werden zu können, folgende Eigenschaften besitzen:

Mächtigkeit ≥ 3 m, naturdicht, hohes Adsorptionsvermögen

Diese Forderung glaubt man in der Regel als erfüllt, wenn bei tonmineralhaltigem Untergrund Gebirgsdurchlässigkeiten von $k \leq 1 \cdot 10^{-8}$ m/s bei Lockergesteinen und $k \leq 1 \cdot 10^{-7}$ m/s bei Festgesteinen, insgesamt flächig verteilt, erreicht werden. Der Tonanteil soll 10 Gewichtsprozente überschreiten.

Für die technische Barriere wird in der Regel eine Mächtigkeit von mindestens 1.5 m und ein k_f -Wert von $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ m/s gefordert. Auf der mineralischen Abdichtung wird im Regelfall eine Kunststoffdichtungsbahn als zusätzliche Schadstoffsperrverlegt.

Damit ist die Kombinationsdichtung als Regeldichtung eingeführt und zwar als anorganisch-organische Verbunddichtung. Im Prinzip stellt diese Dichtung einen Kompromiß dar, bei dem Unabwägbarkeiten beider Systeme, seien sie nun begründet oder nicht, scheinbar berücksichtigt sind. Als wissenschaftlich belegbar lassen sich folgende Eigenschaften der Tone bzw. Tonminerale zusammenfassen:

- * Tonminerale sind gegenüber Deponiesickerwasser chemisch beständig. Chemische Angriffe auf das Kristallgitter sind auf Randbereiche beschränkt und von untergeordneter Bedeutung.
- * Die zwischen Tonmineralen und Sickerwasserbestandteilen ablaufenden Reaktionen sind vor allem auf Oberflächen-, Zwischenschicht- und Randbereiche der Silikatschichten beschränkt. Die Gesamtheit aller dieser Reaktionen ist eine endliche Größe, d. h. das Reaktionspotential ist beschränkt.
- * Das Schadstoff-Rückhaltepotential von Tondichtungen kann optimal nur dann genutzt werden, wenn eine möglichst dichte Lagerung der Silikateilchen erreicht wird. Anzustreben ist auch eine weitgehende Verhinderung von sekundären Quell- und Schrumpfmechanismen innerhalb der Dichtung, indem hochreaktive Tonminerale aus der Grenzfläche Sickerwasser - Minerale dichtung ferngehalten werden.

Das in der TA-Sonderabfall geforderte hohe Adsorptionsvermögen der Tone bzw. Tonminerale ist nur bedingt für die Deponiebasisabdichtung von Wert: es wird nicht berücksichtigt, daß das Adsorptionsvermögen zum einen eine zeitlich begrenzte Größe oder Eigenschaft ist, zum anderen Adsorbiertes unter bestimmten chemischen Milieubedingungen wieder abgegeben werden kann. Eine Deponiebasisabdichtung soll nicht nur zurückhalten, sondern vor allem dicht sein. Beide Aufgaben, ZURÜCKHALTEN und DICHTEN, lassen sich in einem einzigen Dichtungselement bzw. -system nicht ohne weiteres realisieren. Eine hohe Dichtungswirkung wird dann zu erreichen sein, wenn eine maximale oder optimale Packungsdichte mit geringstem Porenvolumen des Dichtungsmaterials vorliegt. Ist das Dichtungsmaterial außerdem noch gegenüber chemischen Angriffen oder chemisch bedingten Sekundäreffekten, wie zum Beispiel Schrumpfen und Quellen, Redoxreaktionen, Ionenaustauschmechanismen stabil, so wird auch eine optimale Dichtungswirkung nachweisbar sein. Dichtes, chemisch weitgehend inertes Material wird dann auch ein hohes Schadstoffrückhaltevermögen besitzen, ohne daß die speziellen Austauschigenschaften bestimmter Tonminerale extra hervorgehoben werden müssen.

In der von der TA-Sonderabfall geforderten Regeldichtung mit einer Mächtigkeit von ≥ 1.5 m lassen sich praktisch alle Tonqualitäten einbauen, u. z. ohne Rücksicht auf die speziellen kristallchemischen Eigenschaften. Es können hoch und niedrig geladene Tonminerale neben Wechsellagerungsmineralen vorkommen, vergesellschaftet mit nicht quellfähigen Zwischenschichtmineralen mit geringem Kationenaustauschvermögen.

3 WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN SICKERWASSERBESTANDTEILEN UND TONMINERALEN

Auf dem Gebiet der tonorganischen Chemie forschen derzeit vor allem Pharmazeuten, Lebensmittelchemiker, Geochemiker und Agrarchemiker. Die Beeinflussung des Durchlässigkeitsverhaltens von Tonschichten im Kontakt mit organischen Molekülen bzw. Flüssigkeiten wird von den Geotechnikern mittlerweile durchaus in ihrer Bedeutung erkannt. Auch die Wechselwirkungen mit anorganischen Systemen (Säuren, Basen, anorganische Vielstoffsysteme) war und ist Gegenstand langwieriger Forschungen.

Aus der Vielfalt der möglichen chemischen Wechselwirkungen zwischen Sickerwasserbestandteilen und Tonmineralen müssen hier vor allem jene Reaktionen interessieren, die im Untergrund eines Müllkörpers aufgrund der spezifischen Milieuverhältnisse zu erwarten sind.

Reaktionen unter dem Einfluß von Mikrobakterien

Tone sind nicht steril, weder natürliche noch solche, die als Barriere unter einem Müllkörper eingebaut sind. Es sind eine ganze Reihe eisenreduzierender wie auch eisenoxidierender Mikroben bekannt. Unter aeroben Bedingungen liefert die Oxidation von Fe^{2+} Energie, von der chemo-anthropen Bakterien leben. Der bekannteste Vertreter ist wohl der Thiobacillus Ferrooxidans, der seit einiger Zeit beim Kupferleaching eingesetzt wird.

Auf der anderen Seite reduzieren anaerobe und fakultativ anaerobe Mikroorganismen Fe^{3+} , weil sie entweder Eisen im Stoffwechsel benötigen oder ein Oxidationsmittel zur Atmung brauchen. Auch die mikrobielle Reduktion von strukturellem Eisen in Montmorilloniten wurde schon beobachtet. Daneben produzieren noch eine Reihe von Mikroben Komplexierungsreagenzien und organische Säuren, die geeignet sind, die Mobilität des Eisens zu verändern.

Reaktionen unter Einfluß eines reduzierenden Milieus

Grundsätzlich kann festgestellt werden, daß Sauerstoffausschluß (= anaerobes Milieu) zu einer Verschiebung des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses führt. Besonders einleuchtend dürfte dieses Verhalten unterhalb von Kunststoffdichtungsbahnen sein. Zwei Konsequenzen sind daraus ableitbar:

- durch die höhere Mobilität von Fe^{2+} kommt es im reduzierenden Milieu zur Auflösung akzessorisch vorhandener Eisenhydroxide bzw. -oxidhydroxide. Dadurch werden Bindemittel, die zementierend wirken, aufgelöst und Tonag-

gregate zerfallen folglich in ihre Primärteilchen. Es kann zu einer gravitativen Stoffwanderung der Tonteilchen kommen (Mikro-Suffosion).

- durch Reduktion von strukturell gebundenem Eisen der Tonminerale kommt es in den Tonmineralen zu Ladungsverschiebungen, vor allem innerhalb der Oktaeder- und Tetraederschichten. Dadurch wird nicht nur das Quellverhalten beeinflusst, es kommt auch zu Änderungen im Schadstoff-Rückhaltevermögen, die Tonmineraloberfläche wird aktiviert.

Gleichgültig ob ein Tonmineral im aktivierten oder natürlichen Zustand sich befindet, können je nach Strukturtyp eine Reihe gut erforschter Reaktionstypen unterschieden werden, die je nach Aktivierungszustand mehr oder weniger schnell ablaufen:

A Reaktionen von Zweischicht-Tonmineralen

A.1 Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe, der Kaolinit, hat ein Kationenaustauschvermögen von etwa 1-10 mval/100 g. Es liegt deutlich unter dem der Smektite, da keine Zwischenschichtkationen vorhanden sind. Dagegen können die an den Basisflächen der Kaolinite liegenden OH⁻-Gruppen gegen andere Anionen ausgetauscht werden.

A.2 Tonorganische Verbindungen

Es sind mehrere hundert Synthesen von Kaolinit mit organischen Gastmolekülen bekannt. Gute Wasserstoff-Brückenbildner wie z.B. Harnstoff, Hydrazin oder Formamid dringen in die neutralen Zwischenschichten ein und bilden stabile Verbindungen.

Moleküle mit hohem Dipolmoment, wie z.B. das DMSO-Molekül oder Pyridin-N-oxid bilden ebenfalls Tonderivate

Alkalisalze niederer Fettsäuren, z.B. Cs-, K-, Rb- und NH₄-Azetate, können sehr leicht in Kaolinite eingelagert werden.

B Reaktionen von Dreischicht-Tonmineralen

B.1 Mit zunehmender Schichtladung der Dreischicht-Tonminerale nimmt auch das potentielle Kationenaustauschvermögen zu:

z.B. Schichtladung	0.3 (Montmorillonit)	→	80-85	mval/100 g
	0.7 (Vermikulit)	→	180	mval/100 g
	1.0 (Glimmer)	→	260	mval/100 g

Die Austauschreaktionen sind pH-abhängig, das Austauschverhalten in Vielstoffsystemen sehr komplex. Auch Anionenaustauschplätze an den Kristallrändern (vor allem an Al³⁺ gebundene OH⁻-Gruppen) sind vorhanden. Der Anionenaustausch ist pH-abhängig. Tatsächlich besitzen aber die Glimmer aufgrund der festen Bindung des Kaliums in den Zwischenschichten nur ein sehr geringes effektives Kationenaustauschvermögen.

B.2 Tonorganische Verbindungen

B.2.1 Reaktionen in den Zwischenschichten

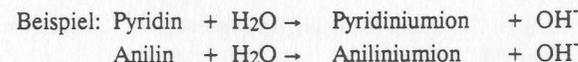
- Direkte Reaktionen der organischen Moleküle mit den Zwischenschichtkationen

Beispiel: Alkohole
Glycol
Aromaten

- Reaktionen der organischen Moleküle mit den Zwischenschichtkationen über Wassermolekül-Bindungen

Beispiel: aliphatische Amine
aromatische Amine

- Reaktionen von organischen Basen infolge einer Protonierung als Kationenaustausch



- Reaktionen infolge eines Elektronenüberganges zwischen organischem Molekül (Radikal) und Fe³⁺-Ionen der Silikatschicht

- Reaktionen mit organischen Kationen

Kleine und langkettige Neutralkmoleküle oder Kationen werden z.T. irreversibel in den Zwischenschichten gebunden. Die Reaktionen zwischen Dreischichttonmineralen, vor allem Montmorillonit, mit Alkylammoniumionen sind bestens erforscht.

- Reaktionen von organischen Neutralkmolekülen mit Tonderivaten
Alkylammonium-Montmorillonite können zusätzlich organische Moleküle binden, z.B. Alkanole, Amine, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Dioxan, Fette.

- Tonminerale sind in der Lage, Proteine besonders fest zu fixieren, da zahllose Haftstellen am Proteinmolekül zur Verfügung stehen. Auch negativ geladene Huminstoffe werden gebunden.

C Oberflächenreaktionen

- C.1 Die Belegung der äußeren Oberfläche von Tonmineralen mit kationischen Tensiden ist in der Verfahrenstechnik von Bedeutung (Hydrophobierung).
- C.2 Organochlorsilane bilden mit Tonmineraloberflächen extrem beständige Bindungen aus, die zu Polymerisations- und Kondensationsreaktionen führen.
- C.3 Äußere Tonmineraloberflächen besitzen katalytische Eigenschaften, die zu Dimerisierungen, Polymerisationen, Polykondensationen und Alkylierungen führen können.

Um eine chemische Beanspruchung mineralischer Abdichtungsmaterialien, das sind in der Regel Tonminerale, die in dem Dichtungsmaterial als Porenfüller oder aber auch als echte Naturtonmassen zugesetzt werden, beurteilen zu können, ist die Kenntnis wichtiger Bestandteile von Deponiesickerwässern notwendig (siehe GDA-Empfehlung E3-4 im folgenden Absatz).

4 TONMINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN IN DER GEOTECHNIK DER DEPONIE UND ALTLASTEN

Im Jahre 1985 wurde von der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau e. V. (DGEG) ein Arbeitskreis "Geotechnik der Deponien und Altlasten" gegründet (Arbeitskreis 11), in dem Fachleute aus der Bauindustrie, von Ingenieurbüros, von Behörden und von Hochschulinstututen bestrebt sind, die Umsetzung wissenschaftlicher Erfahrungen auf dem Gebiet des realisierbaren Umweltschutzes im Rahmen von Empfehlungen zu bewerkstelligen. Seit der Installierung des Arbeitskreises 11 der DGEG wurden in den Septemberheften der Jahrgänge 1987 - 1990 der Zeitschrift Bautechnik Empfehlungen veröffentlicht.

Ein Sammelwerk, in dem alle bislang erschienen Beiträge erfaßt sind, wurde vom Verlag für Architektur und technische Wissenschaften Ernst & Sohn, Berlin im Jahre 1990 gedruckt: Empfehlungen des Arbeitskreises "Geotechnik der Deponien

und Altlasten" GDA, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau e. V.

Einige wichtige, den Tonmineralogen bzw. Tonchemiker betreffende Textauszüge aus diesem Werk werden im Anhang vorgestellt. Die in den Texten zitierten Literaturstellen sind dem Originalwerk zu entnehmen.

Literatur

Brandl, H. (1989): Der Einfluß von Deponie-Sickerwässern auf bindigen Böden bzw. mineralische Dichtschichten. In: Geotechnik 12, S. 190 - 201.

Empfehlungen des Arbeitskreises "Geotechnik der Deponien und Altlasten" GDA. Ernst & Sohn Verlag, Berlin 1990.

Kohler, E. E. (1989): Mineralische Zusatzstoffe für qualitativ hochwertige Deponieabdichtungen. In: Veröffentl. Grundbauinstitut d. Landesgewerbeanstalt Bayern, Heft 54, S. 67 - 72.

Lagaly, G. (1987): Clay-organic interactions: problems and recent results. Proc. Intern. Clay Conference, Denver, 1985. Bloomington, Indiana, S. 343 - 351.