

**Forschungs- und Entwicklungszentrum Sondermüll  
Abteilung Deponieverhalten  
Schwabach**

## **"Stoffbilanz und Deponieverhalten am Beispiel der Sonderabfalldéponie Raindorf" Kurzfassung des Endberichts**

**Dr. Beate Gade  
Dr. Hermann Westermann  
Dr. Adi Heindl**

Gefördert durch:

Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen

Sonderabfall-Entsorgung Franken GmbH (SEF), vormals Zweckverband  
Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken (ZVSMM)

Gesellschaft zur Entsorgung von Sondermüll in Bayern mbH (GSB)

Umweltministerium Baden-Württemberg

Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit

Hessische Industriemüll GmbH (HIM)

Sonderabfall Entsorgung Saar GmbH (SES)

**Februar 1998**

# Zusammenfassung

## 1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Deponien nehmen im Vergleich mit anderen Abfallentsorgungsanlagen eine Sonderstellung ein, die aus dem endgültigen Charakter der Deponierung folgt. Dem hieraus resultierenden Langzeitaspekt tragen die einschlägigen Rechtsvorschriften, in erster Linie die TA Abfall für Sonderabfalldeponien und die TA Siedlungsabfall für Siedlungsabfalldeponien der Klassen I und II, Rechnung. Die entscheidende Bedeutung kommt dabei den Eigenschaften und dem Schadstoffgehalt des Abfallkörpers zu, weil für lange Zeiträume nicht von einem uneingeschränkten Funktionieren der Basis- und Oberflächenabdichtung ausgegangen werden kann.

Um Aussagen zum Langzeitverhalten einer nach TA Abfall betriebenen Sonderabfalldeponie treffen zu können, sind die chemischen und physikalischen Vorgänge in einer TA Abfall-Regeldeponie möglichst umfassend zu beschreiben. Daraus ist das Gefährdungspotential dieser Deponien zu ermitteln.

Im Rahmen des Forschungsprojektes "Stoffbilanz und Deponieverhalten am Beispiel der Sonderabfalldeponie Raindorf" wurde dazu ein Ansatz zur Ermittlung des Langzeitverhaltens von Sonderabfalldeponien erarbeitet, der u.a. die Vor- und Nachteile eines offenen Sonderabfalleinbaus mit Niederschlagszutritt gegenüber dem Einbau in einer Halle darstellt.

Mit Hilfe umfangreicher Stoff- und Mengendaten wurden chemische Gleichgewichtsberechnungen für das System "Abfallkörper" durchgeführt, um die Langzeitentwicklung des Abfallkörpers aus chemischer Sicht beschreiben zu können. Zur Charakterisierung der Festphasen wurden als weiterer wichtiger Teil des Forschungsvorhabens mineralogische Untersuchungen an Bohrkernen aus den Forschungskassetten vorgenommen. Die im Rahmen dieses Konzeptes gewonnenen Ergebnisse wurden mit Eluatanalysen verknüpft, um die Anwendbarkeit von Elutionstests für die Abschätzung der Mobilisierbarkeit von Schadstoffen beurteilen zu können.

## 2 Einrichtungen in den Forschungskassetten

Die Sonderabfalldeponie Raindorf wurde vom Zweckverband Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken 1985 in Betrieb genommen. Sie verfügt über eine Deponiefläche von 7,4 ha. Im zweiten Bauabschnitt mit einer Kombinationsbasisabdichtung nach TA Abfall wurde das Forschungsprojekt durchgeführt. Dieser Bauabschnitt ist in Kassetten von 30 m Breite untergliedert, die, je nach dem Umriß der Anlage, zwischen 100 m und 150 m Länge erreichen (Abb. 1).

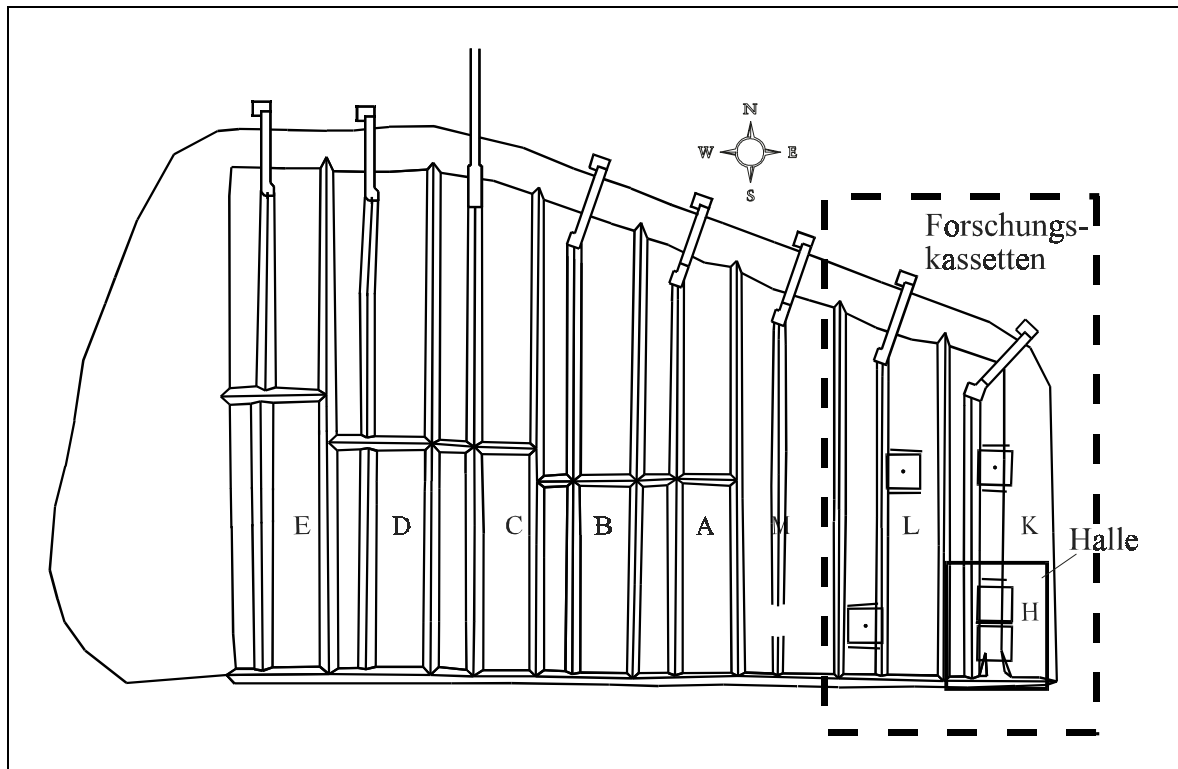


Abb. 1: Lageplan der Sonderabfalldeponie Raindorf

Das Sickerwasser verläßt im freien Gefälle die Deponie. Die Sickerrohre bestehen aus geschlitzten PE-HD DN 300 Rohren, die von einer zweistufigen Entwässerungsschicht aus 20 cm Kies der Körnung 8/16 mm und 20 cm Kraftwerksgranulat überdeckt sind. Eine Besonderheit der Raindorfer Deponie stellt die Anlage von begehbaren Schrägstollen in jeder Kassette des Bauabschnitts II dar, die bis auf die Deponiebasis reichen. In diesen Schrägstollen treten die Sickerwasser- und Oberflächenwassersammelleitungen aus dem Deponiekörper aus und münden in einen Sammler.

Für die Durchführung des Forschungsvorhabens standen die beiden östlichen Kassetten (K und L) mit einer Gesamtfläche von rd. 6.600 m<sup>2</sup> zur Verfügung, wovon 1.600 m<sup>2</sup> auf eine Halle entfallen. Insgesamt wurden in die Forschungskassetten 44.000 t Abfälle eingelagert.

Um das Verhalten von Sonderabfällen auch unter völligem Regenwasserausschluß beobachten zu können, wurde eine 42,5 m lange und 40 m breite Halle aus Stahlträgern und zweischaligen Trapezblechen mit zwischenliegender Wärmedämmung errichtet. Die Ausführung mit einer Wärmedämmung erfolgte, um höhere Temperaturen im Halleninneren zu vermeiden. An fünf Stellen auf der Deponiebasis wurden quadratische PE-HD-Sickerwasserauffangwannen mit einer Seitenlänge von 10 m eingerichtet, um auch das in Teilabschnitten anfallende Sickerwasser getrennt beproben zu können. Zur Gasprobenahme an unterschiedlichen Stellen in den Forschungskassetten als auch auf unterschiedlichen Niveaus im Deponiekörper wurden hier geschlitzte PE-HD-Rohre während des Abfalleinbaus bis an die Oberkante des Deponiekörpers geführt.

Die Sickerwassermengen wurden in den Schrägstollen K und L gemessen. Kleinere Sickerwassermengen bis zu 0,5 l/s, wie es dem Normalbetrieb entspricht, wurden mittels Kippzähler erfaßt, größere Mengen über ein Echolot. Die anfallenden Meßdaten werden von einer angeschlossenen Prozeßdatenkontrolleinheit kontinuierlich erfaßt, abgespeichert und automatisch in benutzerdefinierte Kontrolldisplays eingetragen. Die Übertragung der Niederschlagseinträge aus den Wetterdaten der in Raindorf im Rahmen der Kontrollüberwachung betriebenen Wetterstation in die zentrale Datenerfassung ließ eine

Verknüpfung von Sickerwasser- und Niederschlagsdaten zu. In den Schrägstollen der Kassetten K und L wurden neben den Mengenmeßeinrichtungen auch automatische Probenahmeverrichtungen für das Sickerwasser installiert, die zeit-, mengen- und ereignisabhängig programmiert werden können.

Die Erfassung des in der Halle produzierten Sickerwassers erfolgte demgegenüber über einen Pumpensumpf, aus dem mit einer Faßpumpe das Sickerwasser in zwei PE-Fässer mit je 100 Liter Fassungsvermögen gefördert wurde.

Da erhöhte Temperaturen häufig den Ablauf biologischer Abbauprozesse oder exothermer Reaktionen anzeigen, wurde Anfang Juni 1992 ein Meßsystem zur kontinuierlichen Messung der Deponiekörper-Temperatur in den Kassetten K und L in Betrieb genommen. Der Einbau der Sensoren erfolgte zum einen in den Sickerwasser-Auffangwannen K1 - 4 und L2 in unterschiedlichen Tiefen im Abfallkörper, zum anderen im Sickerwasserablauf der Kassetten K und L sowie in der Halle.

### **3 Sickerwassermengen- und Temperaturentwicklung**

#### **3.1 Sickerwassermengenentwicklung**

Die Erfassung der Sickerwassermengen wurde in der Kassette K mit Beginn der Abfalleinlagerungen in der 10. KW 1992 aufgenommen. Die Speicherung der ermittelten Sickerwassermengen der beiden offenen Kassetten K und L erfolgte in Form von Wochensummen. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse auf die Halbjahres-Summen zurückgegriffen.

Der halbjährliche Sickerwasserabfluß der offenen Forschungskassetten bewegte sich zwischen 524 und 1.340 m<sup>3</sup> und wies ein Mittel von 1.000 m<sup>3</sup> auf. Die für die gleichen Zeiträume erhaltenen Niederschlagsmengen beliefen sich auf Werte zwischen 924 und 2.330 m<sup>3</sup>, das Mittel lag bei 1.710 m<sup>3</sup>. Unter Berücksichtigung der offenen Kassettenfläche von 6.600 m<sup>2</sup> in den Monaten März bis November 1992 sowie von 5.000 m<sup>2</sup> ab Dezember 1992 (Bau der Teilüberdachung mit 1.600 m<sup>2</sup> Fläche) lassen sich hieraus flächenbezogene Sickerwassermengen von 125 bis 268 l/m<sup>2</sup> (Mittel: 196 l/m<sup>2</sup>) bzw. Niederschlagseinträge von 195 bis 446 l/m<sup>2</sup> (Mittel: 331 l/m<sup>2</sup>) errechnen. Die stark unterschiedlichen Sickerwasser/Niederschlags-Verhältnisse des 2. Halbjahrs 1993 und des 1. Halbjahrs 1994 sind vorwiegend darauf zurückzuführen, daß gegen Ende des Jahres 1993 ein Starkregenereignis auftrat. Die Niederschlagsmenge wurde noch in der zweiten Jahreshälfte 1993 registriert, während die entsprechende Sickerwassermenge aufgrund deponietechnisch bedingter Rückhaltemaßnahmen erst zu Beginn des nächsten Jahres abfließen konnte.

Abb. 2 gibt die Entwicklung von Niederschlagsmenge und Sickerwasserproduktion in den offenen Forschungskassetten wieder. Dabei ist zum einen darauf hinzuweisen, daß bei den im Vergleich zu anderen Deponien kleinen Forschungskassetten sowohl die kleinräumige Geometrie als auch die geringe Mächtigkeit des Abfallkörpers einen deutlichen Einfluß auf das Verhältnis Niederschlagsmenge/Sickerwasserproduktion gehabt haben. Auch das lange Offenhalten für Regenwasserzutritt und betriebliche Maßnahmen beeinflussten das Verhältnis. Seit 1996 beträgt die Sickerwassermenge ungefähr ein Drittel des Niederschlags. Damit haben sich Verhältnisse eingestellt, die denen anderer Deponien entsprechen.

Im Gegensatz dazu ergibt sich für die Sickerwasserproduktion in der Halle ein regelmäßiger Abfall der produzierten Sickerwassermenge, der nur durch den ursprünglichen Wassergehalt der hier deponierten Abfälle und ihr Wasserrückhaltevermögen bestimmt ist (Abb. 3).

### 3.2 Temperaturentwicklung

Die Darstellung der Schwankungsbreiten der im Beobachtungszeitraum von 11/92 bis 12/95 registrierten monatlichen Temperaturen (Abb. 4) läßt erkennen, daß sich die Temperaturen des Sickerwassers in den Sickerrohren der offenen Kassetten zwischen 11 und 20 °C (Kassette K) bzw. 13 und 24 °C (Kassette L) bewegen, während sich in den Abfällen in der Halle wegen fehlender Überdeckung ein durch die Wärmedämmung leicht abgeschwächter Jahresgang verfolgen läßt.

Im Abfallkörper wurden einige Monate nach Ablagerung an zwei Stellen temporär Temperaturen bis 40 °C beobachtet. Bei den Abfällen handelte es sich zum einen um Ofenausbruch aus metallurgischen Prozessen, zum anderen um Schlacken aus der Sonderabfallverbrennung. Bei beiden Abfallarten sind exotherme Hydratations- und Aushärtereaktionen für den moderaten Temperaturanstieg verantwortlich zu machen. Das Ausmaß der Wärmeentwicklung war jedoch begrenzt und klang mit fortschreitendem Niederschlagseintritt langsam ab (Abb. 5).

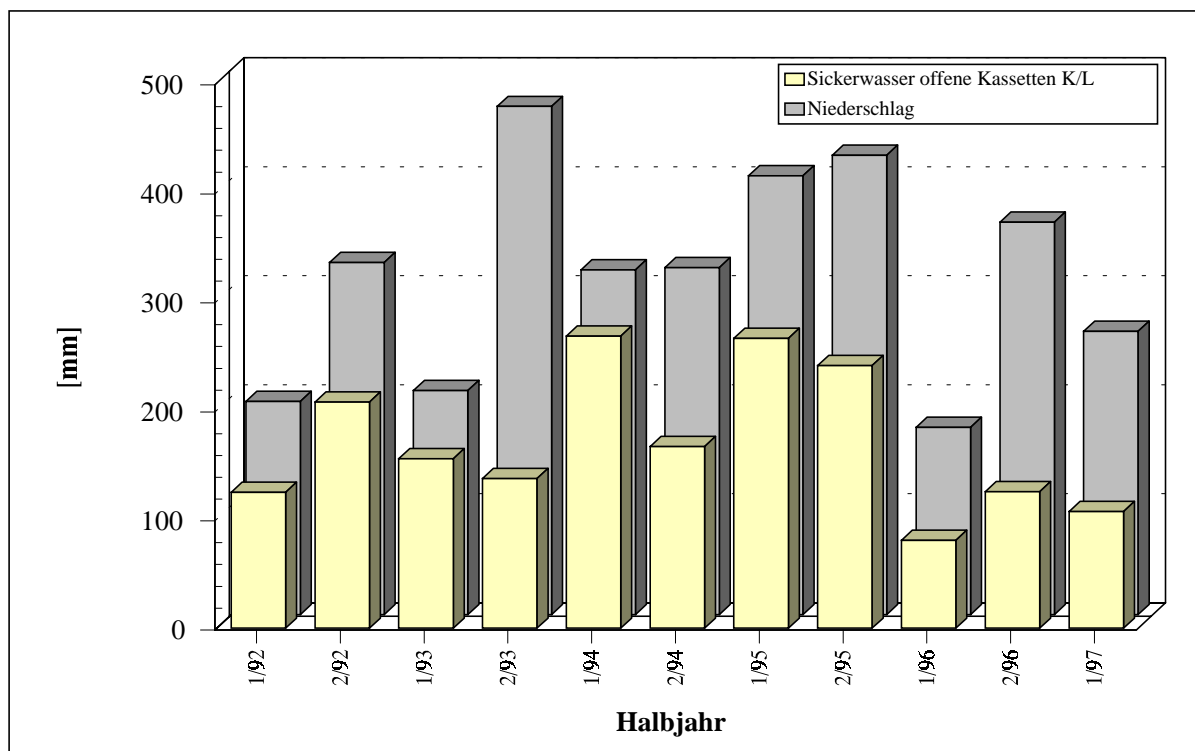


Abb. 2: Halbjahres- und Durchschnittsmengen (mm) Sickerwasser und Niederschlag der offenen Kassetten

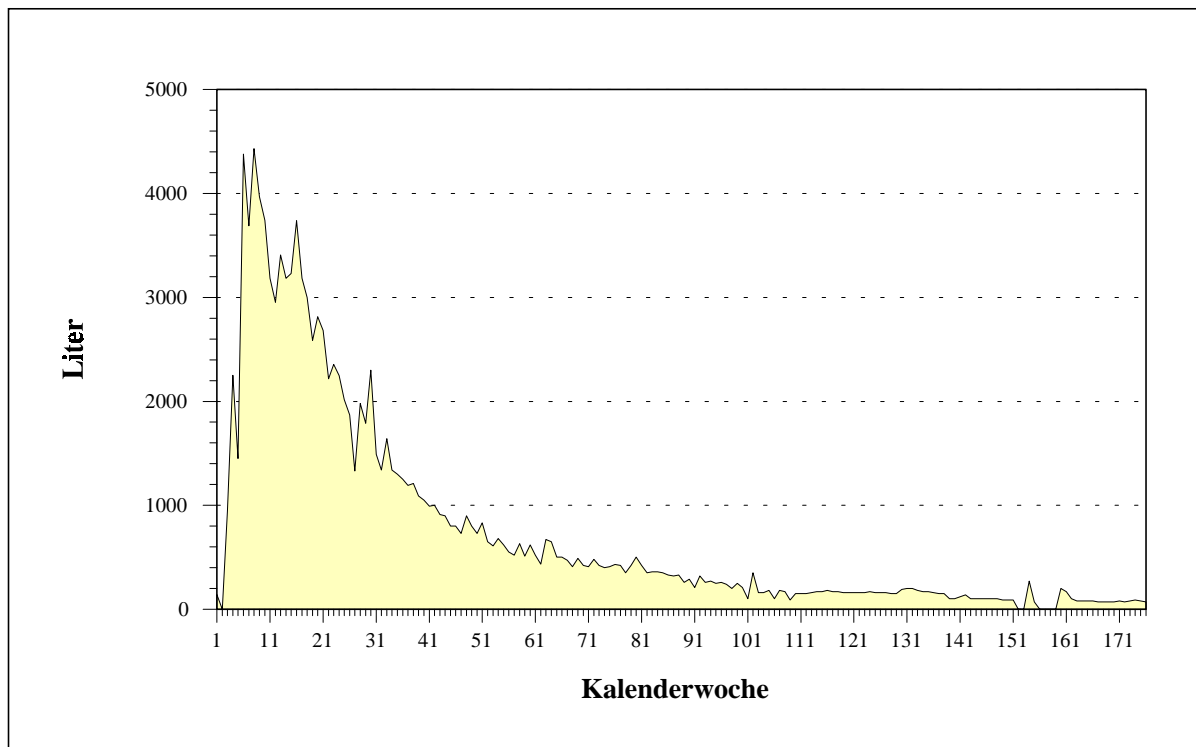


Abb. 3: Wöchentliche Sickerwassermengen in der Halle in Litern

Die Meßdaten lassen den Schluß zu, daß sich die Temperaturentwicklungen in den Sickerwasserabflüssen, die in den Forschungskassetten der Deponie Raindorf beobachtet werden konnten, vornehmlich auf Hydratationsreaktionen spezieller Abfallarten mit Wasser zurückführen lassen. Aus den vorwiegend rückläufigen bzw. durchgehend niedrigen Temperaturentwicklungen, die in den Sickerwasserhauptströmen der Forschungskassetten der Deponie Raindorf beobachtet werden konnten, lassen sich bislang keine Hinweise auf nennenswerte exotherme Reaktionen oder biologische Abbauvorgänge, wie sie aus Hausmülldeponien bekannt sind, entnehmen.

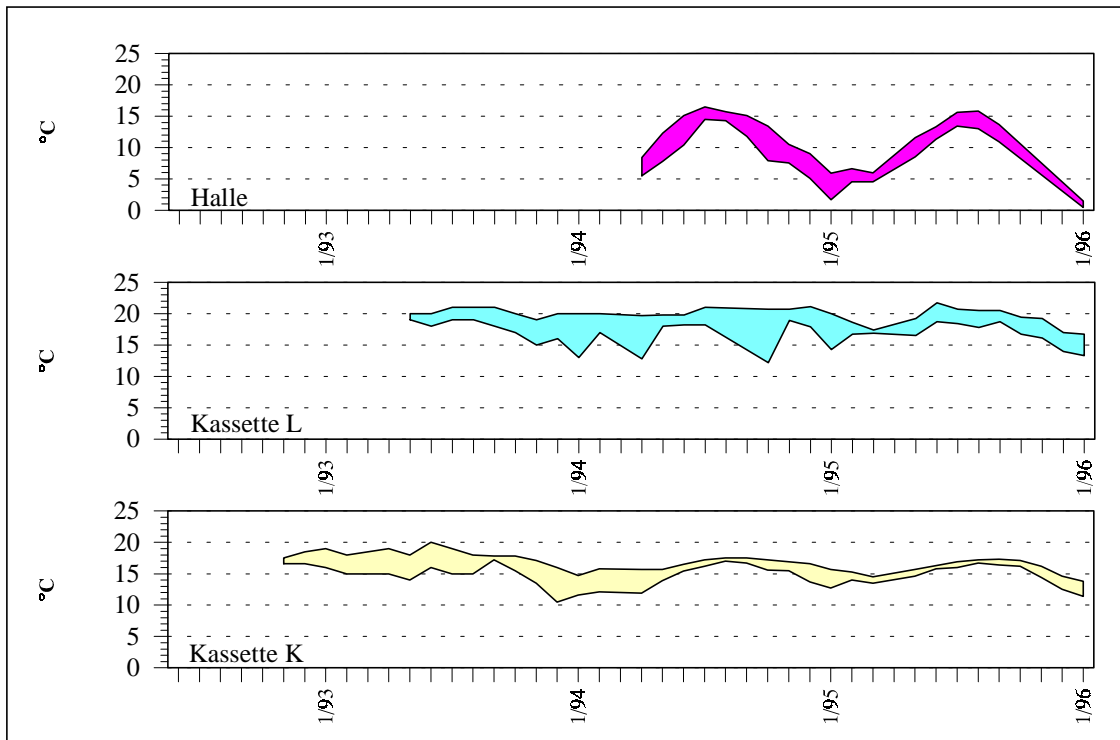


Abb. 4: Monatliche Minimal- und Maximaltemperaturen im Sickerwasser

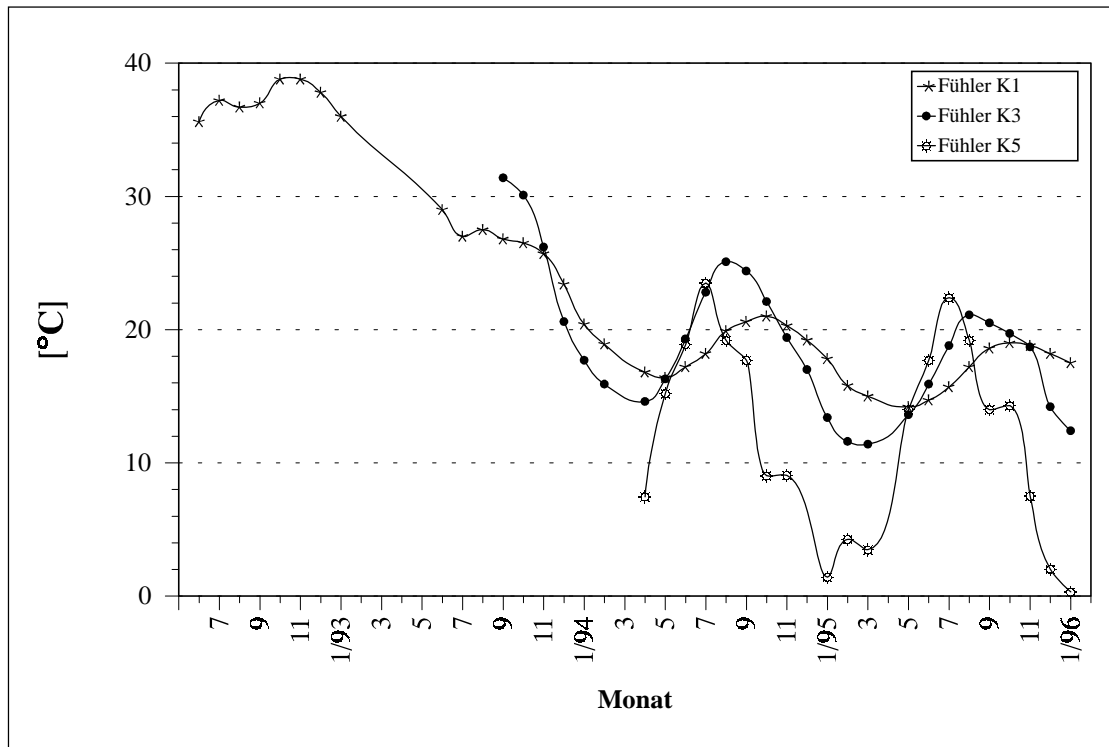


Abb. 5: Temperaturen im Abfallkörper der Kasette K: Temperaturfühler K1 ca. 4 m unter Oberfläche, K3 ca. 1,5 m unter Oberfläche, K5 ca. 50 cm unter Oberfläche

## **4 Probenahme und Analytik**

### **4.1 Probenahme**

#### **4.1.1 Sickerwasser**

Die Sickerwasserprobenahme erfolgte in den Kassetten K und L über automatische Probennehmer. Die Sickerwasserproben wurden generell als Wochenmischproben gezogen, wobei im Stundentakt jeweils 70 - 80 ml Probe gezogen wurden. Wöchentlich wurden die gesammelten und bei 4 °C aufbewahrten Sickerwasserproben in einer 2,5 Literflasche vereinigt. Die Probenahme aus dem Sickerwasser der Halle erfolgte bei der täglichen Sickerwassermessung per Hand.

#### **4.1.2 Deponiegas**

In annähernd halbjährlichen Abständen wurden aus den geschlitzten PE-HD-Rohren über den Sickerwasserauffangwannen oberflächennahe Gasproben gezogen.

#### **4.1.3 Abfall**

Da zu Beginn der Abfalleinlagerung noch keine detaillierten Daten über Konzentrationsverteilungen der zu ermittelnden Parameter in den angelieferten Sonderabfällen vorlagen, wurden zunächst ca. 1 kg umfassende Proben von jeder Abfallanlieferung genommen und in Glasgefäßen kühl gelagert. Die Proben wurden direkt von der jeweiligen Abfallanlieferung vor der Ablagerung entnommen. Insgesamt wurden so 3.248 Proben gewonnen, die sich in 38 unterschiedlich große Gruppen mit verschiedenen Abfallschlüsseln gliederten.

Da sich statistische Ansätze für eine abgesicherte Probenauswahl erst nach Vorliegen erster Datensätze entwickeln lassen, wurde zunächst jede und dann jede fünfte Anlieferung eines Abfalls des jeweiligen Anlieferers untersucht. Nach Vorliegen der Meßwerte für die ersten 250 Proben wurde ein statistisches Auswahlverfahren entwickelt, mit dem der Rest des zu untersuchenden Probenumfangs für ein ausreichendes Aussagesicherheitsniveau der Analysendaten festgestellt werden konnte.

Dabei wurden die Abfälle nach ihren Abfallschlüsseln als statistische Teilmengen (= Schichten) zusammengefaßt. Nach dem statistischen Schichtenmodell, mit dem eine Wichtung unterschiedlicher Teilmengen und Probezahlen möglich ist, wurde ein Programm entwickelt, mit dem die notwendige Probenanzahl für heterogene Grundgesamtheiten mit einem zulässigen Standardfehler auf einem gewünschten Konfidenzniveau ermittelt werden kann. Mit Hilfe dieses Programms wurde die notwendige zu analysierende Probenanzahl je Abfallschlüssel für die Erstellung der Elementbilanz ermittelt.

### **4.2 Analytik**

Für eine ausreichende Charakterisierung des Inputs, die die Erstellung einer Materialbilanz ermöglicht, mußten die Sonderabfallanlieferungen einer umfassenden Analytik unterzogen werden. Der Meßumfang der anorganischen und physikalischen Parameter sowie der Summenparameter ist Tab. I zu entnehmen. Die Messungen wurden so weit wie möglich nach DIN-Verfahren durchgeführt.

Im Gegensatz zur klassischen anorganischen Analytik, die durch Ermittlung einer beschränkten Anzahl von Parametern große Teile des anorganischen Inventars erfaßt, mußte bei der organischen Analytik eine andere Herangehensweise gewählt werden. Wegen der Vielzahl der organischen Stoffgruppen und Einzelverbindungen, die analytisch erfaßt

werden können und die prinzipiell in Sonderabfällen, Sickerwasser und zugehöriger Gasphase auftreten können, mußte eine Auswahl der zu analysierenden Parameter getroffen werden, die in Kap. 5 zu finden ist.

Tab. I: Anorganische, physikalische und Summenparameter in Originalsubstanz, Eluat, Aufschluß und Sickerwasser

Originalsubstanz	Trockenrückstand, Glührückstand, extrahierbare lipophile Stoffe, Gesamtkohlenstoff, AOX
Eluate	pH-Wert, el. Leitfähigkeit, TOC, AOX, Phenolindex, $\text{NH}_4^+$ , $\text{CN}^-$ , Cr(VI), Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Aufschluß	
1. $\text{Na}_2\text{O}_2$	B, Ca, Cr, Mg, Mn, Si, $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ,
2. Druck	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn;
Sickerwasser	Parameter wie Eluate, wöchentlich; Ag, Pb, Sn, Ti, W, nur alle 4 Wochen;

## 5 Messung organischer Schadstoffe in charakteristischen Sonderabfällen und Sickerwasserproben

### 5.1 Allgemeines

Zur näheren Charakterisierung organischer Inhaltsstoffe in typischen Abfällen und im Sickerwasser wurden verschiedene Summenparameter und Stoffgruppen analytisch erfaßt:

- Summenparameter zur Abschätzung des Organik-Gesamtgehaltes: TOC, AOX, Phenolindex, Glühverlust, extrahierbare lipophile Substanzen, Alkane.
- Substanzen, deren Anwesenheit in den Abfällen aufgrund ihrer Herkunft wahrscheinlich ist: BTEX-Aromaten und leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW).
- toxikologisch relevante oder persistente Substanzen, deren Auftreten in den Abfällen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann: Alkyl- und chlorierte Phenole, polychlorierte Biphenyle (PCB) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

Die Summenparameter TOC, AOX, Phenolindex, Glühverlust und extrahierbare lipophile Substanzen wurden regelmäßig in Abfallproben und Sickerwässern nach DIN bestimmt. Neben diesen Messungen wurde das oben genannte Untersuchungsprogramm an 20 Proben typischer Abfälle und 5 Sickerwasserproben durchgeführt. Bei den ausgewählten Abfällen handelt es sich hauptsächlich um Schlacken aus der Sonderabfallverbrennung, Phosphatier- und Galvanikschlämme sowie vorgemischte Abfälle zum Zwecke der Ablagerung. Die Sickerwasserproben für dieses erweiterte Analysenprogramm wurden als

Stichproben direkt beim Austritt aus den Sickerwasserrohren genommen, die Abfallproben in der Eingangskontrolle bei Anlieferung.

Für einen Vergleich der Meßwerte mit Grenz- oder Richtwerten werden im folgenden hauptsächlich die Zuordnungswerte des Merkblattes "Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), 05. September 1995" und des Gemeinsamen Merkblatts des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz und des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft "Errichtung, Betrieb und Überwachung von Deponien für gering belastete mineralische Abfälle - Bauschuttdeponien" (November 1994) herangezogen. Dabei gelten für die Verwertung die Z0-Werte für uneingeschränkten Einbau, Z1 für eingeschränkten offenen Einbau und Z2 für eingeschränkten Einbau mit definierten technischen Sicherungsmaßnahmen. Im bayerischen Merkblatt sind die Richtwertklassen RW1 und RW2 für die Ablagerung von Bauschutt festgelegt. Bei Einhaltung der RW1-Werte ist eine uneingeschränkte Ablagerung auf nicht gegen den Untergrund abgedichteten Bauschuttdeponien möglich, bei Überschreitung der RW1- und Unterschreitung der RW2-Werte ist für die Ablagerung auf Bauschuttdeponien die Zustimmung des Wasserwirtschaftsamtes erforderlich. Zusätzlich wurden für Vergleiche noch die Zuordnungswerte der TA Abfall bzw. der TA Siedlungsabfall herangezogen.

## **5.2 Bestimmung des gesamten und organischen Kohlenstoffs**

Seit Beginn der Einlagerung von Sonderabfällen in die Forschungskassetten wurden Untersuchungen von Sonderabfällen auf den Glühverlust des Trockenrückstands der Originalsubstanz (GV) durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse ergaben hierbei, daß etwa 18 % der analysierten Sonderabfälle einen Glühverlust von über 20 Gew.-% aufwiesen. Der Grenzwert der TA Abfall liegt bei 10 Gew.-%. Ein erhöhter "Organikgehalt" der Proben, wie ihn die hohen Glühverluste scheinbar anzeigen, kann aber z.B. auch durch anorganische Oxidationsreaktionen bzw. Verlust von Hydrat- und Kristallwasser vorgetäuscht werden. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß der GV zur alleinigen Beurteilung des organischen Anteils in festen Sonderabfällen unzureichend ist. Innerhalb des Analytikprogramms des Projektes erfolgte eine routinemäßige Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC) mittels thermischer Dissoziation/Oxidation und anschließender IR-Detektion des gebildeten Kohlendioxids. Zur Bestimmung des TOC-Gehalts wurde die Analytik nach dem Austreiben anorganischer C-Verbindungen durch Mineralsäuren vorgenommen.

Die Untersuchungsergebnisse von knapp 700 untersuchten Sonderabfallproben erbrachten, daß von den untersuchten Abfällen nur 34 Proben, d.h. 5 % der gesamten Probenanzahl, einen organischen Anteil des Trockenrückstands der Originalsubstanz von  $\geq 6$  Masse-% aufwiesen.

Die Ermittlung der Feststoff-TOC-Gehalte bietet eine deutlich erhöhte Aussagesicherheit hinsichtlich des Organikgehaltes von zu deponierenden Abfällen und Reststoffen. Allerdings ist zu beachten, daß bei der thermischen Oxidation der Probe unter den gegebenen Analysenbedingungen nicht zwischen elementarem Kohlenstoff und organischen Kohlenstoffverbindungen unterschieden wird. Es ist aber davon auszugehen, daß Abfälle, die Verbrennungs- und Schmelzprozessen entstammen, in der Regel Rußpartikel bzw. Metall-Kohlenstoff-Verbindungen beinhalten. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse sollten somit bei der Bestimmung des organischen Anteils in Sonderabfällen im Zweifelsfall bzw. bei hohen Analysenwerten die Ergebnisse eines separaten Extraktionsversuchs zur Differenzierung zwischen elementarem Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen mit herangezogen werden.

### **5.3 Einzelsubstananalytik an typischen festen Abfall- und Sickerwasserproben**

#### **5.3.1 Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/F)**

Die Substanzklasse der polychlorierten Dioxine und Furane (PCDD/F) wurde in den Untersuchungsumfang nicht aufgenommen, weil erhöhte Dioxin- und Furanbelastungen in den meisten Abfällen kaum zu erwarten waren. Allerdings konnte dies für Schlacken der Sonderabfallverbrennung nicht generell ausgeschlossen werden. Für eine Abschätzung der PCDD/F-Gehalte wurde daher auf Messungen zurückgegriffen, die an Schlacken aus der Sonderabfallverbrennung vorgenommen worden waren. Die PCDD/F-Konzentrationen in diesen Schlacken liegen zwischen 1 und 72 ng TE/kg (Toxizitätsäquivalente nach NATO CCMS) und damit noch unter den Richtwerten des BGA, ab denen ein Bodenaustausch bei Kinderspielflächen vorgenommen werden müßte (ab 100 ng TE/kg). Im übrigen sind nach Inkrafttreten der 17. BImSchV umfangreiche Meßreihen an Reststoffen der Haus- und Sonderabfallverbrennung durchgeführt worden, die eine durchschnittliche PCDD/F-Belastung in Schlacken aus der Sondermüllverbrennung von 1 - 30 ng TE/kg und für Schlacken aus der thermischen Restabfallbehandlung von 20 - 25 ng TE/kg ergaben. Damit liegen die durchschnittlichen PCDD/F-Gehalte der Schlacken heute so niedrig, daß im Falle von Böden nach BGA eine eingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung möglich wäre. Vor diesem Hintergrund und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Abfälle aus der thermischen Behandlung i.A. höhere PCDD/F-Gehalte als Schlämme aus der industriellen Abwasserreinigung aufweisen, kann von einer geringen Belastung der in den Forschungskassetten lagernden Abfälle ausgegangen werden.

Zusätzlich war 1991 Sickerwasser aus einem älteren Teil der Deponie auf seine PCDD/F-Gehalte untersucht worden. In diesem Deponieteil liegen im Gegensatz zu den Forschungskassetten noch Filterstäube und Flugaschen, die heute nach TA Abfall nicht mehr obertägig deponiert werden. In Filterstäuben sind wegen der im Elektro- bzw. Gewebefilter stattfindenden de novo-Synthese generell höhere PCDD/F-Gehalte als in Schlacken zu finden. Die Sickerwasserkonzentration aus diesem Deponieabschnitt, in dem Abfälle mit höheren PCDD/F-Gehalten als in den Forschungskassetten abgelagert wurden, betragen jedoch nur 0,0293 ng TE/l an PCDD/F. Die Konzentration von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin lag unter 1,0 pg/l, die Konzentration an 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran betrug 3,9 pg/l. Werte in dieser Größenordnung werden sowohl für den Zulauf als auch den Ablauf kommunaler Kläranlagen genannt. Wegen der sehr niedrigen gefundenen Werte wurde auf eine weitergehende PCDD/F-Analytik verzichtet.

#### **5.3.2 Phenole**

Die Phenolgehalte von ungefähr der Hälfte der Proben liegen unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 mg/kg Originalsubstanz. Die Messungen der übrigen Proben ergaben Summenwerte zwischen 0,05 und 0,73 mg/kg Originalsubstanz. Lediglich eine Probe zeigte einen signifikant höheren Wert von nahezu 6 mg/kg. Bei Heranziehung der Richtwerte des bayerischen Bauschuttdeponie-Merkblattes überschreitet nur eine Probe den RW1-Wert von 1 mg/kg für Chlorphenole. Daher kann das durch Phenole bedingte Schadstoffpotential als gering eingestuft werden.

Das gleiche kann für die Phenolgehalte der Sickerwasserproben konstatiert werden. In keiner Probe konnten Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze der angewandten Methode von 2 µg/l gefunden werden. Als Eluatzuordnungswerte werden im bayerischen Bauschuttdeponie-Merkblatt 20 µg/l (RW1) und 100 µg/l (RW2) genannt.

### 5.3.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die Analysen der Feststoffproben auf PCB ergaben, daß lediglich eine Probe mit einem Wert von 1,8 mg/kg Trockensubstanz deutlich die Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/kg Trockensubstanz überschritt. Der entsprechende Richtwert RW 2 von 1 mg/kg OS (6 Ballschmied-Kongeneren) des bayerischen Bauschuttdeponie-Merkblattes wurde damit in einem Fall überschritten. Die PCB-Gehalte der Sickerwasserproben lagen unter der Detektionsgrenze von 0,15 mg/l, was gut mit den niedrigen Meßwerten der Feststoffproben übereinstimmt.

### 5.3.4 Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW)

Die höchsten LHKW-Konzentrationen wurden in je einem zink- und kupferhaltigen Galvanikschlamm gefunden. Neben geringen Anteilen von Trichlormethan konnte als Hauptkomponente Dichlormethan festgestellt werden. Drei Proben zeigten Belastungen von 2 mg/kg Originalsubstanz. Zwei von ihnen überschritten damit den Richtwert RW1 des bayerischen Bauschuttdeponie-Merkblattes (1,0 mg/kg) um den Faktor zwei, lagen damit aber noch unter den RW 2-Werten von 5 mg/kg. Die LHKW-Konzentrationen der übrigen Proben unterschritten die RW 1-Werte.

In einer Sickerwasserprobe konnten Tetrachlorethen mit 1,6 µg/l und 1,1-Dichlorethan mit 1,5 µg/l festgestellt werden. Alle anderen LHKW-Einzelsubstanzen lagen nahe an oder unter der Bestimmungsgrenze.

Vorläufige Gasmessungen, die an 5 Stellen in den Forschungskassetten an der Deponieoberkante vorgenommen wurden, bestätigen diese Resultate. Als Einzelsubstanzen konnten Trichlormethan und Dichlormethan in Konzentrationen von ca. 5 mg/m<sup>3</sup> in den Gasproben gefunden werden. Die Konzentrationen der übrigen Einzelsubstanzen bewegten sich in der Größenordnung der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/m<sup>3</sup>. Sogar die maximalen Konzentrationen von Dichlormethan liegen um den Faktor 100 unter dem MAK-Wert von 350 mg/m<sup>3</sup> oder innerhalb der Größenordnung des WHO-Richtwertes von 3 mg/m<sup>3</sup>.

### 5.3.5 Benzol, Toluol, Ethylbenzol und isomere Xylole

Nur eine Probe wies einen höheren Summenwert von 17,6 mg/kg Originalsubstanz auf. Die meisten Proben zeigen eine geringe Belastung, verglichen mit dem RW1-Wert von 5 mg/kg OS und einen RW2-Wert von 20 mg/kg OS des bayerischen Bauschuttdeponie-Merkblattes. Eine Betrachtung des entsprechenden RW1-Grenzwertes für Benzol als toxischste Einzelsubstanz von 0,5 mg/kg zeigt, daß nur zwei Proben diesen Wert überschreiten, der RW2-Wert von 3 mg/kg wird von allen Proben klar unterschritten.

Die BTEX-Konzentrationen aller untersuchten Sickerwasserproben lagen unter der Bestimmungsgrenze von 2 µg/l, wobei der Eluatgrenzwert RW1 15 µg/l beträgt. In den Gasproben konnten keine BTEX-Verbindungen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/m<sup>3</sup> gefunden werden.

### 5.3.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Sonderabfallproben wurden auf die 6 PAK-Einzelkomponenten nach der Trinkwasserverordnung analysiert. Alle Proben enthalten geringfügige Mengen PAK. Die in größten Mengen festgestellte Einzelsubstanz ist Fluoranthren. Da Fluoranthren eine der häufigsten Einzelkomponenten darstellt, läßt sich kein spezifisches Verteilungsmuster der PAK erkennen. Insgesamt bleibt die Summe der PAK in allen Proben deutlich unter dem Richtwert des bayerischen Bauschuttdeponie-Merkblatts von 5 mg/kg OS. Obwohl sich dieser Richtwert auf die 16 Einzelsubstanzen nach EPA bezieht, sind die Meßwerte der 6 PAK so niedrig, daß auch eine großzügige Schätzung der Konzentrationen der nicht

gemessenen Einzelsubstanzen keine signifikante Überschreitung des Richtwertes befürchten läßt. In den Sickerwässern wurden für fast alle Proben Werte nahe der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l gemessen, nur in einem Fall wurden 4 µg/l erreicht.

#### **5.4 Diskussion der Ergebnisse**

Aus den oben aufgeführten Ergebnissen folgt, daß die Belastung mit organischen Schadstoffen sowohl der Sonderabfälle als auch der Sickerwässer gering ist. Ein Vergleich der Summe der gemessenen Einzelsubstanzen Phenole, PCB, LHKW, BTEX und PAK zeigt, daß sie zu weniger als 0,01 % der organischen Substanz beitragen. Diese Schadstoffe stellen somit in Abfällen und Sickerwasser kein Umweltgefährdungspotential dar. Im Gegensatz dazu liegt der Anteil der Mineralölkohlenwasserstoffe zwischen 10 und 100 % der extrahierbaren lipophilen Stoffe. Es ist wahrscheinlich, daß große Teile der organischen Substanz, die nicht bestimmt werden konnten, von polaren organischen Stoffen gebildet werden, deren Analytik sich häufig schwierig und aufwendig gestaltet. Fußend auf den Kenntnissen der Abfallzusammensetzung kann vermutet werden, daß Fette und Schmiermittel zumindest in den Reststoffen der Metallverarbeitung größere Anteile ausmachen.

Die Meßergebnisse für die organischen Schadstoffe liegen mit wenigen Ausnahmen unter dem Richtwert RW2, teilweise auch unter dem Richtwert RW1 des bayerischen Bauschuttdeponie-Merkblattes. Das ist deshalb sehr bedeutsam, weil es sich bei der Palette der gemessenen Einzelsubstanzen um toxische, persistente und weit verbreitete organische Schadstoffgruppen handelt. Die untersuchten Sonderabfälle weisen demnach so geringe Gehalte der Einzelsubstanzen Phenol, Chlorphenole, Alkylphenole, PCB, LHKW, BTEX und PAK auf, daß, bezogen auf diese Stoffe, eine Ablagerung auf einer nicht gegen den Untergrund abgedichteten Bauschuttdeponie bzw. eine Verwertung nach LAGA-Merkblatt möglich wäre.

**Da die Organikgehalte der obertägig abzulagernden Abfälle durch die TA Abfall sehr wirksam begrenzt werden und die Untersuchung typischer Abfälle ergab, daß die Gehalte wichtiger organischer Schadstoffe gering sind, können die in der TA Abfall aufgeführten Summenparameter sowie der TOC in Feststoffen als sehr wirksame Mittel zur Erfassung der entsprechenden organischen Belastung angesehen werden. Verglichen mit der außerordentlich arbeitsintensiven Analytik der Einzelsubstanzen sind die durch die summenparametrische Analytik gewonnenen Informationen als hinreichend anzusehen. Zusätzlich erweist sich die Zeitersparnis als ein wichtiger Faktor, um der Bestimmung von Summenparametern den Vorzug vor der Einzelsubstanzbestimmung zu geben. Hiervon unberührt bleibt die Tatsache, daß für Kontrollzwecke und in Einzelfällen Einzelsubstanzmessungen durchaus nötig bleiben.**

## **6 Eluatanalytik nach DEV S4 zur Abschätzung des Gefährdungspotentials und zur Vorhersage der Sickerwasserzusammensetzung**

### **6.1 Allgemeines**

Die TA Abfall und die TA Siedlungsabfall legen für die Bestimmung der Zuordnungskriterien für die oberirdische Ablagerung den Elutionstest nach DEV S4 fest. Den Hintergrund dieser Festlegung bildet die in der TA Abfall formulierte Forderung, nur solche Sonderabfälle zur obertägigen Deponierung zuzulassen, von denen erwartet werden kann, daß aus ihnen keine umweltrelevanten Schadstoffmengen freigesetzt werden. Dabei geht die TA Abfall davon aus, daß diejenigen Abfälle, die den Elutionskriterien genügen, eine sichere Barriere im System "Deponie" darstellen. Im Forschungsvorhaben sollte untersucht werden, ob und

inwieweit die Grenzwertziehungen der TA Abfall nach dem DEV S4-Test hinreichende Randbedingungen für eine sichere obertägige Ablagerung von Sonderabfällen darstellen.

Dieser Aufgabe steht als eine generelle Schwierigkeit entgegen, daß Eluat- und Sickerwasseranalysen nicht direkt miteinander verglichen werden können. Während Eluate in der Regel aus Proben einzelner Abfallanlieferungen hergestellt werden, tritt das Deponiesickerwasser immer aus Körpern aus, in denen unterschiedliche Abfallarten in wechselnden Mengen abgelagert wurden. Der Abfallkörper wird zudem von der Wasserphase durchflossen, d.h., die Sickerwasserzusammensetzung spiegelt immer einen Mischeffekt wider. Für den Vergleich von Sickerwässern und Eluaten ergibt sich daher folgende Kernfrage: Auf welcher Grundlage können die Mischdaten "Sickerwasser" mit den einzeln erhobenen Meßwerten des Paares "feste Abfallprobe/Eluat" in korrekter Weise verknüpft werden?

Hierzu wurde ein Ansatz entwickelt, mit dessen Hilfe ein theoretisches "Gesamteluat" für eine gegebene Abfallzusammensetzung berechnet werden kann. Dieses Gesamteluat wird dann mit dem aus dem Deponieabschnitt mit der entsprechenden Abfallzusammensetzung austretenden Sickerwasser verglichen. Die Umsetzung dieses Ansatzes erfolgte, indem ein Stichprobenverfahren für zerlegte Grundgesamtheiten ohne Zurücklegen (d.h. einmalige Messung einer Stichprobe) gewählt wurde, mit dem die Verteilung der Analysendaten und Wassergehalte der Abfallarten ebenso berücksichtigt werden konnte wie die unterschiedlichen Anlieferungsmengen.

Als Teilgesamtheiten, die zu bearbeiten waren, wurden die Abfallschlüssel gewählt, die sich aufgrund der ermittelten Streubreite der Meßdaten in den abgelagerten Abfällen bereits als zweckmäßig erwiesen hatten. Das für die Bewältigung dieses Problems entwickelte Programm kann für die Berechnung der durchschnittlichen Zusammensetzung der Eluate eines Abfallschlüssels den nötigen Stichprobenumfang auf einem gewählten Konfidenzniveau ausgehend vom Standardfehler der bereits vorliegenden Meßwerte errechnen. Auf dieser Basis wurden die durchschnittlichen Eluatzusammensetzungen für die in Raindorf vertretenen Abfallschlüssel berechnet. Im nächsten Schritt wurde die Menge der unter den jeweiligen Abfallschlüsseln angelieferten Abfälle berücksichtigt und auf dieser Grundlage die theoretische Zusammensetzung eines Gesamteluates des Deponieabschnitts errechnet. Damit ist eine wesentliche Grundlage für die Vergleichbarkeit von Eluaten und Sickerwasserdurchschnittsfrachten für unterschiedlich wählbare Zeiträume hergestellt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Sickerwasser und berechnetem Gesamteluat besteht in den verschiedenen durchschnittlichen Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnissen. Da nach DEV S4 der zu eluierenden Probe (Einwaage Originalsubstanz entsprechend 100 g Trockensubstanz) 1 Liter Wasser zugesetzt werden muß, liegen in den Eluaten stets größere Verdünnungen vor, als dem Verhältnis von Deponiekörper und produziertem Sickerwasser entsprechen. Eine Überschlagsrechnung ergibt folgende Größenordnung der Verdünnung: Die Sickerwasserproduktion betrug in den offenen Kassetten 1994 ca. 55 l/(t·a), der durchschnittliche Trockenrückstand der Abfälle bei Einlagerung 56 Gew. %. Daraus errechnet sich eine Sickerwasserproduktion von 0,099 l/(kg TR·a), während das Verhältnis bei den Eluaten 1 Liter Wasser zu 100 g Trockensubstanz beträgt, d.h. 10 Liter Wasser pro kg TR. Selbst bei der großzügigen Annahme eines Zeitraums von 10 Jahren, in dem Niederschlag ungehindert in den Deponiekörper gelangen kann, kann abgeschätzt werden, daß bei einer Aufsummierung der Sickerwassermengen über diesen Zeitraum (unter Zugrundelegung der durchschnittlichen Sickerwasserproduktion von 1994) immer noch eine Verdünnung des Eluats gegenüber dem Sickerwasser von 1 : 10 vorliegen würde.

## 6.2 Sickerwasserzusammensetzung in den offenen Kassetten K und L

In den Abbildungen 6 bis 9 werden die Verhältnisse der durchschnittlichen Sickerwasserfrachten zu den berechneten Gesamteluatkonzentrationen für die Jahre 1993 - 1995 sowie für den gesamten Zeitraum gebildet. In den Diagrammen schneidet die Abszisse die Ordinate bei 1, da hier die gleichen Durchschnittssickerwasserfrachten bzw. Gesamteluatkonzentrationen vorliegen. Wenn die Frachten bzw. Konzentrationen eines Parameters Null werden, muß auf eine graphische Darstellung verzichtet werden. In der gewählten Darstellungsform ist auch ein Verhältnis von 1 nicht darstellbar. Da jedoch stets gemessene und anschließend mit den Programmen bearbeitete Werte verwendet werden, ist es unwahrscheinlich, daß sich jemals genau das Verhältnis 1 errechnet. Bei Nichtdarstellung von Balken für einige Parameter handelt es sich daher stets um Fälle, in denen die Werte für Sickerwasser und/oder Eluat unter der Nachweisgrenze liegen. Nimmt das Verhältnis Werte größer 1 an, übersteigen die durchschnittlichen Sickerwassergehalte die Gesamteluatkonzentrationen, bei kleineren sind die Konzentrationen im Sickerwasser geringer als in den Eluaten. Da die gebildeten Verhältnisse einen Bereich mehrerer Zehnerpotenzen überstreichen können, wurde eine logarithmische Darstellung gewählt.

Am Beispiel der für Niederschlagszutritt offenen Kassetten K und L werden die so erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Der direkte Vergleich von Durchschnittssickerwasserfracht und Gesamteluat der Anhang D-Parameter für Kassette K (Abb. 6) ergibt, daß neben der elektrischen Leitfähigkeit auch die Massebildner  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , und  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie die Summenparameter TOC und AOX im Sickerwasser in höheren Konzentrationen vorliegen als im Eluat, was den Verdünnungseffekt des Eluats gegenüber dem Sickerwasser direkt abbildet. Die Gehalte an Cadmium, Chrom (geringfügig), Kupfer und Nickel liegen im Sickerwasser ebenfalls höher als im berechneten Gesamteluat. Bei Betrachtung der normierten Verhältnisse weisen die auf gleiche Wasser-/Feststoffverhältnisse bezogenen Sickerwässer allerdings für fast alle Parameter deutlich geringere Werte als die Gesamteluate auf, wobei die meisten Parameter Unterschiede in der Größenordnung von einer Zehnerpotenz erkennen lassen. Nur das Verhältnis für Li und Ni liegt über 1, während Ag, Al, Pb, Sn, und Ti sowohl in den Sickerwässern als auch in den Eluaten unter der Nachweisgrenze bleiben (Abb. 7).

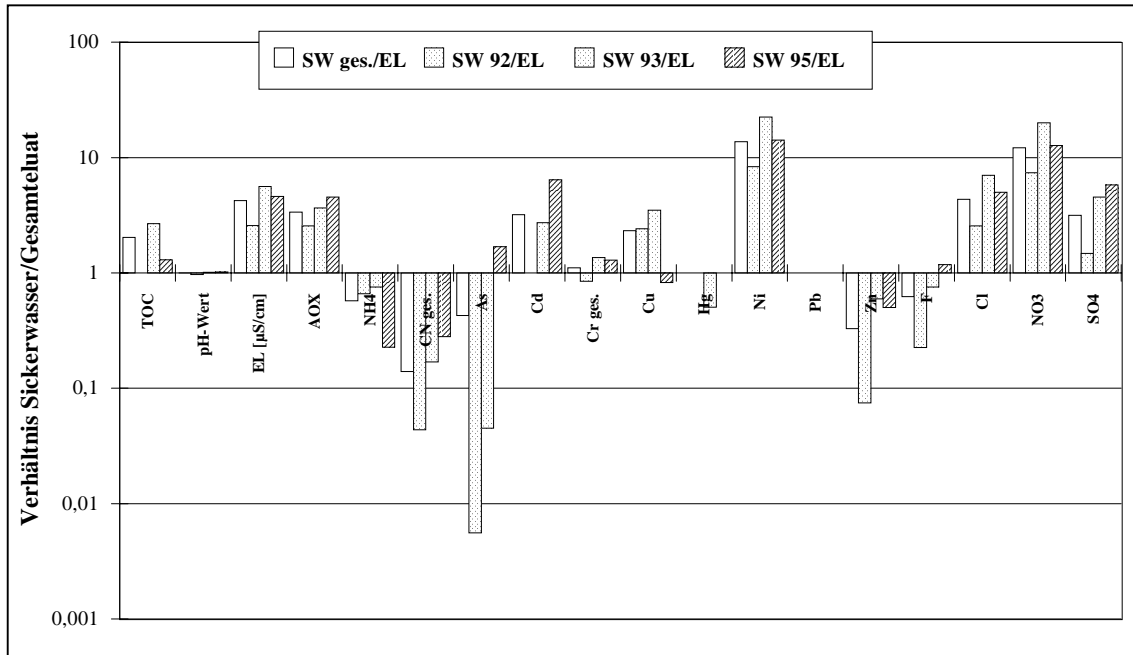


Abb. 6: Verhältnis Sickerwasser/Gesamteluat für die offene Kasette K für Anhang D-Parameter (direkter Vergleich der gemittelten Frachten bzw. Konzentrationen); SW ges./EL = Verhältnis aller gemessenen Sickerwasserfrachten zum Gesamteluat, SW 92, SW 93, SW 95 = durchschnittl. Sickerwasserfrachten des jeweiligen Jahres

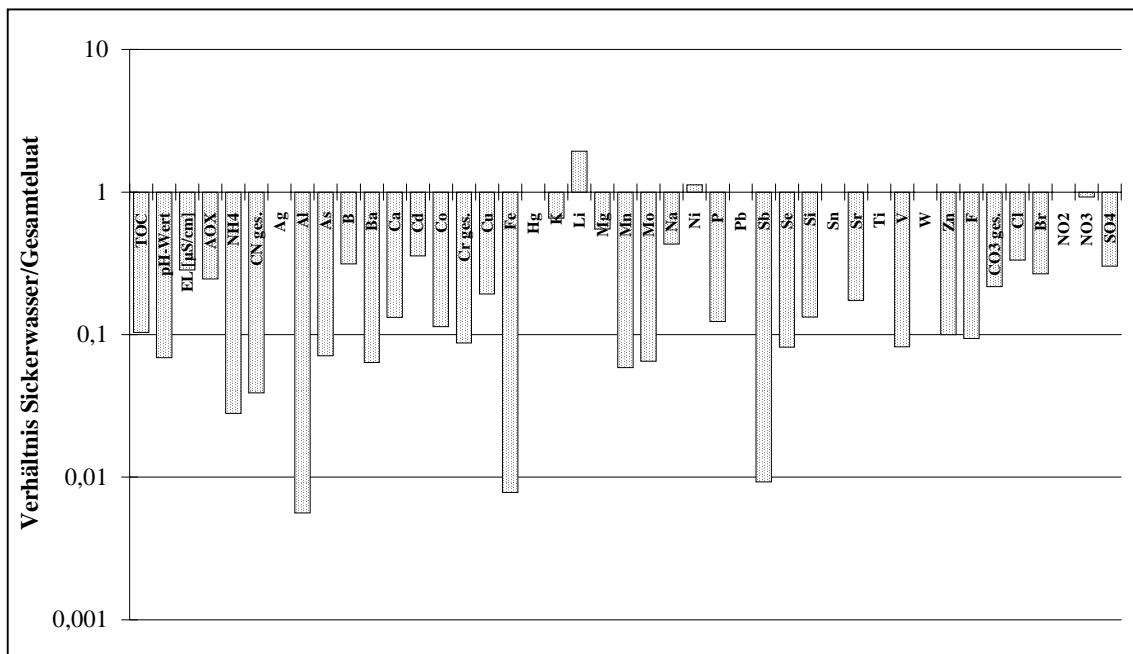


Abb. 7: Verhältnis Sickerwasser/Gesamteluat für die offene Kasette K, normiert auf annähernd gleiche Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisse

Dabei zeichnet sich die große Löslichkeit des Li in der normierten Darstellung ab, die normierten Sickerwasseranionen wie auch die normierten Alkali- und Erdalkalimetallgehalte Na, K, Ca, Mg und Sr im Sickerwasser zeigen geringere Werte als die Gesamteluate. Das nahe

1 liegende Verhältnis von normierter Sickerwasserkonzentration und Gesamteluat für Nickel deutet auf eine geringfügig höhere Mobilität des Nickels im Sickerwasser. Inzwischen vorliegende Berechnungen zur Speziation des Nickels zeigen, daß die zur Zeit noch zu beobachtende höhere Restlöslichkeit des Nickels nicht auf Sulfato- oder Chlorokomplexbildung zurückgeführt werden kann, da Nickel im Raindorfer Sickerwasser zu einem überwiegenden Teil als  $\text{Ni}^{2+}$  auftritt. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Fixierung des Nickels im Vergleich zu anderen Schwermetallen etwas langsamer fortschreitet, was auch durch die begrenzte Anzahl nicht sulfidischer schwer löslicher Mineralphasen, die sich unter den Eh-pH-Bedingungen des Abfallkörpers bilden können, bedingt sein mag.

Für Kassette L liegen die Verhältnisse von normierter Sickerwasserdurchschnittsfracht zu Gesamteluat meist größer 1. Hier überschreiten die durchschnittlichen Sickerwasserfrachten für elektrische Leitfähigkeit, AOX,  $\text{CN}^-_{\text{ges}}$ , As,  $\text{Cr}_{\text{ges}}$ , Ni,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  die Konzentrationen der Gesamteluate (Abb. 8).

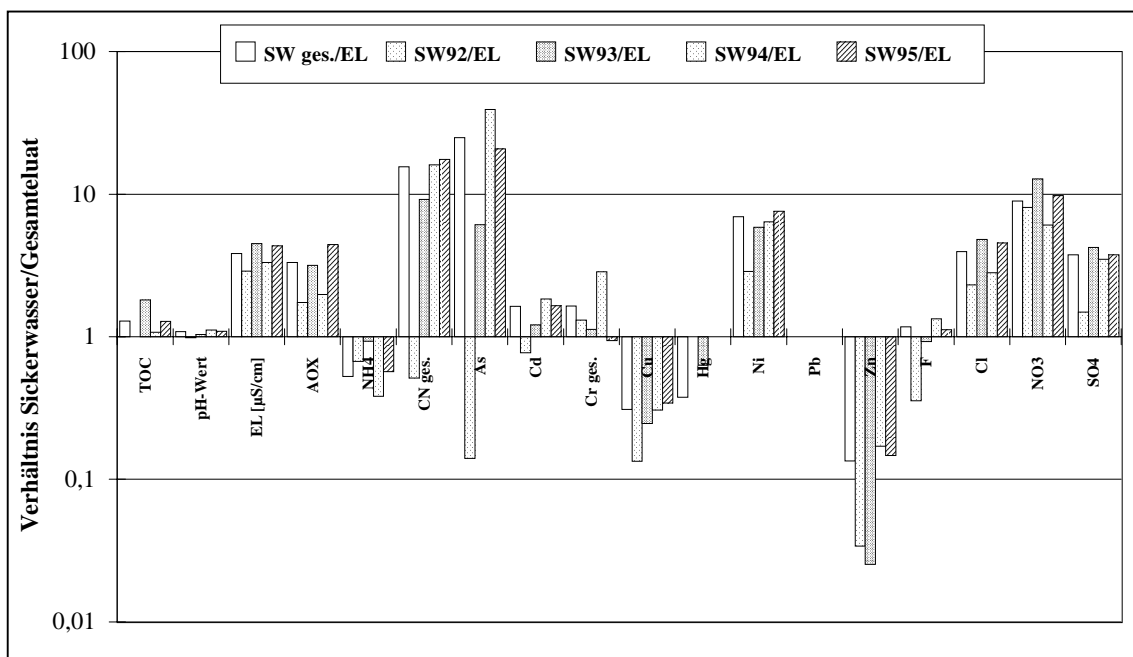


Abb. 8: Verhältnis Sickerwasser/Gesamteluat für die offene Kassette L für Anhang D-Parameter (direkter Vergleich der gemittelten Frachten bzw. Konzentrationen); SW ges./EL = Verhältnis aller gemessenen Sickerwasserfrachten zum Gesamteluat, SW 92, SW 93, SW 94, SW 95 = durchschnittl. Sickerwasserfrachten des jeweiligen Jahres

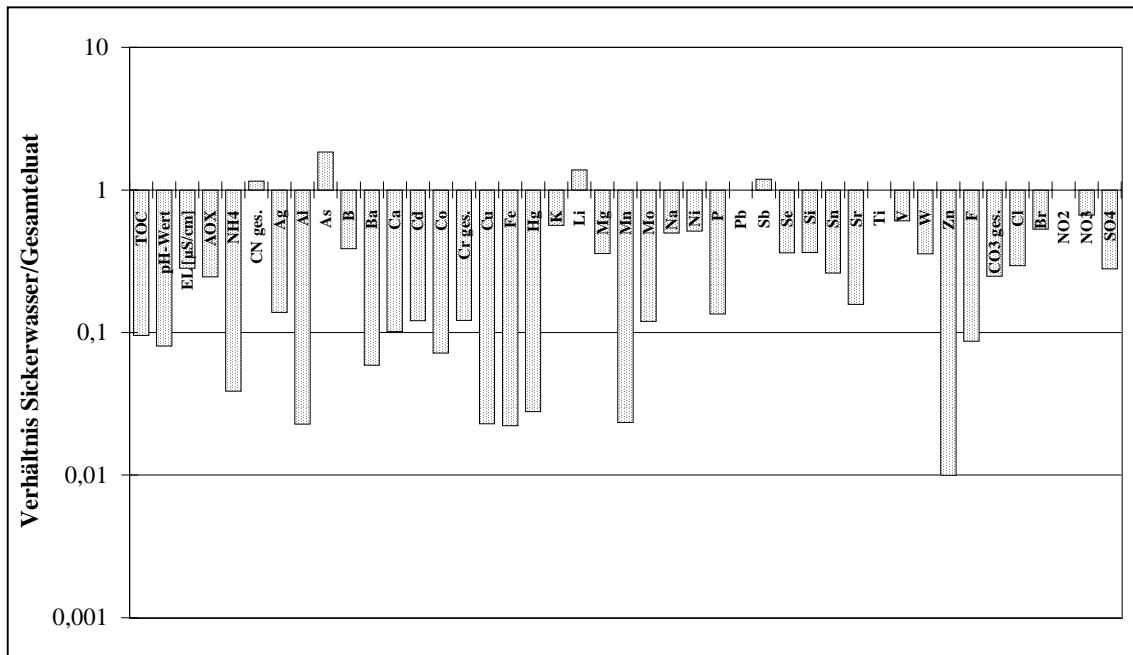


Abb. 9: Verhältnis Sickerwasser/Gesamteluat für die offene Kasette L, normiert auf annähernd gleiche Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisse

Abb. 9 läßt jedoch erkennen, daß bei Berücksichtigung gleicher Wasser-/Feststoffverhältnisse auch in diesem Falle die Verhältnisse Sickerwasserfracht/Gesamteluat für die meisten Parameter unter 1 liegen. Pb lag sowohl im Sickerwasser als auch im Eluat unter der Nachweisgrenze. Allerdings zeigen sich für Kasette L Verhältnisse größer 1 von normierter Sickerwasserfracht/Eluat für CN<sup>-</sup>, As, Li und Sb. Die leicht erhöhten Verhältnisse für As und Sb sind dadurch bedingt, daß in Kasette L, anders als in Kasette K, größere Mengen Ofenausbruchs und Schlacken aus NE-Metallschmelzen nahe der Sickerwasserdrainage liegen. Die Abfälle weisen teilweise höhere lösliche Anteile der genannten Elemente auf. Wegen der Lage dieser Abfälle im Deponiekörper können die für eine Fällung als Arsenate bzw. Arsenide oder Antimonate nötigen Gegenionen schon bei Eintritt in den Ofenausbruch, z.B. als basische Salze und Mischsalze gefällt werden, so daß wegen unzureichender Zufuhr der benötigten Reaktionspartner über das zutretende Wasser Teilmengen des Arsens und Antimons aus den tiefer liegenden Teilen der Abfälle in das Sickerwasser gelangen können.

### 6.3 Diskussion der Ergebnisse

Insgesamt kann festgestellt werden, daß mit nur wenigen und geringfügigen Ausnahmen die Durchschnittsgehalte nahezu aller gemessener Parameter im Sickerwasser bei normierten Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnissen deutlich unter denen des Gesamteluates liegen. Diese Beobachtung ist zu erklären durch die Fixierungsreaktionen, die in den vermischten Abfällen im Deponiekörper bei Vorhandensein einer Wasserphase stattfinden. Diese Vorgänge konnten auch mineralogisch durch die Beobachtung von Mineralneubildungsvorgängen und die kristallographische Identifizierung der Mineralphasen bestätigt werden (Kap. 8). Auch die berechneten Zusammensetzungen der wäßrigen Gleichgewichtsphasen und die berechneten mineralischen Gleichgewichtsphasen stützen diese Ergebnisse deutlich (Kap. 7). Es ist noch hervorzuheben, daß die Verhältnisbildung Sickerwasser/Gesamteluat der Deponie Raindorf die Verhältnisse zu einem relativ frühen Zeitpunkt nach Ablagerung der Abfälle widerspiegelt. Inzwischen zeigt sich auch im Sickerwasser der Forschungskassetten ein Rückgang der Schwermetallkonzentrationen, der den Vergleich

Sickerwasser/Gesamteluat weiter in Richtung sinkender Sickerwasser-/Gesamteluat-Verhältnisse verschiebt.

Bei der Berechnung von Gesamteluat und Sickerwasserfrachten sowie der anschließenden Verhältnisbildung werden die Streuungen der Meßwerte und die durch die Durchschnittsbildung bedingten Fehler in das Ergebnis mit überführt. Insgesamt aber ergibt sich durch die Anwendung der oben beschriebenen Methode ein schlüssiges Bild, das mit den übrigen gewonnenen Erkenntnissen zum Deponieverhalten in guter Übereinstimmung steht. Dies bedeutet, daß die gegenüber den Eluattests nach DEV S4 vielfach postulierte höhere Schadstoffmobilisierung über das Sickerwasser im Laufe der bisherigen Untersuchungen nicht festgestellt werden konnte, sondern daß sich aus der Verhältnisbildung Sickerwasser/Gesamteluat im Gegenteil geringere Schadstoffbelastungen des Sickerwassers für viele Parameter erkennen lassen. Ausgehend von diesen Ergebnissen muß den Zuordnungswerten nach Anhang D der TA Abfall der oft negierte Vorsorgecharakter bezüglich der Feststellung der Mobilisierbarkeit von Schadstoffen zuerkannt werden.

## **7 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen**

### **7.1 Allgemeines**

Die Erstellung der umfangreichen Materialbilanz für die Abfallkörper in der Halle und in den offenen Forschungskassetten K und L ermöglichte die Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mit dem Ziel, mögliche Reaktionen zu erfassen und damit den stabilsten Zustand, den das System "Abfallkörper" einnehmen kann, zu beschreiben. Die Berechnungen wurden mit dem Programm EQ 3/6 in der Version 7.2b durchgeführt. In den Berechnungen wurden 38 Elemente, 590 wäßrige Spezies, 682 Minerale und 40 Gase berücksichtigt.

Für die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen werden neben der Massenbilanz der Elemente im Abfallkörper und seinem Wassergehalt die Gibbsschen Energien der Reaktanten benötigt. Außerdem müssen die Randbedingungen wie Druck und Temperatur sowie im Falle eines offenen Systems die Bedingungen des Austausches mit der Umgebung vorgegeben werden. Auf dieser Grundlage wird der Gleichgewichtszustand des gesamten Systems, d.h. der energetisch vorteilhafteste Zustand mit der entsprechenden Verteilung der Spezies auf verschiedene Festphasen sowie eine wäßrige und eine Gasphase errechnet. Dabei wird der durch die chemischen Analysen bestimmte Elementblock sukzessive in Wasser aufgelöst. Aus den Elementen werden wäßrige Spezies gebildet, diese in die stabilsten Spezies umgewandelt, und, falls eine Übersättigung vorliegt, die entsprechenden Minerale gebildet. Anschließend wird ein weiteres Segment des Elementblocks aufgelöst. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der gesamte Elementblock in Minerale, wäßrige Spezies und Gasphase umgewandelt ist. Damit bilden die Berechnungen die Richtung ab, in die sich das System "Abfallkörper" bewegt. Wesentliche chemische Eigenschaften und mögliche Reaktionen werden somit erfaßbar.

Die Berechnungen wurden für offene und geschlossene Systeme durchgeführt, wobei im offenen System ein Austausch mit den Atmosphärgasen Sauerstoff und Kohlendioxid zugelassen wurde.

Da trotz des umfangreichen Analysenprogramms nicht alle für die Elementbilanz benötigten Parameter mittels Routineanalytik erfaßt werden konnten, mußten Abschätzungen für die Elemente Brom, Fluor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff sowie den Gesamtorganikgehalt vorgenommen werden. Bei Brom und Stickstoff wurde davon ausgegangen, daß sie im Abfallkörper überwiegend als lösliche Salze vorliegen. Für die Abschätzung der Elementgehalte wurden die Eluatkonzentrationen zugrunde gelegt und auf das durchschnittliche Wasser-/Feststoffverhältnis im Abfallkörper hochgerechnet. Beim

Fluorgehalt wurde davon ausgegangen, daß die Hauptfluormengen in Calciumfluoridschlämmen vorliegen. Die Calciumgehalte der Schlämme wurden zur Abschätzung des Fluorgehaltes herangezogen, wobei angenommen wurde, daß 80 % aus  $\text{CaF}_2$  bestehen. Für den Organikgehalt des Abfallkörpers wurden die TOC-Gehalte der Abfälle herangezogen. Ausgehend von Erfahrungswerten über die Zusammensetzung des organischen Anteils wurde von einer summarischen Zusammensetzung des Organikanteils von  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$  ausgegangen. Bei den Berechnungen wurde vorausgesetzt, daß der Wasseranteil der Abfallkörper konstant bleibt, während der Frachtenaustrag über das Sickerwasser bis zum Jahresende 1995 berücksichtigt wurde.

Die Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte der Abfallkörper mußten ebenfalls abgeschätzt werden. Hier wurden weite Grenzen vorgegeben, innerhalb derer das Verhältnis Sauerstoff/Wasserstoff schwanken konnte: von 300 : 1, was in etwa der durchschnittlichen Zusammensetzung der Erdkruste entspricht, über 80 : 1, was einer durchschnittlichen Schieferzusammensetzung nahekommt, bis zu einem künstlich niedrigen Wert von 30 : 1, der in natürlichen Gesteinen nicht verwirklicht ist. Da der Organikgehalt in den drei Forschungsabschnitten gering ist, wird der Sauerstoff bei den Berechnungen im wesentlichen durch anorganische Substanz verbraucht. Für offene Systeme ergab sich dabei, daß Sauerstoff bis zu einem Verhältnis von 40 : 1 abgegeben wird. Bei niedrigeren Verhältnissen wird im offenen System Sauerstoff aus der Umgebung aufgenommen, während im geschlossenen System negative Redoxpotentiale erreicht werden. Allerdings liegt im geschlossenen System bei einem realistischen Sauerstoff-/Wasserstoff-Verhältnis von 80 : 1 das Redoxpotential noch bei +800 mV.

Es kann daher geschlossen werden, daß für die Abfallkörper in Raindorf die Sauerstoffzufuhr keinen kritischen Parameter darstellt, sondern daß die Variation des Sauerstoff-/Wasserstoffverhältnisses über einen weiten Bereich aufzeigt, daß die Abfallkörper oxidisch bleiben. Dieses Resultat wird auch durch die mineralogischen Befunde unterstützt, die nur oxidische Mineralneubildungen lieferten.

Gegenüber den ersten Ergebnissen der chemischen Gleichgewichtsberechnungen, die im ungekürzten Endbericht vom November 1996 aufgeführt sind, werden im folgenden die Ergebnisse neuerer Berechnungen vorgestellt, weil zum einen in der Zwischenzeit eine neue Programmversion mit einer erweiterten Datenbank beschafft wurde. Zum anderen wurden die Berechnungen auch für einen weiten Redoxbereich durchgeführt, so daß inzwischen umfassendere Erkenntnisse zum geochemischen Verhalten des Deponiekörpers vorliegen.

## **7.2 Ergebnisse**

Um einen möglichst weiten Bereich natürlicher Umweltbedingungen und ihrer Auswirkungen auf den Abfallkörper berücksichtigen zu können, wurde ein offenes System, in dem ein Austausch mit der Atmosphäre möglich ist, gewählt. Es wurde ein Redoxbereich von -150 bis +400 mV für die Berechnungen gewählt, der über den vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck der Gasphase variiert wurde. Außerdem wurde der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Luft vorgegeben, was bedeutet, daß das Wasser im Abfallkörper mit dem Kohlendioxid der Luft gesättigt ist, also das Wasser zu Beginn der Berechnungen bereits einen pH-Wert von 5,65 besitzt.

Die Eh- und pH-Werte natürlicher Systeme überstreichen weite Bereiche. Natürliche Wässer bewegen sich hauptsächlich zwischen pH-Werten von 6 und 8 und besitzen Redoxpotentiale von -400 bis +600 mV. Im Sickerwasser der Forschungsabschnitte in Raindorf, die derzeit noch für einen Regenwasserzutritt offen gehalten werden, werden Redoxpotentiale von +100 bis +200 mV und pH-Werte zwischen 7,5 und 8,5 gemessen. Sie sind somit dem Eh-pH-Milieu des Grundwassers vergleichbar. In älteren Sonderabfalldeponien bzw. Deponieabschnitten mit Oberflächenabdeckung wurden im Sickerwasser Redoxpotentiale um 0 mV gemessen. Es ist daher wahrscheinlich, daß nach Aufbringen der Oberflächenabdeckung

auf die Forschungsareale das Redoxpotential noch leicht absinken wird. Im folgenden werden die für 0 mV berechneten Ergebnisse schwerpunktmäßig diskutiert, da dieses Milieu am typischsten für den Fall eines nur noch begrenzten Austauschs mit der Atmosphäre ist. Die Einstellung niedrigerer Redoxpotentiale ist sehr unwahrscheinlich, weil in den Abfällen, die in der Deponie Raindorf abgelagert wurden, nur geringe Organikanteile (~ 3 %) vorhanden sind und der bakterielle Abbau vernachlässigbar gering ist.

Tab. II zeigt die Zusammensetzung der wäßrigen Gleichgewichtsphase für Kassette K bei -150, 0, 150 und 400 mV im Vergleich mit den durchschnittlichen gemessenen Sickerwassergehalten und den Werten, die sich nach rechnerischer Elimination der Übersättigung ergeben.

Tab. II: Gleichgewichtskonzentrationen in der wässrigen Phase in Kassette K für verschiedene Redoxpotentiale und gemittelte gemessene Sickerwasserkonzentrationen des ersten Halbjahres 1997 mit (SWber) und ohne (SWgem) rechnerische Elimination der Übersättigung in mg/l.

	berechnet	berechnet	berechnet	berechnet	SWgem	SWber
	-150 mV	0 mV	150 mV	400 mV	198 mV	198 mV
pH	7,46	7,46	7,46	7,46	8,04	7,78
Ag	3,3E-07	1,2E-04	4,0E-02	2,5E+00	<2,0E-02	<2,0E-02
Al	3,2E-05	3,2E-05	3,1E-05	3,1E-05	<5,0E-02	<5,0E-02
As	9,9E-02	4,6E-05	4,5E-05	4,5E-05	1,1E-01	8,9E-02
B	2,3E+01	2,3E+01	2,3E+01	2,3E+01	1,5E+01	1,5E+01
Ba	2,9E-02	2,9E-02	2,9E-02	3,0E-02	6,7E-02	7,4E-05
Br	2,7E+01	2,7E+01	2,7E+01	2,5E+01	1,4E+01	1,4E+01
C	3,5E+00	3,5E+00	3,5E+00	3,5E+00	5,8E+01	5,5E+00
Ca	2,8E+03	2,8E+03	2,9E+03	2,9E+03	6,5E+02	4,7E+02
Cd	8,1E-02	8,1E-02	8,4E-02	8,4E-02	1,1E-01	7,8E-03
Cl	1,4E+04	1,4E+04	1,4E+04	1,4E+04	4,6E+03	4,6E+03
Co	2,0E-03	2,0E-03	2,0E-03	2,0E-03	<2,0E-02	<2,0E-02
Cr	3,7E-09	3,7E-09	3,7E-09	8,0E-07	5,0E-02	5,0E-02
Cu	1,6E-04	1,6E-04	1,7E-04	5,2E-04	2,1E+00	1,9E-01
F	2,3E+00	2,3E+00	2,3E+00	2,3E+00	3,2E+00	2,7E+00
Fe	9,0E-03	2,5E-05	8,9E-08	1,4E-08	3,0E-02	2,2E-13
Hg	2,1E-15	2,8E-10	3,2E-05	4,3E-01	<1,0E-03	<1,0E-03
K	2,7E+02	2,7E+02	2,8E+02	2,8E+02	5,8E+02	5,8E+02
Li	1,9E+02	1,9E+02	1,9E+02	1,9E+02	1,9E+01	1,9E+01
Mg	1,4E+02	1,4E+02	1,5E+02	1,5E+02	2,2E+02	1,9E+02
Mn	2,0E+00	2,0E+00	2,0E+00	2,0E+00	9,0E-01	2,6E-02
Mo	6,2E-04	6,2E-04	6,1E-04	6,1E-04	3,1E-01	3,0E-01
N	3,6E+01	3,6E+01	3,6E+01	3,6E+01	4,5E+01	4,5E+01
Na	5,8E+03	5,8E+03	5,8E+03	5,8E+03	2,4E+03	2,4E+03
Ni	4,5E-01	4,5E-01	4,6E-01	4,6E-01	2,4E+00	2,4E+00
P	1,7E-06	1,7E-06	1,7E-06	1,7E-06	1,5E+00	1,5E+00
Pb	4,4E-01	4,5E-01	4,5E-01	4,5E-01	2,1E-02	2,1E-04
S	6,0E+02	6,0E+02	5,9E+02	5,9E+02	7,6E+02	7,6E+02
Sb	9,5E-03	9,5E-03	5,8E-04	3,5E-08	2,2E-02	5,0E-05
Se	2,1E-17	7,8E-18	8,2E-08	7,7E+00	1,8E-02	1,8E-02
Si	2,8E+00	2,8E+00	2,8E+00	2,8E+00	7,9E+00	7,9E+00
Sn	3,0E-03	3,0E-03	3,0E-03	3,0E-03	<3,0E-01	<3,0E-01
Sr	1,4E-01	1,4E-01	1,4E-01	1,4E-01	8,6E-02	1,9E-02
Ti	1,0E-05	1,0E-05	1,0E-05	1,0E-05	<5,0E-03	<5,0E-03
Tl	6,4E-08	2,6E-07	2,9E-08	3,3E-12	<5,0E-03	<5,0E-03
V	1,5E-02	1,3E+01	5,3E+01	5,3E+01	1,7E-02	1,7E-02
W	2,2E-04	2,2E-04	2,1E-04	2,1E-04	7,1E-02	7,9E-04
Zn	3,2E-01	3,2E-01	3,3E-01	3,3E-01	5,3E+00	5,1E-01

### 7.3 Diskussion der Ergebnisse

Der augenfälligste Unterschied zwischen wässriger Gleichgewichtsphase und gemessenen Sickerwasserkonzentrationen ist im Falle des Calciums zu verzeichnen. Während sich Gleichgewichtskonzentrationen von 2.800 mg/l errechnen, beträgt der momentane Durchschnittswert im Sickerwasser 650 mg/l. Die Löslichkeit der Calciumionen ist i.w. abhängig von den Carbonat- und Sulfatkonzentrationen, da Calciumcarbonat und -sulfat als Hauptphasen bei Überschreitung der jeweiligen Löslichkeitsgrenze ausfallen. Die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze des Calciumcarbonats ist wiederum abhängig vom pH-Wert der Lösung.

Für die wäßrige Gleichgewichtsphase errechnet sich ein niedriger Carbonatgehalt von ca. 20 mg/l, der den Sättigunggehalten von Grundwässern nahekommt. Der berechnete Wert liegt damit in der Größenordnung, die sich in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Atmosphäre einstellt. Für die Halle werden Gleichgewichtskonzentrationen des Calciums und des Carbonats gemessen, die nahe den berechneten liegen. Daher sind die Diskrepanzen zwischen gemessenen und berechneten Werten in den offenen Forschungskassetten eindeutig auf Ungleichgewichtszustände zurückzuführen. Für das Vorliegen eines Ungleichgewichts spricht auch die Calcit-Übersättigung in den offenen Forschungskassetten, die gleichfalls in der Halle nicht beobachtet wird. Zwei Gründe sind maßgeblich für das Nichtgleichgewicht in den offenen Forschungskassetten: zum einen hat das aus dem Abfallkörper der Halle austretende Sickerwasser aufgrund des mangelnden Regenwasserzutritts deutlich längere Verweilzeiten im Abfall, so daß die Carbonatfällung dort weiter fortschreiten kann als in den offenen Kassetten. Zum anderen lagern in beiden offenen Kassetten auch größere Anteile leicht löslicher Carbonate, die bei Regenwasserzutritt aufgelöst werden. Zwar setzt auch hier die Calciumcarbonatfällung ein, doch verläßt das übersättigte Sickerwasser hier den Abfallkörper bereits vor Einstellung des Gleichgewichts. Aufgrund des hohen Angebotes löslichen Carbonats sinken die Calciumgehalte auf Werte deutlich unterhalb der Gleichgewichtskonzentration. Je länger die wäßrige Phase im Abfallkörper verbleiben kann, desto mehr ist eine quantitative Calciumcarbonatausfällung zu erwarten. Nach dem Massenwirkungsgesetz müssen die Calciumgehalte der Lösung mit fallenden Carbonatgehalten der Lösung steigen. Es kann also erwartet werden, daß nach Aufbringung der Oberflächenabdeckung eine Annäherung an das berechnete Gleichgewicht in den offenen Forschungskassetten stattfinden wird.

Zu den hohen berechneten Calciumkonzentrationen trägt neben dem Calciumcarbonatgleichgewicht auch das Calciumsulfatgleichgewicht bei. Die Löslichkeit des Sulfats bestimmt sich über die Gipslöslichkeit. Tatsächlich entsprechen die berechneten Sulfatkonzentrationen in der wäßrigen Phase auch im wesentlichen der Löslichkeit des Gipses. Allerdings befindet sich nicht alles Sulfat als freies  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion in Lösung, sondern wegen der hohen Natriumkonzentrationen auch als  $\text{NaSO}_4^-$ -Komplex. (zu ca. 20 %). Dasselbe Phänomen trifft für Lithium zu. Dies trägt wiederum dazu bei, daß wegen des geringeren  $\text{SO}_4^{2-}$ -Angebotes mehr Calcium in der wäßrigen Phase verbleibt.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen den errechneten Gleichgewichtskonzentrationen und den gemessenen Werten ist für leicht lösliche Salze zu verzeichnen. Während die Gleichgewichtskonzentrationen für Natrium und Chlorid bei 5.800 bzw. 14.000 mg/l liegen, weist das Sickerwasser lediglich Konzentrationen von 2.560 (Na) bzw. 5.440 mg/l (Cl) auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich der Abfallkörper nicht tatsächlich im Gleichgewicht befindet, sondern das eindringende Regenwasser den Abfallkörper schnell und z.T. ungleichmäßig durchströmt. Wie Beobachtungen an älteren, abgedeckten Deponien und an Abfällen, die in einer Halle eingelagert wurden, zeigen, steigen die Salzkonzentrationen des Sickerwassers entsprechend der Verlangsamung des Flusses im Abfallkörper an und nähern sich den Gleichgewichtskonzentrationen.

Bei Betrachtung der gemessenen und errechneten Konzentrationen von Metallen fällt auf, daß die Konzentrationen von As, Cr, Cu, Mo, Ni, P und Se im übersättigungsbereinigten Sickerwasser zum Teil höher liegen als die Gleichgewichtskonzentrationen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Fixierungs- und Mineralisierungsprozesse, die sich in den Mineralneubildungen manifestieren, zwar fortschreiten, aber noch keinesfalls abgeschlossen sind. Insgesamt ist festzustellen, daß die wiederholte Ablagerung der Abfälle übereinander und das durchströmende Wasser zu einer Vergleichmäßigung der Verhältnisse im Deponiekörper beitragen, wie sich auch an den ähnlichen Abfolgen neugebildeter Minerale im gesamten Deponiekörper erkennen läßt. Vor diesem Hintergrund ist zu verstehen, daß die Metallgehalte im Sickerwasser zunächst noch relativ hoch sind, später aber abfallen. Tatsächlich zeigt sich im Sickerwasser der Deponie Raindorf für einige Metalle eine Tendenz

sinkender Gehalte, während für andere noch schwankende Konzentrationen gemessen werden, bei denen die Mittelwerte stagnieren. Auch hier läßt sich beobachten, daß sich bei größerer Regenwasserzufuhr (größere für Regenwasserzutritt offene Fläche in L im Vergleich zu K) gleichmäßigere Verhältnisse in den Konzentrationsverläufen der Metalle einstellen.

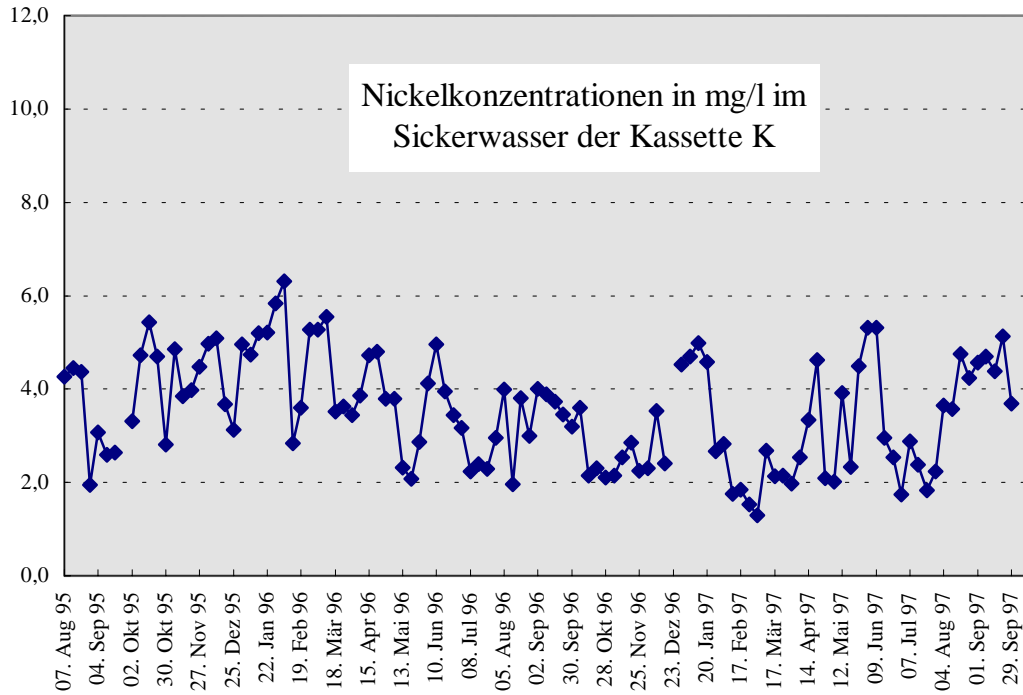


Abb. 10: Nickelkonzentrationen im Sickerwasser der Kassette K

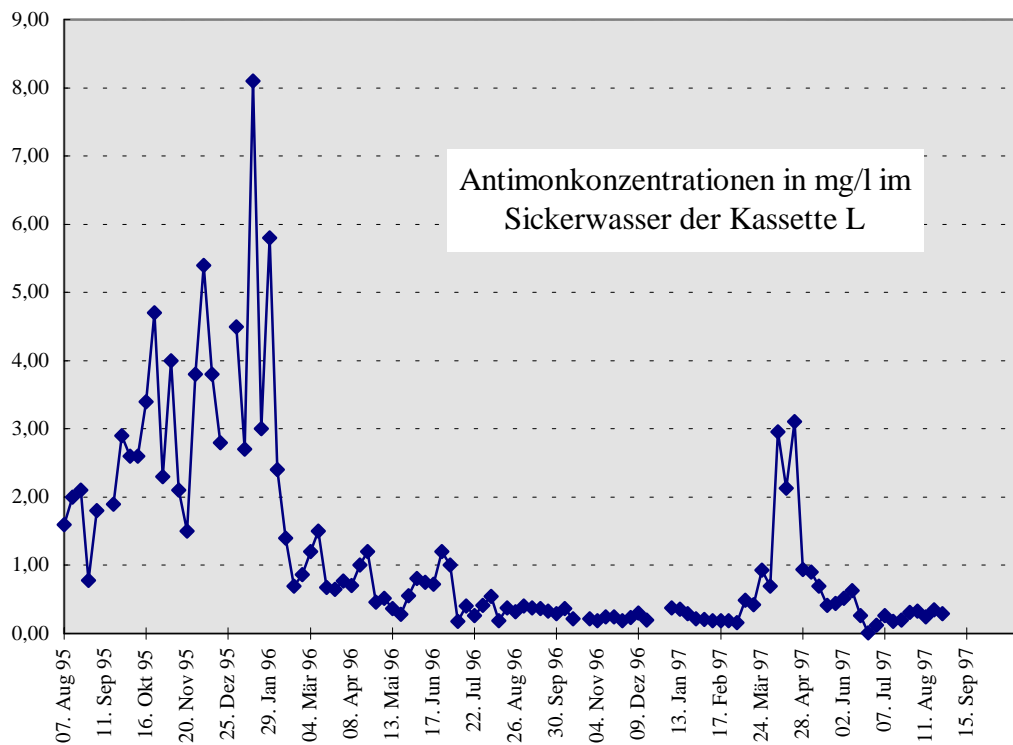


Abb. 11: Antimonkonzentrationen im Sickerwasser der Kassette L (höhere Gehalte im Zeitraum März/April 1997 bedingt durch intensive Spülung der Sickerrohre)

Die berechneten Gleichgewichtskonzentrationen liegen für Blei und Mangan sogar etwas höher als die derzeit gemessenen. Bei Blei ist dies auf den Einfluß der höheren Ionenstärke der berechneten wässrigen Phase zurückzuführen, die zur Bildung von Chlorokomplexen mit einer etwas höheren Löslichkeit führt. Außerdem wirkt sich der etwas höhere pH-Wert des Sickerwassers gegenüber der CO<sub>2</sub>-gesättigten wässrigen Phase aus. Zusammenfassend ist festzustellen, daß sowohl die berechneten wässrigen Gleichgewichtskonzentrationen über einen weiten Eh-Bereich als auch die derzeitigen Sickerwasserfrachten von Schadstoffen als niedrig einzustufen sind.

Abb. 12 zeigt die für 0 mV berechnete Gleichgewichtszusammensetzung des Abfallkörpers einschließlich des Mengenanteils der wässrigen Phase sowie des Umfangs der Gasabgabe an die Umgebung.

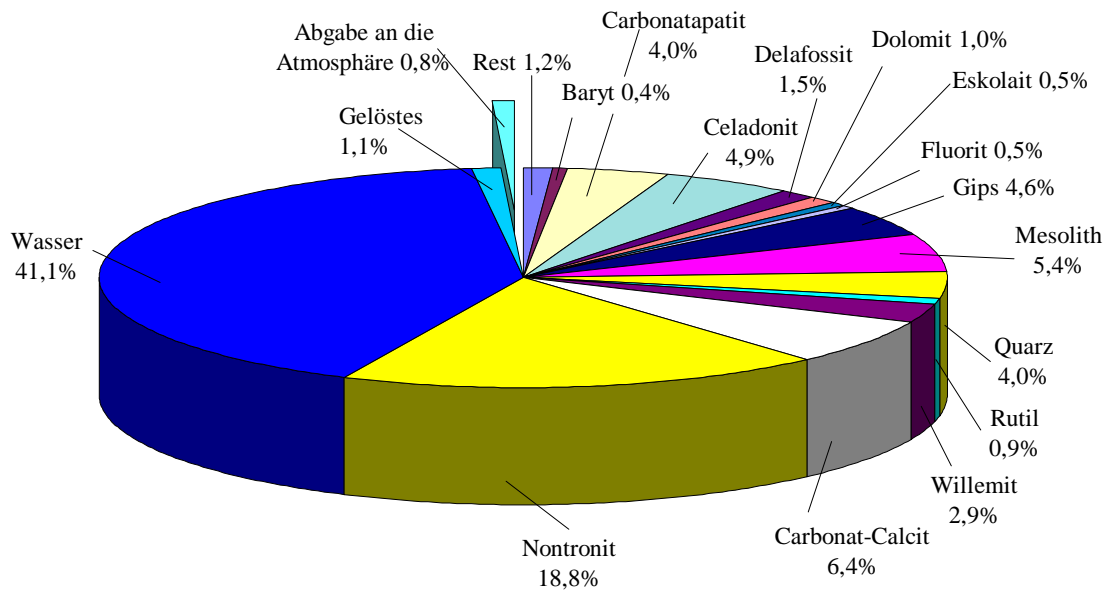


Abb. 12: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung des Abfallkörpers der Forschungskassette K aufgetragen in Masseprozenten.

Die errechneten Hauptmineralphasen und ihre Anteile ändern sich bei Variation des Redoxpotentials nur geringfügig. Im wesentlichen errechnen sich für den Gleichgewichtszustand Schichtsilikate wie Nontronit und Celadonit bzw. Mesolith als Vertreter der Zeolithreihe, die sich in der Natur unter Standardbedingungen ausbilden, wenn auch in deutlich längeren Zeiträumen als der bisherigen Ablagerungszeit der Abfälle. Sie wurden deshalb auch mineralogisch bisher nicht nachgewiesen. Der berechnete Dolomit lässt sich in dem jungen Abfallkörper in Raindorf ebenfalls noch nicht nachweisen. Dies ist jedoch wegen der bekannten langsamen Bildung von Dolomit während der Diagenese von Sedimenten auch nicht zu erwarten. Die Bildung von Carbonat-Calcit, der als Mischreihe, die auch Magnesit, Rhodochrosit, Siderit, Smithsonit und Strontianit umfasst, errechnet wird, wurde im Abfallkörper bereits mehrfach nachgewiesen. Quarz, Rutil und Fluorit wurden im Abfallkörper zwar gefunden, es ist aber zumindest für die beiden erstgenannten wahrscheinlich, daß sie bereits in kristallinem Zustand in Abfällen auf die Deponie gelangten. Für Rutil ist dabei anzumerken, daß sein Stabilitätsfeld in Eh-pH-Diagrammen von  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  überlagert wird, dessen Bildung zunächst erwartet werden kann, wenn Titan in reaktiver Form auf die Deponie gelangt. Auch für Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ist ein Eintrag in den Deponiekörper wahrscheinlich, allerdings wurden in den abgelagerten Abfällen Chromhydroxidminerale gefunden, als deren stabiles Endglied Eskolait angesehen werden kann. Gips wurde als Neubildung eindeutig nachgewiesen.

Tab. III: Restliche Gleichgewichtsphasen in Masseprozent pro kg Abfall

restliche Gleichgewichtsmineralphasen	Anteil in Masseprozent pro kg Abfall
Pyromorphit ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ )	0,40490
Liebenbergit ( $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ )	0,31501
Pandermit ( $\text{Ca}_5\text{B}_{12}\text{O}_{23}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	0,22700
Kassiterit ( $\text{SnO}_2$ )	0,13062
Bleimolybdat ( $\text{PbMoO}_4$ )	0,03151
Vanandiumoxid ( $\text{V}_2\text{O}_4$ )	0,01613
Calciumwolframat ( $\text{CaWO}_4$ )	0,01495
Cobaltsilikat ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ )	0,01336
Antimonhydroxid ( $\text{Sb}(\text{OH})_3$ )	0,00723
Nartiumhydroxocadmat ( $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ )	0,00566
Bariumarsenat ( $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ )	0,00365
Quecksilber (Hg)	0,00139
Naumannit ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ )	0,00124
Thalliumselenid ( $\text{Tl}_2\text{Se}$ )	0,00019
Silber (Ag)	0,00001
Summe	1,17288

Als schwermetallhaltige Gleichgewichtsphasen wurden für Nickel, Zink und Cobalt Silikate der Formel  $\text{Me}_2\text{SiO}_4$  errechnet. Der berechnete Willemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) wird gelegentlich als Sekundärmineral auf Zinklagerstätten beschrieben, allerdings ist die Bildung von Hemimorphit ( $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) im Abfallkörper wahrscheinlicher, da er als Sekundärmineral verbreiteter ist und Pseudomorphosen von Hemimorphit nach Willemit (d.h., Hemimorphit bildet sich auf Kosten des Willemits, wobei die äußere alte Kristallform beibehalten wird) auf Zinklagerstätten bekannt sind. Ähnlich verhält es sich bei Nickel, wo sich Liebenbergit ( $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ) errechnet. Eine in der Natur weit verbreitete Gruppe von Sekundärmineralen auf Nickellagerstätten stellt die Garnieritgruppe dar ( $(\text{Ni},\text{Mg})_6[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ). Für diese Minerale existieren keine Stoffdaten in der Datenbank, was sich wahrscheinlich auf den schwankenden Chemismus dieser Verwitterungsprodukte zurückführen läßt. Für die für Cobalt berechnete Phase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ließen sich bisher keine Belege für ein natürliches Vorkommen finden. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch für Cobalt die Bildung von Mischphasen erwartet werden kann. Es ist jedoch herauszustellen, daß die chemische Ähnlichkeit der einfacheren berechneten Gleichgewichtsphasen und der

in der Natur verbreiteten Verwitterungsminerale auch hier die Richtung abzeichnet, in die die Mineralisation fortschreiten wird.

Bei Vergleich der für unterschiedliche Redoxpotentiale berechneten schwermetallhaltigen Gleichgewichtsphasen ergeben sich für Kupfer und Mangan verschiedene Gleichgewichtsphasen. Während sich bei niedrigeren Redoxpotentialen Rhodochrosit als manganhaltige Gleichgewichtsphase errechnet, bildet sich bei +600 mV Pyrolusit ( $\text{MnO}_2$ ) mit einer geringeren Restlöslichkeit. Für Kupfer kann festgestellt werden, daß sich bei niedrigeren Redoxpotentialen Delafossit errechnet, während bei +600 mV Tenorit erscheint. Da davon ausgegangen werden muß, daß kein völlig einheitliches geochemisches Milieu in den Abfallkörpern herrscht, wird mit dieser Bandbreite deutlich, welche Mineralphasen sich im Abfallkörper bilden können. Dies gilt vor allen Dingen vor dem Hintergrund, daß Pyrolusit sowie verschiedene den errechneten kupferhaltigen Phasen verwandte Sekundärminerale bereits mineralogisch identifiziert wurden.

Auch für Antimon, Blei, Cadmium, Quecksilber, Selen, Thallium und Vanadium errechnen sich unterschiedliche Mineralphasen für unterschiedliche Redoxpotentiale, wobei allerdings über weite Bereiche oxidische Phasen vorherrschen (bzw. im Falle des Quecksilbers elementar vorliegen), die überwiegend in der Natur als Sekundärbildungen auf Erzlagerstätten auftreten.

Für die meisten Schwermetalle wurden bisher Sulfate und Phosphate, aber auch Carbonate und basische Mischsalze als Mineralneubildungen identifiziert, von denen einige auch typische Sekundärbildungen auf Lagerstätten darstellen. Hier bilden die errechneten Minerale sicherlich vereinfachte Endglieder der Mineralneubildungsprozesse ab, die Richtung der Mineralneu- und -umbildung ist damit aber deutlich vorgegeben und stimmt gut mit den bisherigen mineralogischen Beobachtungen überein (Kap. 8).

## **8 Mineralogische Untersuchungen**

### **8.1 Allgemeines**

Nach Abschluß der Befüllung der offenen Forschungskassetten und der Halle wurden Ende Juli 1993 Kernbohrungen im Deponiekörper durchgeführt. Drei Bohrungen wurden in den offenen Forschungskassetten niedergebracht, eine Bohrung in der Halle. Damit sollten mögliche Unterschiede der Mineralisation unter Einlagerungsbedingungen in der Halle und in den offenen Abschnitten mit Niederschlagszutritt festgestellt werden. Außerdem wurde eine Bohrung in einem Bereich abgeteuft, wo Schlacken mit einer Restwärme nach dem Quenchen von ca. 38 °C abgelagert worden waren, die wegen der Überdeckung mit anderen Abfällen nur langsam abklingen konnte. Nach zwei Jahren wurde 1995 eine zweite Bohrkampagne durchgeführt. Als Bohrverfahren wurde ein Rammkernsondierverfahren gewählt. Die Durchmesser der Kerne betragen 8 cm.

Die mineralogischen Untersuchungen - Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Pöllmann, Lehrstuhl für Mineralogie/Geochemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg - umfaßten röntgenographische Phasenanalysen aller Proben und von Übergangsbereichen, rasterelektronenmikroskopische Mineralbeschreibungen von Reaktionszonen (teilweise mit Elektronenmikroanalyse) sowie eine mikroskopische Erfassung des Mineralbestandes. Weiterhin wurden Pastenversuche zur Erzielung eines Zeitraffereffektes bei der Kristallisation von Phasen in den erbohrten Abfällen durchgeführt.

## 8.2 Ergebnisse

### 8.2.1 Bohrungen

Die röntgenographischen Untersuchungen der Bohrkerne der 1. Bohrkampagne ergaben für fast alle Proben Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) bzw. Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) und Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) als mineralogische Hauptphasen. In mehreren Proben konnten auch Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) festgestellt werden. Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ließ sich ebenfalls in einigen Proben nachweisen. Auch Schichtminerale wie Pyrophyllit ( $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) und Kaolinit ( $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) konnten in einigen Proben beobachtet werden.

Nach Abschluß der Untersuchungen der 1. Bohrkampagne konnten keine signifikanten Unterschiede im Hauptmineralbestand von Halle und offenen Forschungskassetten festgestellt werden. Auch die Bohrkerne, die aus dem Gebiet leicht erhöhter Temperaturen entnommen worden waren, zeigten in ihrem Mineralbestand keine erkennbaren Unterschiede gegenüber den übrigen Bohrproben. Folgende Tendenzen waren erkennbar:

In Galvanikschlämmen konnten an mehreren Proben wasserreiche Mischkristallisationsbildungen wie Glieder der Hydrotalkitgruppe  $\text{Me}_6^{2+} \text{Me}_2^{3+} [(\text{OH})_{16}\text{CO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit einem breiten möglichen Übergangsmetallinventar festgestellt werden. Vereinzelt konnte in Schlämmen Apatit bzw. Fluorapatit ( $\text{Ca}_5(\text{F},\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ) beobachtet werden. Auch Phosphorminerale wie Vivianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) und Strengit ( $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) fanden sich in den Schlämmen.

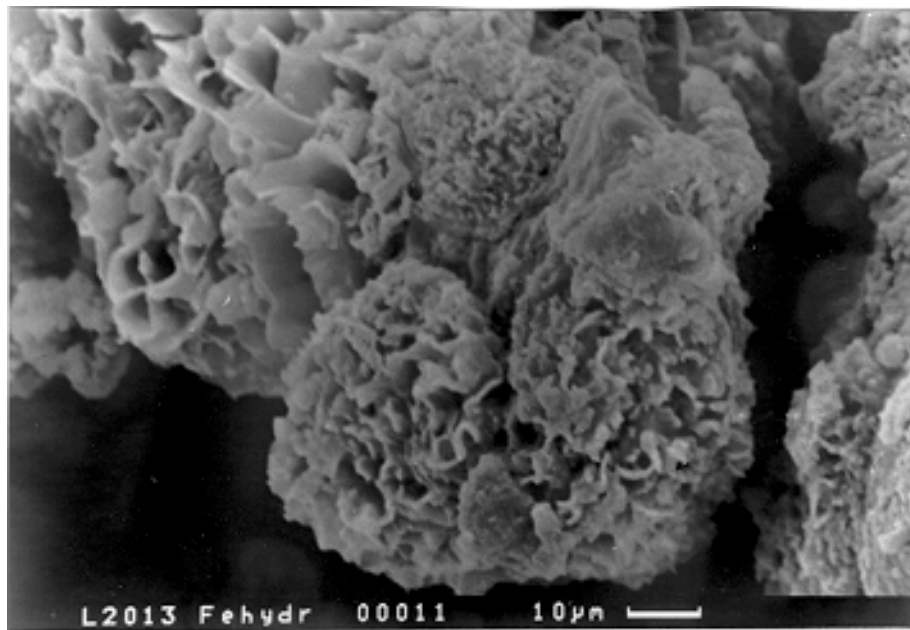


Abb. 13: Auskristallisation von Eisenhydroxid aus amorpher Masse

In einem Horizont, in dem Galvanikschlamm gemischt mit Schlacke vorliegt, konnte der Beginn der Auskristallisation von Eisenhydroxid aus einer Gelphase beobachtet werden. In diesem Stadium ist die Ausbildung von Flächen aus der umgebenden, amorphen schwarzen Masse zu erkennen (Abb. 13). In der Gruppe der "Vorgemischten Abfälle zum Zwecke der Ablagerung" treten neben Gips, Quarz und Calcit als verbreiteten Mineralen Einzelfunde von Willemseit ( $(\text{Ni},\text{Mg})_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) und Whewellit ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) auf. Korund und Graphit sind ebenfalls feststellbar.

In Schlacken konnten neben Hämatit und Magnetit Korund, Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), Franklinit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) und Mullit ( $\text{Al}_3[\text{O}_3(\text{O}_{0,5},\text{OH},\text{F})\text{AlSi}_3\text{O}_{16}]$ ) sowie Graphit gefunden werden. Ebenso

wie Korund kann Rutil in den Schlacken eine Neubildung bei der thermischen Behandlung darstellen, während die in Abfällen aus der Abwasserreinigung bzw. in Schleifschlämmen festgestellten Korund- und Rutilanteile bereits als solche in den Abfällen in die Deponie gelangt sind. Mullit stellt ein typisches Hochtemperatursilikat dar, das bei Verhüttungs- und Verbrennungsprozessen häufiger entsteht. Franklinit als ein Ferritspinell ist ebenfalls typisch für höhere Bildungstemperaturen. Sowohl Spinelle als auch Graphit stellen häufig anzutreffende Schlackebestandteile dar. Als eine Neubildung im Abfallkörper, die auf einer Schlacke aufgewachsen ist, wurde Thumasit ( $\text{Ca}_3[\text{CO}_3|\text{SO}_4|\text{Si}(\text{OH})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) identifiziert.

Die Schlacken zeigten zunächst noch hauptsächlich das charakteristische Mineralinventar der durch die thermische Abfallbehandlung entstandenen Mineralphasen. Bei den Schlämmen hingegen war bereits der Beginn einer In situ-Neubildung von wasserhaltigen Mineralen zu erkennen, wobei die ersten Bildungen neben Hydrotalkit im wesentlichen als Kristallisate von Hydroxiden bzw. Phosphaten erkannt werden konnten, die bei der Abwasserbehandlung gefällt worden waren.

In der Halle waren gegenüber den offenen Forschungskassetten in den Bohrproben der ersten Bohrkampagne mit Ausnahme des Doppelhalogenids Elpasolit ( $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ ) keine zusätzlichen Mineralphasen identifizierbar. Allerdings zeigte sich schon beim Vergleich der ersten Bohrproben, daß im feuchteren Milieu der offenen Forschungskassetten eher Mineralneubildungen stattfinden als im trockenen Ablagerungsklima in der Halle.

Eine Abschätzung des amorphen Anteils der Proben mittels Rietveld-Analyse ergab, daß maximal 15 %, häufig nur um 3 % des Inventars der Bohrproben in kristallinem Zustand vorlag.

Gegenüber den Bohrungen, die direkt nach Abschluß der Einlagerung der Abfälle durchgeführt wurden, ließen die Bohrkerne der 2. Bohrkampagne das Fortschreiten der Mineralisation erkennen. Wie in den Bohrproben der ersten Bohrkampagne traten in den im Jahre 1995 erbohrten Bohrproben Quarz, Calcit und Gips als Hauptphasen auf. Allerdings wurde Gips in den offenen Kassetten zwar häufig, aber nicht durchgängig angetroffen, während er sich in nahezu allen in der Halle erbohrten Horizonten als Hauptphase fand. Dagegen trat in den Bohrkernen aus den offenen Kassetten im Jahre 1995 als sulfatführendes Mineral häufig Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_4|\text{SO}_4]_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) auf. Die Ergebnisse der zugehörigen EDAX-Analyse (electron dispersive analytical X-ray microscopy) zeigten, daß kein nennenswerter Einbau von Fremdionen in die Ettringitstruktur stattgefunden hat. Nur Eisen und Chlor fanden sich der Größenordnung einiger Prozente. In dem Milieu des Deponiekörpers bildete sich offensichtlich gewöhnlicher Sulfatettringit.

Während die wohl hauptsächlich schon über die Abfälle in die Deponie eingetragenen Oxide Quarz, Korund, Hämatit, Magnetit, Rutil und Franklinit in nach 3 Jahren Ablagerungszeit gezogenen Kernen ebenso gefunden werden konnten wie bereits in den ersten Bohrkernen, wurde Lepidokrokit erstmalig beobachtet. Dies gilt ebenso für Spencerit sowie nicht näher spezifizierte Metallphosphathydroxidhydrate als phosphathaltige Minerale. Auch sie traten in der Halle und den offenen Forschungskassetten erstmalig auf.

Teilweise waren jedoch unterschiedliche Mineralneubildungen in der Halle und den offenen Forschungskassetten erkennbar. So konnte Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), der sich aus dem CaO thermisch behandelter Abfälle wie Schlacken und Ofenausbruch bildet, bei Niederschlagszutritt festgestellt werden, in der Halle bisher jedoch nicht. Als carbonatische Bildungen waren in den offenen Kassetten Hydrotalkit sowie Zarait ( $\text{Ni}_3[(\text{OH})_4|\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) mit entsprechenden Kristallwassergehalten zu verzeichnen, während sich in der Halle Azurit ( $\text{Cu}_3[(\text{OH})|\text{CO}_3]_2$ ) als basisches Kupfercarbonat ohne Kristallwasseranteil beobachten ließ. In den offenen Kassetten konnten als sulfathaltige Minerale neben dem schon behandelten

Ettringit Wroewolfeit ( $\text{Cu}_4[(\text{OH})_4|\text{SO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und Retgersit ( $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) beobachtet werden, während Gips in der Halle das einzige identifizierte Sulfatmineral darstellte.

Auch für die Gruppe der Phosphate wird deutlich, daß sich in den Jahren seit der ersten Bohrkampagne bei Wasserzutritt eine beachtliche Vielfalt von Mineralphasen entwickeln konnte, während die Abfolge in der Halle mit dem bereits erwähnten Spencerit sowie dem gelegentlichen Auftreten von Metallphosphathydroxhydraten deutlich eintöniger ausfiel.

### 8.2.2 Pastenversuche

Die in beiden Bohrkampagnen geborgenen Proben wurden Pastenreaktionen bei 60 °C ausgesetzt, um durch eine unter mineralogischen Gesichtspunkten milde Temperaturerhöhung die Kristallisation aus der überwiegend amorphen Masse beschleunigen zu können. Die Zeitrafferversuche wurden durchgeführt, indem Pasten unter Versetzen eines Teils Feststoff mit fünf Teilen Wasser hergestellt wurden. Die so vorbereiteten Proben wurden in Polyethylen-Flaschen gefüllt und einen Monat lang unter regelmäßigem Aufschütteln bei 60 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Anschließend wurden die Proben abfiltriert und der Rückstand röntgenographisch auf seinen Phasenbestand untersucht.

In den Proben aus den offenen Forschungskassetten und der Halle bildeten sich während der Temperaturbehandlung unter Wasserzugabe als relativ verbreitete Phasen Gibbsit bzw. Bayerit als  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Modifikationen sowie Minerale der Hydrotalkit-Gruppe als Mischcarbonate, in die Übergangsmetalle in unterschiedlichem Maße eingebaut werden können.

Bei beiden Probenarten ließ sich ebenfalls beobachten, daß die erhöhte Temperatur die Neubildung bzw. Umwandlung von Mineralphasen beschleunigte. So bildete sich in beiden Fällen Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in den bei 60 °C gelagerten pastösen Proben, während bei Umgebungstemperatur eher die Bildung von Lepidokrokit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) zu verzeichnen war. Hierin kommt zum Ausdruck, daß bei erhöhter Temperatur die Bildung von Hämatit aus Ferrihydrid (amorphes Fe(III)-Hydroxid) gegenüber Eisenhydroxidmineralen wie Goethit oder Lepidokrokit bevorzugt ist.

Ein weiterer Effekt, der wahrscheinlich auf die leicht erhöhten Temperaturen der Pastenversuche zurückgeführt werden kann, ist die Bildung von Graftonit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) in den Pastenversuchen an Abfällen, die drei Jahre in den offenen Forschungskassetten gelagert hatten. In den unbehandelten Bohrproben fand sich dagegen die Modifikation Sarkopsid.

### 8.3 *Diskussion der Ergebnisse für Bohrkerne und Pastenversuche*

Bei Vergleich der abfalltypischen Paragenesen in den erbohrten Abfällen, die 1 bzw. 3 Jahre in der Deponie lagerten, fällt auf, daß in den offenen Kassetten nach längerem Wasserzutritt auch in den Schlacken wasserhaltige Minerale wie Spencerit gefunden werden konnten, der sich auch in Galvanikschlämmen identifizieren ließ. Besonders in Horizonten, in denen thermisch behandelte Abfälle und Schlämme miteinander vermischt liegen, fanden sich zahlreiche Mineralneubildungen. Auch dieses Ergebnis zeigt, daß neben einem ausreichenden Wasserangebot vor allen Dingen die Vermischung von Abfällen bzw. Sickerwasser mit unterschiedlichem Ionenangebot eine wesentliche Bedingung für eine möglichst flächenhafte Mineralneubildung bildet.

Bei den Pastenversuchen, die an den nach 3 Jahren unter Niederschlagszutritt und -ausschluß abgelagerten Abfällen durchgeführt wurden, entstanden z.T. unterschiedliche Minerale in den Bohrproben aus den offenen Forschungsbereichen und der Halle. So ist hervorzuheben, daß während der Pastenversuche neben den Phasen, die bereits beschrieben wurden, in den offen gelagerten Abfällen noch zahlreiche Sulfat und Phosphat

enthaltende Mischsalze kristallisierten. Die Bildung solcher Phasen läßt sich in den Bohrproben aus der Halle nur ansatzweise erkennen, obwohl für die Zeit der Pastenversuche ein ausreichendes Wasserangebot zur Verfügung gestellt wird.

Auch die Ergebnisse der Pastenversuche stützen die Beobachtung einer weitgehenden Übergangsmetallfixierung im Deponiekörper, deren Ausmaß zum großen Teil durch das Wasserangebot sowie durch die für Kristallisationsvorgänge zur Verfügung stehende Zeit begrenzt ist. Sowohl die Untersuchung der in zweijährigem Abstand gewonnenen Bohrproben als auch die Pastenversuche lassen erkennen, daß die Fixierungsvorgänge bei entsprechendem Wasserangebot fortschreiten.

## **9      Schlußfolgerungen zum Gefährdungspotential**

Wenn auch aufgrund der Heterogenität des Abfallkörpers keine völlige Gleichgewichtseinstellung erwartet werden kann, ist die Richtung der Entwicklung des Systems "Abfallkörper" erkennbar. Als wichtiges Ergebnis der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen kann hervorgehoben werden, daß das Gleichgewicht für alle Komponenten völlig auf der oxidischen Seite liegt. Es läßt sich aufgrund des Chemismus keine Tendenz des Systems in Richtung eines reduzierenden Milieus feststellen.

Die Gleichgewichtsberechnungen ergeben außerdem, daß der Abfallkörper eine hohe Basizität besitzt. Neugebildete basische Mischsalze, die mineralogisch identifiziert werden konnten, belegen die Existenz eines entsprechenden Milieus. Die Beständigkeit dieses Milieus über sehr lange Zeiträume bildet sich u.a. darin ab, daß im offenen System der Austausch mit dem Atmosphärgas  $\text{CO}_2$  dazu führt, daß eine wäßrige Phase mit pH 5,65 mit dem Abfallkörper reagiert. Diese wäßrige Phase ist damit um eine pH-Einheit saurer als der derzeit in Raindorf fallende Niederschlag (pH 6,5), so daß bereits ein Einfluß sauren Regens in die Berechnungen eingeht. Der pH der so berechneten Gleichgewichtsphasen bewegt sich dann immer noch zwischen 7 und 7,7.

Überhaupt bildet sich sowohl in den Ergebnissen der Gleichgewichtsberechnungen als auch den bisher vorliegenden mineralogischen Beobachtungen deutlich ab, daß anorganisch-chemische Vorgänge das Verhalten des Abfallkörpers bestimmen. Die beobachteten und zu erwartenden Eh-pH-Bedingungen können als besonders günstig für eine Schadstoffixierung angesehen werden.

- Eine bakterielle Tätigkeit ist allein schon aufgrund der geringen biologisch verwertbaren Organikgehalte von Abfällen und Sickerwässern sowie des Fehlen bakterieller Abbauprodukte in den Sickerwässern weitestgehend ausgeschlossen. Außerdem sind in der Gasphase kein  $\text{H}_2\text{S}$  oder Methan als typische Produkte des anaeroben Abbaus organischen Substrats festzustellen. Die Gehalte des Sickerwassers an kurzkettigen Carbonsäuren als typische Stoffwechselprodukte zeigen, daß die gesamte, also auch die aerobe, bakterielle Tätigkeit als sehr gering eingestuft werden kann. Zusätzlich lassen die Temperaturverläufe im Deponiekörper ebenfalls erkennen, daß keine durch biologische Aktivität bedingten erhöhten Temperaturen wie in Hausmülldeponien auftreten.
- Eine Mobilisierung von Schadstoffen, die in der SAD Raindorf überwiegend in Form von Übergangsmetallen vorliegen, über organische Komplexbildung ist zum einen aufgrund der geringen Organikmengen, die in das Sickerwasser gelangen, unwahrscheinlich. Zum anderen zeigten Überschlagsrechnungen des maximalen mobilisierenden Einflusses von Komplexbildnern bei den Organikgehalten des Raindorfer Sickerwassers, daß über diesen Pfad kein umweltrelevanter Schadstoffaustrag aus dem Abfallkörper vorliegen kann. Durch die geringen Metallgehalte in Sickerwässern aus älteren Deponien, die

höhere Organikanteile im Sickerwasser aufweisen, wird dieser Befund eindrucksvoll gestützt.

- Eine direkte Umweltgefährdung durch Austrag toxischer und/oder persistenter organischer Verbindungen über den Sickerwasser- oder Gaspfad kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Untersuchungen äußerst geringe Gehalte an relevanten organischen Schadstoffen in Abfällen und Sickerwässern ergaben.
- Ein Mobilisierungseffekt von Übergangsmetallen durch anorganische Komplexbildung, der zu Metallkonzentrationen von einigen mg/l führen würde, ist auf der Grundlage der Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen eindeutig zu verneinen.
- Aus den Gleichgewichtsberechnungen läßt sich ableiten, daß das System einem Zustand zustrebt, in dem die anorganischen Schadstoffe hauptsächlich in oxidischen Verbindungen, die auch in der Natur unter atmosphärischen Bedingungen gefunden werden, eingebunden vorliegen.
- Die mineralogischen Untersuchungen belegen, daß eine Fixierung von Übergangsmetallen hauptsächlich durch Kristallisation von Mischsalzen stattfindet. Die Unterschiede im Mineralbestand der nur knapp zwei Jahre auseinanderliegenden Bohrkampagnen 1 und 2 sowie die Ergebnisse der Pastenversuche zeigen jedoch ein Fortschreiten der Entwicklung des Mineralbestandes in Richtung des errechneten Gleichgewichtszustandes.
- Dabei ist festzuhalten, daß im Gegensatz zu den Metallen leicht lösliche Salze nicht im Deponiekörper zurückgehalten werden. So lange Wasser in den Abfallkörper eindringt, werden die löslichen Salze über das Sickerwasser ausgetragen.
- Unter dem Gesichtspunkt der Mineralneubildung ist für die unterschiedlichen Ablagerungsbedingungen in Halle und offenen Kassetten hervorzuheben, daß der Niederschlagseintrag in die offenen Kassetteile bewirkt, daß diese schneller und verbreiteter stattfinden kann als in der Halle.

**Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in der fünfjährigen Periode intensiver Beobachtung des Abfallkörpers in keinem Falle Prozesse beobachtet werden konnten, die zu einer Schadstoffmobilisierung führen. Im Gegensatz zeigen die vorliegenden Untersuchungen und Berechnungen, daß eine Fixierung vieler Metalle stattfindet. Für die Zukunft ist aus diesen Gründen und in Analogie zu älteren Deponien ein Absinken des Schadstoffaustrages zu prognostizieren.**

## 10 Schlußfolgerungen zur TA Abfall-konformen Betriebsweise von Sonderabfalldeponien

Im folgenden werden Festlegungen der TA Abfall, zu deren Überprüfung die Untersuchungsergebnisse des Projektes herangezogen werden können, diskutiert und Empfehlungen für den Betrieb von Sonderabfalldeponien gegeben. Dabei lassen sich drei Themenkreise unterscheiden: die Fragestellung der Monoablagerung bzw. des Mischeinbaus von Abfällen, die Vor- und Nachteile von Wasserzutritt in den Abfallkörper sowie die Folgerungen über die Zuordnungswerte nach Anhang D.

### 10.1 Mono- bzw. Mischdeponierung

Die TA Abfall trifft an verschiedenen Stellen Festlegungen zur getrennten bzw. gemeinsamen Ablagerung von Abfällen:

In Nummer 4.4.3.3 "Monoablagerung" findet sich die Festlegung: *"Eine Monoablagerung kann oberirdisch oder untertägig erfolgen. Grundsätzlich gelten die Anforderungen nach den Nummern 4.4.3.1 und 4.4.3.2. Eine Zuordnung von Abfällen, deren Sickerwasser nach Art und Menge abschätzbar ist, ist zur oberirdischen Monodeponie auch dann zulässig, wenn einzelne Zuordnungswerte des Anhangs D mit Ausnahme von D1 überschritten werden. In diesen Fällen ist begründet darzulegen, daß sich die oberirdische Monoablagerung insgesamt nicht nachteiliger auf die Umwelt auswirken wird als eine Ablagerung nach den Anforderungen der Nr. 4.4.3.1."*

In Nummer 9.6.4.1 wird gefordert: *"Der Deponiekörper ist so aufzubauen, daß keine nachteiligen Reaktionen der Abfälle untereinander oder mit dem Sickerwasser erfolgen. Erforderlichenfalls sind getrennt entwässerte Bereiche für bestimmte Abfälle vorzuhalten."*

In Nummer 12.2 wird dargelegt, daß bis zum 1. April 1997 Ausnahmeregelungen für Altdeponien erlassen werden können, *"Wenn durch besondere Maßnahmen für eine verminderte Mobilisierung der in den abzulagernden Abfällen enthaltenen Schadstoffe gesorgt wird. Dies kann beispielsweise erfolgen durch ... b) Einkapselung der Abfälle im Deponiekörper, z.B. in Tonlinsen."* Darüber hinaus besteht nach Nummer 12.3 bis zum 1. April 1999 unter bestimmten Voraussetzungen die Möglichkeit, Abfälle, die nicht den Zuordnungskriterien nach Anhang D entsprechen, in Monodeponien einzubauen.

Die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß **eine gemeinsame Ablagerung von obertägig zu deponierenden Abfällen anzustreben** ist. Die gemeinsame Ablagerung verschiedener Abfälle ermöglicht Fixierungsreaktionen, die in Monoabschnitten nicht oder in begrenzterem Ausmaß ablaufen würden. Diese Schlußfolgerung kann abgeleitet werden sowohl aus der Analytik von Abfällen und Sickerwasser als auch aus den mineralogischen Untersuchungen und den Gleichgewichtsberechnungen. Sie spiegelt sich ebenfalls im Vergleich von Sickerwasser und Gesamteluat wider.

Unter diesen Gesichtspunkten ist es eher ungünstig, Abfälle, die die Zuordnungswerte überschreiten, in Monoabschnitten bzw. eingekapselten Deponieabschnitten abzulagern, da hiermit die höhere Auslaugbarkeit konserviert und das Auslaugpotential besonders lange erhalten wird. Die Erfahrungen in den Forschungskassetten der SAD Raindorf zeigen zudem, daß es unter Umständen auch ungünstige Folgen für die Auslaugbarkeit des Abfallkörpers nach sich ziehen kann, wenn große Mengen bestimmter Abfälle an der Basis und in der Nähe der Sickerrohre gelagert werden, da in diesem Falle das Ionenangebot des eindringenden Sickerwassers nicht immer ausreichen könnte, um die Fixierungsreaktionen möglichst vollständig ablaufen zu lassen. Zumindest an der Deponiebasis ist die Ablagerung möglichst vieler verschiedener Abfälle empfehlenswert. Hierbei zeigt sich, daß das in

Raindorf in den Forschungskassetten abgelagerte Abfallspektrum breit genug ist, damit diese Fixierungsreaktionen ablaufen können.

**Gerade die gemeinsame Ablagerung der obertägig zu deponierenden Abfälle führt zur Fixierung von Schadstoffen, so daß die Einrichtung von Monoabschnitten und die Einkapselung von Abfällen nicht zu empfehlen ist. Die Nummern 4.4.3, 9.6.4.1 sowie 12.2 und 12.3 der TA Abfall sollten entsprechend geändert werden.**

## **10.2 Bedeutung des Niederschlagszutritts für den Abfallkörper und Konsequenzen für den Betrieb**

Nummer 9.6.4.2 der TA Abfall lautet: *"Beim Aufbau des Deponiekörpers ist die Sickerwasserbildung zu minimieren. Dazu sind alle Flächen auf dem Deponiekörper, auf die noch kein Deponieoberflächenabdichtungssystem aufgebracht wurde, zu überdachen oder abzudecken, soweit nicht eine Anfeuchtung des Abfalls aus technischen oder betrieblichen Gründen erforderlich ist."*

Wie aus Kapitel 7 ersichtlich, lassen sich für die berechneten Gleichgewichtsphasen für die Halle und die offenen Forschungskassetten keine weitreichenden Unterschiede erkennen. Das bedeutet, daß sowohl die unter Niederschlagszutritt als auch -abschluß eingebauten Abfallkörper bei Durchmischung einem ähnlichen Gleichgewichtszustand zustreben. In der Praxis ergibt sich aber ein wichtiger Unterschied, der durch den Niederschlagszutritt bedingt ist und sich auch bereits in den mineralogischen Befunden (Kap. 8) abzeichnet: Der Durchtritt des Niederschlags durch den Abfallkörper führt dazu, daß die löslichen Bestandteile der verschiedenen Abfälle leichter und schneller miteinander in Kontakt treten können und so zur Ausfällung schwer löslicher Verbindungen führen. Es sind also in den offenen Forschungskassetten bessere Bedingungen für die Bildung stabiler Minerale gegeben. Tatsächlich finden sich in den offenen Kassetten auch verbreiteter und zahlreicher Mineralneubildungen als in der Halle.

Um die Unterschiede beider Betriebsweisen möglichst umfassend beobachten zu können, wurde der Niederschlagszutritt länger, als unter normalen Betriebsbedingungen üblich, nämlich 2 - 2,5 Jahre, zugelassen. Die mineralogische Untersuchung von Bohrkernen aus den älteren Abschnitten der Sonderabfalldeponie Gallenbach im Rahmen eines ebenfalls im FES bearbeiteten Forschungsprojektes zeigen, daß auch dort großflächige Mineralbildungen stattgefunden haben. Dort waren die Abfälle unter den üblichen Ablagerungsbedingungen (der Deponieabschnitt ist ca. ein halbes Jahr dem Niederschlagseintritt ausgesetzt) eingelagert worden. Vor diesem Hintergrund kann festgestellt werden, daß auch ein zeitlich begrenzter Wasserzutritt bereits zu den Fixierungsreaktionen und Mineralneubildungen führt.

Für die löslichen Salze, die nicht an der Mineralneubildung beteiligt sind, bedeutet der Wasserzutritt eine entsprechende Auswaschung. Da Niederschlagszutritt für eine Mineralbildung von Vorteil ist und die in diesem Zeitraum festgestellte Auslaugung der Salzfracht hingenommen werden kann, ist ein sofortiges Abdecken von Einlagerungsabschnitten - wie es die TA Abfall fordert - nicht zu begründen. Allerdings fällt hierbei der Aspekt der Minimierung des Sickerwassers ins Gewicht, das aufwendig und kostspielig behandelt werden muß.

**Zusammenfassend kann für den Betrieb von obertägigen Sonderabfalldeponien festgestellt werden, daß aus fachlicher Sicht ein zeitlich begrenzter Niederschlagszutritt in offene Deponieabschnitte vorteilhaft ist und unter dem Gesichtspunkt der Schadstoffixierung eine bessere Lösung darstellt als die Ablagerung in überdachten Deponien, in denen jeglicher Wasserzutritt von außen unterbleibt.** Auch unter wirtschaftlichen Aspekten ergibt eine grobe Abschätzung, daß die

Einsparungen, die sich aus der Sickerwasserminimierung gegenüber den Baukosten für Einhausungen ergeben, niedriger liegen, wenn der Niederschlagszutritt auf die bereits jetzt beim Betrieb üblichen Zeiten begrenzt bleibt. Nr. 9.6.4.2 sollte aufgrund dieser neuen Erkenntnisse entsprechend angepaßt werden.

### **10.3 Zuordnungswerte nach Anhang D**

Aus dem Vergleich von Sickerwasser- und Eluatgehalten läßt sich auch der Schluß ziehen, daß durch die Vermischung der Abfälle und den Transport von möglichen Reaktionspartnern über die Wasserphase die festgestellten Fixierungen von Schadstoffen (Kap. 7 und 8) stattfinden, die durch die DEV S4-Elution von Proben einzelner Abfallarten nicht abgebildet werden können. Es wird vielmehr deutlich, daß die Gesamteluatkonzentrationen für viele Parameter bis zu zwei Zehnerpotenzen über den auf annähernd gleiche Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisse normierten Sickerwasserfrachten liegen. Weiterhin ist zu betonen, daß bei der Normierung davon ausgegangen wurde, daß der Regenwasserzutritt in den Abfallkörper 10 Jahre andauert, was einen zusätzlichen Sicherheitspuffer darstellt. Bei der Annahme realistischer Regenwassermengen, die in den Abfallkörper gelangen, würde der Verdünnungsfaktor im Gesamteluat weit mehr als 1 : 10 betragen, so daß sich die normierten Konzentrationen weiter in Richtung niedrigerer Sickerwasser-/Gesamteluatverhältnisse verschieben würden. Es zeigt sich, daß für viele Parameter die im folgenden erläuterten Spielräume bestehen, bei deren Ausschöpfung eine erhöhte Sickerwasserbelastung nicht zu befürchten ist.

Die Sickerwässer weisen bei Normierung auf annähernd gleiche Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisse wie die Eluate für viele Parameter Frachten auf, die deutlich unter den Gesamteluatgehalten liegen. Für eine detailliertere Bewertung der Ergebnisse muß eine Aufteilung der Parameter des Anhangs D in drei Gruppen vorgenommen werden, die ein unterschiedliches chemisches Verhalten im Deponiekörper zeigen: lösliche Salze, Metalle sowie organische Anteile.

#### **10.3.1 Lösliche Salze**

Für die löslichen Salze ist festzustellen, daß im direkten Vergleich von Eluat und Sickerwasser die Konzentrationen von Chlorid und Sulfat im Sickerwasser höher liegen als in den Eluaten, während sich für annähernd gleiche Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisse etwas geringere Chlorid- und Sulfatgehalte in den Sickerwässern ergeben.

Für die Parameter Sulfat und Chlorid kann ein Fixierungsmechanismus, der auf die Sickerwasserkonzentrationen einen erniedrigenden Einfluß hätte, nicht erkannt werden. Im Gegenteil setzt sich der Austrag von Chlorid und Sulfat sowie der Alkali- und Erdalkaligeenionen bei fortgesetzter Wasserzufuhr solange fort, bis der Vorrat erschöpft ist. Die anhaltenden Salzfrachten erfordern damit auch eine entsprechende Sickerwasserbehandlung über den Zeitraum der Sickerwasserproduktion. **Aus den genannten Gründen sollten die Begrenzungen der Gehalte oberirdisch zu deponierender Abfälle an leicht löslichen Salzen, wie sie der Anhang D der TA Abfall vorgibt, beibehalten werden.**

#### **10.3.2 Metalle und Metallverbindungen**

Mit Ausnahme von Nickel und Arsen liegen die Gehalte der im Anhang D benannten Metalle im Sickerwasser bis zu zehnfach niedriger als im berechneten Gesamteluat.

Für die beiden Elemente, für die sich z.T. höhere Konzentrationen im Sickerwasser als im normierten Gesamteluat ergaben, liegen die durchschnittlichen Konzentrationen im

Sickerwasser bei 0,22 mg/l (K) und 1,94 mg/l (L) für As bzw. bei 3,05 mg/l (K) und 1,73 mg/l (L) für Ni.

Die in der offenen Kassette L beobachteten erhöhten Arsengehalte des Sickerwassers können durch die Ablagerung von Kontingenten arsenhaltigen Ofenausbruchs direkt über den Entwässerungsrohren erklärt werden. Das Sickerwasser, das auf seinem Weg in die Entwässerungsrohre bereits viele Abfallarten passiert hat, kann an bestimmten Ionen, die in anderen Deponieabschnitten zur Fixierung des Arsens beigetragen haben, bei Eintritt in den Ofenausbruch bereits verarmt sein. Da sich in den Gleichgewichtsberechnungen als stabile Festphase Bariumarsenat errechnet und ein entsprechendes Bariumangebot im Sickerwasser auch vorhanden ist, kann der erhöhte Austrag von Arsen in Kassette L folgendermaßen erklärt werden: Das im Sickerwasser verfügbare Barium tritt in den Ofenausbruch ein und fällt dort als Arsenat aus. Da das Bariumangebot des in den Ofenausbruch eindringenden Sickerwassers aber nicht für die Fixierung des gesamten Arsens ausreicht, können die Arsenkonzentrationen bis in die Größenordnung einiger mg/l steigen. Im Falle des Arsens bedingen also spezielle Ablagerungsverhältnisse die erhöhte Belastung des Sickerwassers in Kassette L, die durch betriebliche Maßnahmen wie gemeinsame Ablagerung verschiedener Abfälle in Zukunft vermieden werden kann.

Der zweite Parameter in der Gruppe der Metalle, der leicht erhöhte Gehalte im normierten Sickerwasser der offenen Kassette K gegenüber dem Gesamteluat aufweist, ist Nickel. Hierbei ist zu erwähnen, daß die bisherigen Gleichgewichtsberechnungen einen Gehalt von ca. 0,3 mg/l in der wäßrigen Phase für den Gleichgewichtszustand ergeben. Das Nickel liegt dabei zu ca. 90 % als  $Ni^{2+}$  vor. Es handelt sich demnach um eine Restlöslichkeit, deren Größenordnung unter den derzeitigen Sickerwassergehalten liegt.

Generell muß beim Vergleich von Sickerwasser- und Eluatgehalten berücksichtigt werden, daß nur die bisher beobachteten Sickerwasserfrachten in Betracht gezogen werden können. Die Entwicklung der Sickerwasserfrachten älterer Deponieabschnitte der SAD Gallenbach zeigt jedoch, daß die Metallgehalte des Sickerwassers mit der Zeit abnehmen, wobei jedoch die Gehalte meist erst nach einer Ablagerungsdauer von ca. 5 Jahren sinken. Für Nickel werden dabei in einem Sickerwasser aus einem 20 Jahre alten Deponieabschnitt zur Zeit Werte zwischen 0,3 - 0,5 mg/l gemessen. Die Forschungskassetten der Deponie Raindorf wurden von 1992 bis 1993 befüllt und befinden sich daher in einem Zustand, in dem noch höhere Metallkonzentrationen im Sickerwasser vorliegen. Wie durch die mineralogischen Untersuchungen festgestellt werden konnte, schreitet derzeit der Mineralbildungsprozeß weiter fort. Auch die thermodynamischen Berechnungen zeigen die Tendenz der Metallfixierung in Mineralphasen. Daher läßt sich sowohl aus den direkten Beobachtungen als auch aus den Modellierungen ableiten, daß in der Deponie Raindorf die Metallgehalte des Sickerwassers absinken werden. Für den Vergleich Sickerwasser/Eluat bedeutet dies, daß bei Fortsetzung der Beobachtung der Sickerwasserfrachten geringere Metallausträge und damit günstigere Verhältnisse zu erwarten sind.

**Zusammenfassend kann für die meisten Metalle festgestellt werden, daß die bisher beobachteten durchschnittlichen Sickerwasserfrachten bei gleichen Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnissen mindestens um den Faktor 5 - 10 niedriger liegen als die Metallkonzentrationen in den Eluaten. Vor dem Hintergrund weiterhin sinkender Metallkonzentrationen des Sickerwassers und bei Berücksichtigung der normierten Sickerwasserfrachten werden, mit Ausnahme von Nickel und Arsen, deren Verhalten weiter beobachtet wird, durchaus höhere Zuordnungswerte als im Anhang D für die umweltverträgliche oberirdische Ablagerung von Abfällen für vertretbar gehalten.**

### 10.3.3 Organische Anteile

Als letzte Gruppe sind die Parameter zu betrachten, die Aufschluß über Organikgehalte in der wäßrigen Phase geben sollen. Im Eluat werden der Phenolindex, die Menge adsorbierbarer organischer Halogenverbindungen (AOX) sowie der TOC als Summenparameter für den Gesamtgehalt an Organik erfaßt. Dabei liegt der Phenolindex in der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle sowohl im Sickerwasser als auch im Eluat unter der Nachweisgrenze von 0,1 mg/l. Für die AOX-Gehalte des auf annähernd gleiche Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisse normierten Sickerwassers kann festgestellt werden, daß sie unter den Gesamteluatgehalten liegen. Die durchschnittlichen AOX-Gehalte des Sickerwassers liegen mit Werten um 1 mg/l niedriger als der Zuordnungswert nach Anhang D. Die durchschnittlichen TOC-Gehalte der Sickerwässer betragen zwischen 20 und 40 mg/l. Sie liegen ebenfalls deutlich unter dem Zuordnungswert nach Anhang D von 200 mg/l.

**Damit ist zusammenfassend festzustellen, daß die Organikgehalte der Sickerwässer durchweg niedrig liegen (siehe auch Kap. 5). Bei den im Anhang D aufgeführten Zuordnungswerten ist hier kein Handlungsbedarf erkennbar.**

Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß gegenüber der Ermittlung des Glühverlustes die Messung des Feststoff-TOC eine erhöhte Aussagesicherheit bietet. Aus diesem Grunde sollte, in Analogie zur TA Siedlungsabfall, auch die Bestimmung des Feststoff-TOC als Alternative zur Glühverlustbestimmung in den Anhang D aufgenommen werden. Entsprechend den Untersuchungsergebnissen könnte ein Richtwert von 6 Gew.-% eingeführt werden.