

Zur Adsorption von Arsen an Tonminerale, Fe-Hydroxid-Schlämme, natürliche Sande und Tone

R. Jordan¹⁾ u.H.M. Köster²⁾

¹⁾ Ing. Büro für Hydrogeologie Ulrich Hafen

²⁾ Lehrstuhl f. Angewandte Mineralogie und Geochemie der TU München

ZUSAMMENFASSUNG

Das Bindungsverhalten von Arsen wurde an reinem Kaolinit und Bentonit, an Fe-Hydroxid-Schlamm und an Sanden und Tonen aus der OSM untersucht. Beide Tonminerale adsorbieren das Arsen unspezifisch im sauren Bereich. Dabei wird wesentlich mehr Arsen an den Bentonit gebunden als an Kaolinit. Im neutralen und basischen pH-Bereich sind beide Tonminerale nicht in der Lage Arsen zu retardieren. Der Bentonit zeigt sogar das Phänomen der negativen Adsorption.

Für das Transportverhalten von Arsen in Sedimenten sind neben stabilen Arsen-Mineralbindungen vor allem der Gehalt an leicht reduzierbaren Fe-, an amorphen Al-Verbindungen und damit verbunden vor allem die pH und eH-Bedingungen ausschlaggebend.

EINFÜHRUNG

Technischer Fortschritt, empfindlichere Nachweismethoden und bessere medizinische Kenntnisse haben aus dem seltenen "Schwiegermuttergift" bzw. "Heilmittel" Arsen einen häufig auftretenden Schadstoff werden lassen. Die intensive Nutzung in Industrie und Landwirtschaft führten zu erheblichen anthropogenen Belastungen der Böden, Sedimente und des Grundwassers.

Tonminerale, Eisenoxid- bzw. -Hydroxidverbindungen und "amorphe" Silicium- und Aluminiumverbindungen werden in der Literatur für das Transportverhalten von Arsen in der Umwelt als wichtigste Phasen betrachtet. In vorliegender Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von Arsen an praktisch reinen Tonmineralen Kaolinit und Montmorillonit untersucht. Ferner konnte an belasteten Eisenschlämmen der Uran-Aufbereitungsanlage Drosen/Thüringen und Sanden und Tonen der Oberen Süßwassermolasse (Tertiär)/Bayern das Desorptionsverhalten des Elementes untersucht werden.

Die chemischen Reaktionen des Halbmetalles Arsen ähneln den beiden Homologen im PSE Phosphor und Antimon.

UMWELTRELEVANZ

Hauptanwendungsgebiete sind Holzschutzmittel, Baumwollernte-Hilfsstoffe, Insektizide, Herbizide, Detergentien, Glasherstellung, Stahlveredlung, und in immer stärkerem Maße die Halbleiterindustrie.

Kontaminationen durch Arsenverbindungen traten vor Einführung von Industriefiltern vor allem in der Erz-Verhüttung auf. Schätzungen für die staubförmige Arsenimmissionen aus der Verüttung, Kraftwerken, Industriefeuerungen, Kokserzeugern und Müllverbrennungsanlagen betragen ca. 70 t/a. Andere Quellen gehen von 65 t/a an Kontaminationen allein durch die Glasindustrie aus.

Als militärische Altlast sind Kontaminationen durch ehemalige Lager von Kampfstoffen wie Blaukreuz möglich.

GRENZ- UND RICHTWERTE

Grenz- und Richtwerte für Arsen wurden für Böden und Trinkwasser festgesetzt. Die sog. Hollandliste sieht bei Böden bzw. Grundwasser ab 30 mg/kg bzw. 20 µg/l einen Prüfwert für genauere Untersuchungen und ab 50 mg/kg bzw. 100 µg/l einen Prüfwert für Sanierungsstudien vor. Der Grenzwert für Arsen im Trinkwasser wird ab 1.1.96 10 µg/l betragen.

ERGEBNISSE

Kaolinit und Montmorillonit

Für die Adsorptionsversuche wurde Kaolin der Fa. E. Kick, Schnaittenbach und Bentonit der Fa. Südchemie AG, Moosburg verwendet. Es handelt sich um sehr reinen Kaolinit, der in nur sehr gering mit Muskowit und Quarz verunreinigt ist. Der Bentonit besteht zu ca. 90 % aus Montmorillonit. Zusätzlich treten Quarz, Chlorit-Montmorillonit-Verwachsungen und sehr geringe Anteile Feldspat auf. Zur weiteren Charakterisierung der beiden Tonminerale wurden deren Korngrößenverteilung und physikalisch-chemische Kenngrößen bestimmt.

Ca. 50 % des Kaolins haben einen Korndurchmesser von < 2 µm. Ca. 35 % haben einen Korndurchmesser zwischen 2 und 6,3 µm und zu ca. 10 % besteht das Material aus Körnern, deren Durchmesser zwischen 6,3 und 20 µm liegen.

Der Bentonit besteht zu ca. 85 % aus Partikeln < 2 µm (Montmorillonit). Ca. 10 % finden sich in der Korngrößenklasse 20 - 63 µm.

Tab 1: Physikalisch-chemische Kenndaten der verwendeten Tonproben

	Kaolin	Bentonit
KAV	2 mval/100 g	82 mval/100 g
äußere Oberfläche	19 m ² /g	100 m ² /g
Gesamtoberfläche	19 m ² /g	952 m ² /g

Tab. 2: Amorphe und oxidische Beimengungen der verwendeten Tonminerale (Gew-%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃
Kaolin	0,06	0,04	0,07	0,28
Bentonit	1,43	0,12	0,36	0,16

Adsorptionsverhalten

Beide Tonminerale adsorbieren Arsen bei den gegebenen Versuchsbedingungen unspezifisch nur im sauren pH-Bereich.

Dabei wird wesentlich mehr Arsen an Montmorillonit gebunden als an Kaolinit. Der für die gegebenen Versuchsbedingungen maximale Adsorptionswert errechnet sich für Arsen zu 8 mmol As/100 g für Montmorillonit bzw. 2 mmol As/100 g für Kaolinit bei pH 4,5.

Ein Teil des Arsens, wird dabei durch, in geringem Maße enthaltene lösliche Eisenhydroxide bzw. Aluminiumverbindungen, festgelegt.

Nur bei Montmorillonit spielt die Wertigkeit des Arsens eine Rolle. 5-wertiges Arsen ergab höhere Adsorptionsergebnisse als 3-wertiges.

Weder der Kaolinit noch der Montmorillonit sind in der Lage im neutralen bzw. basischen Milieu Arsen zu retardieren. Der montmorillonithaltige Bentonit zeigt bei basischen pH-Werten sogar das Phänomen der negativen Adsorption. Diese wird verursacht durch Anionenabstoßung, die in der hohen negativen Ladung dieses Tonminerals begründet liegt. Die negativen Arsenationen halten sich dabei vermehrt in der umgebenden Lösung auf.

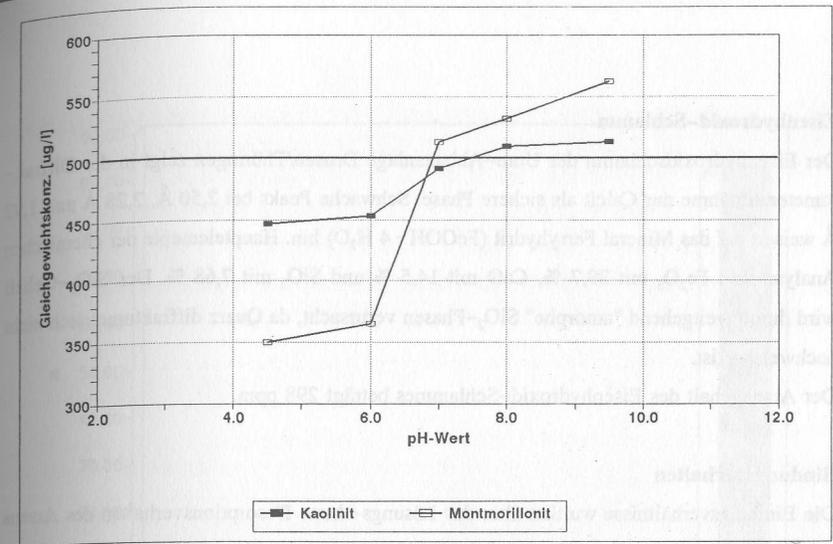


Abb 1: Abhängigkeit der Arsenadsorption vom pH-Wert. Die Abnahme der Gleichgewichtskonzentration zeigt die Adsorption im sauren Bereich. Die eingezogene Linie gibt die Ausgangskonzentration wieder. Bei Montmorillonit ist deutlich die Aufkonzentration der Lösung im basischen Milieu zu erkennen.

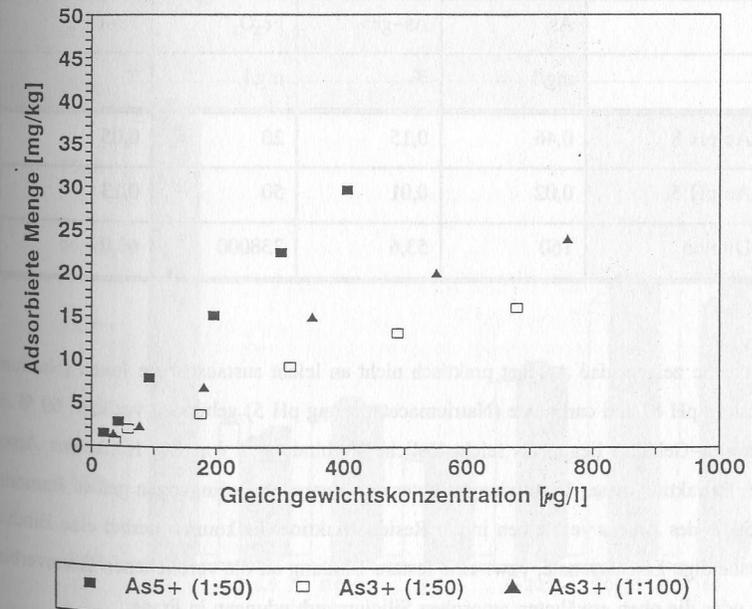


Abb. 2: Abhängigkeit der Adsorption von der Ausgangskonzentration der Lösung bei Montmorillonit.

Eisenhydroxid-Schlamm

Der Eisenhydroxidschlamm der Uran-Abbauanlage Drosen/Thüringen zeigt in der Diffraktometeraufnahme nur Calcit als sichere Phase. Schwache Peaks bei 2,50 Å, 2,28 Å und 1,92 Å weisen auf das Mineral Ferryhydrit ($\text{FeOOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) hin. Hauptelemente der chemischen Analyse sind Fe_2O_3 mit 39,7 %, CaO mit 14,5 % und SiO_2 mit 7,68 %. Der SiO_2 -Gehalt wird durch weitgehend "amorphe" SiO_2 -Phasen verursacht, da Quarz diffraktometrisch nicht nachweisbar ist.

Der Arsengehalt des Eisenhydroxid-Schlammes beträgt 298 ppm.

Bindungsverhalten

Die Bindungsverhältnisse wurden über das Lösungs- bzw. Desorptionsverhalten des Arsens bei einer sequentiellen Extraktion untersucht.

Tab 3: *Sequentielle Extraktion des Eisenhydroxid-Schlammes der Aufbereitungsanlage Drosen/Thüringen (Gesamtgehalt As: 298 ppm; Gesamtgehalt Fe_2O_3 39,7 %)*

	As	As-ges	Fe_2O_3	Fe-Ges.
	mg/l	%	mg/l	%
Na-Ac pH 8	0,46	0,15	20	0,05
Na-Ac pH 5	0,02	0,01	50	0,13
Na-Dithion.	160	53,6	238000	60,0

Die Versuche zeigen, daß Arsenat praktisch nicht an leicht austauschbare Ionen (Natriumacetatlösung pH 8) und carbonate (Natriumacetatlösung pH 5) gebunden vorliegt. 60 % des Gesamteisen-Gehaltes liegen als leicht lösliche Verbindungen vor. Die Hälfte des Arsens wird bei Extraktion dieser Verbindungen unter reduzierenden Bedingungen gelöst. Immerhin knapp 50 % des Arsens verbleiben in der Residualfraktion. Es kommt hierbei eine Bindung als selbständige Eisenarsenate, bzw. eine festere Bindung an die verbliebenen Eisenverbindungen oder die oben erwähnten amorphen Siliciumverbindungen in Frage.

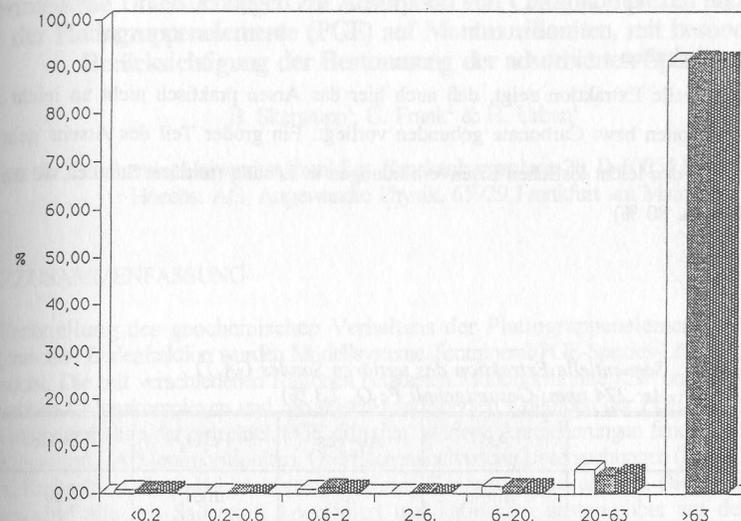


Abb. 3: *Kornverteilungskurve und Mineralbestand des tertiären Sandes (GA 11) aus der OSM*

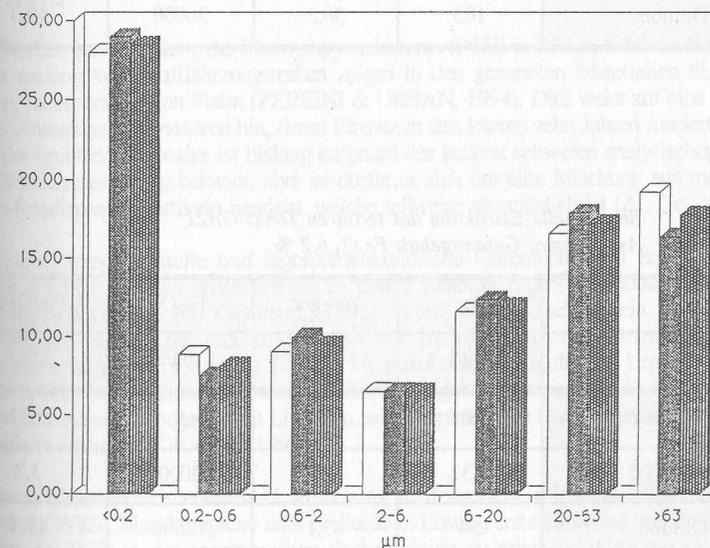


Abb. 4: *Korngrößenverteilung und Mineralbestand des sandigen Tons (GA 21) aus der OSM*

Bindungsverhalten

Die sequentielle Extraktion zeigt, daß auch hier das Arsen praktisch nicht an leicht austauschbare Ionen bzw. Carbonate gebunden vorliegt. Ein großer Teil des Arsens geht zusammen mit den leicht löslichen Eisenverbindungen in Lösung (tertiärer Sand ca. 40 %; tertiärer Ton ca. 80 %)

Tab 6: *Sequentielle Extraktion des tertiären Sandes GA 11*
As: 274 ppm; Gesamtgehalt Fe_2O_3 7,3 %

	As	As-ges	Fe_2O_3	Fe-Ges.
	mg/l	%	mg/l	%
Na-Ac pH 8	0,1	0,04	9	0,01
Na-Ac pH 5	1,2	0,4	11400	15,6
Na-Dithion.	105	38,3	36000	49,3

Tab 7: *Sequentielle Extraktion des tertiären Tones GA21*
As: 65 ppm; Gesamtgehalt Fe_2O_3 6,2 %

	As	As-ges	Fe_2O_3	Fe-Ges.
	mg/l	%	mg/l	%
Na-Ac pH 8	0,04	0,06	9	0,02
Na-Ac pH 5	0,32	0,5	2000	3,2
Na-Dithion.	54	83,1	12000	19,4

Experimentelle Untersuchungen zur Adsorption von Chlorokomplexen und Kolloiden der Platingruppen-elemente (PGE) auf Montmorilloniten, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung der adsorbierten Spezies

B. Skerstupp¹, G. Frank² & H. Urban¹

¹ Institut für Geochemie, Universität Frankfurt, Senckenberganlage 28, D-60054 Frankfurt am Main
² Hoechst AG, Angewandte Physik, 65929 Frankfurt am Main

KURZZUSAMMENFASSUNG

Zur Feststellung des geochemischen Verhaltens der Platingruppen-elemente (PGE) in der anorganischen Bodenfraktion wurden Modellsysteme Tonmineral/PGE-Spezies-Lösung experimentell untersucht. Die mit verschiedenen Kationen beladenen Montmorillonite KSF und K10 wurden mit anionischen Chlorokomplexen und metallisch-feindispersen Kolloiden der PGE ausgetauscht. Das Adsorptionsverhalten der einzelnen PGE differiert: stärkste Anreicherungen fanden sich für Pt und Rh auf Na- und HA-Montmorilloniten. Oberflächenanalytische Untersuchungen (ESCA) konnten Pt, Pd und Ru nachweisen, wobei letzteres die höchsten Konzentrationen aufwies. Die gefundenen PGE-Spezies sind alle mit Sauerstoff koordiniert und kationisch austauschbar auf den Schichten adsorbiert, was auf eine Hydrolyse hinweist. Neben dem Ligandenaustausch wurden für Pt und Ru auch Redoxreaktionen beobachtet.

EINLEITUNG

Neuere Studien zur Verteilung der Platingruppen-elemente (PGE) in Böden, Stäuben, Schlämmen und Wässern entlang von Kraftfahrzeugstraßen zeigen in den genannten Materialien deren deutliche Zunahme, insbesondere von Platin (ZEREINI & URBAN, 1994). Dies weist auf eine Emission der PGE aus Autoabgaskatalysatoren hin, deren Einsatz in den letzten zehn Jahren forciert wurde. Über die Art der emittierten Spezies ist bislang aufgrund des äußerst schweren analytischen Nachweises im ppt-Bereich nur wenig bekannt, aber es dürfte es sich um eine Mischung aus metallisch- und oxidisch-feindispersen Partikeln handeln, welche teilweise säurelöslich ist (ALT et al., 1993).

Theoretische, experimentelle und lagerstättenkundliche Untersuchungen zum geochemischen Verhalten der PGE konnten den Nachweis für deren, wenn auch geringe, Mobilität in unterschiedlichen Milieus erbringen (WOOD et al., 1992). Grundsätzlich erscheint ein signifikanter PGE-Transport mit einer Löslichkeit > 1 ppb nur in komplexierter Form möglich. Unter Oberflächenbedingungen sollten in Lösung Hydroxokomplexe auftreten, begleitet von Chlorokomplexen, die vermutlich in stark saurer, oxidierter Umgebung dominieren. Diskutiert werden auch mögliche Komplexe mit organischen Liganden, wie beispielsweise Huminsäuren, oder ein Transport in kolloidaler Form (COOK et al., 1992).

Im Rahmen dieser experimentellen Untersuchung wird versucht, mittels einfacher Modellsysteme Tonmineral / PGE-Chlorokomplexe und -Kolloide in Lösung erste Hinweise auf das geochemische Verhalten der PGE in der anorganischen Bodenfraktion zu erhalten. Von besonderem Interesse erscheint die Interaktion mit Montmorillonit, dessen hohe Adsorptionsfähigkeit eine Möglichkeit zur Anreicherung darstellt. Neben der Quantität sollte auch die Spezies der adsorbierten PGE auf der Oberfläche festgestellt werden, um Aussagen zur weiteren geochemischen Mobilität zu gewinnen. Analytische Limits erlaubten nur die Betrachtung von PGE-Lösungen im ppm-Bereich.