

Umweltverträglichkeit von  
zementgebundenen Baustoffen  
-Sachstandsbericht-

**T 2366**

T 2366

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

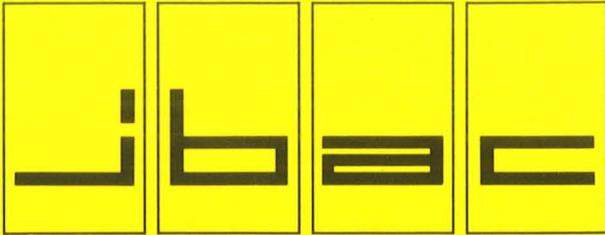
Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

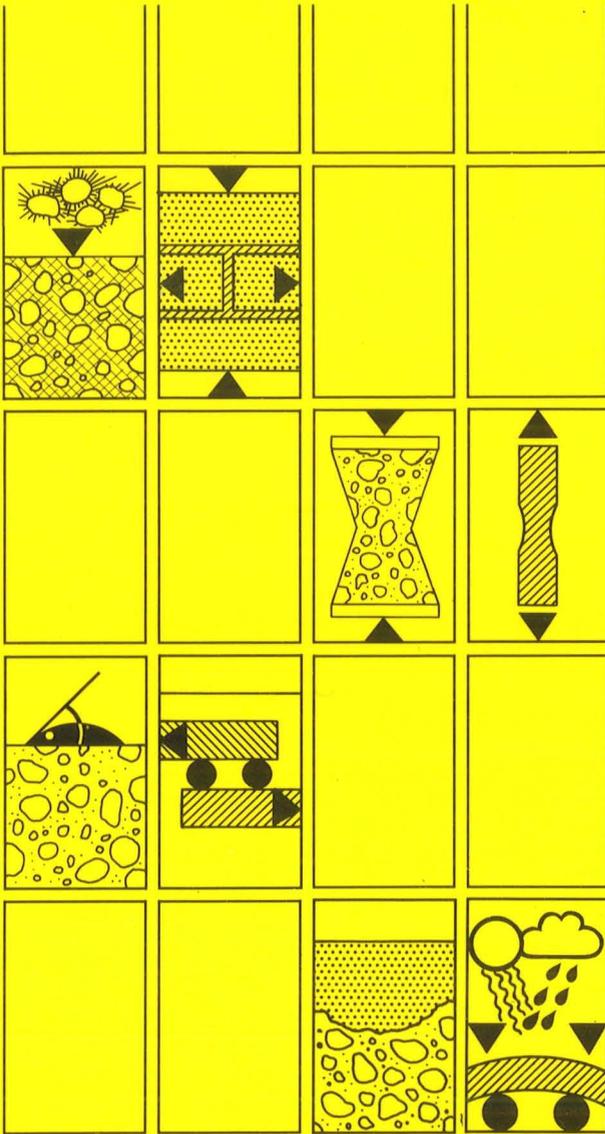
Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)

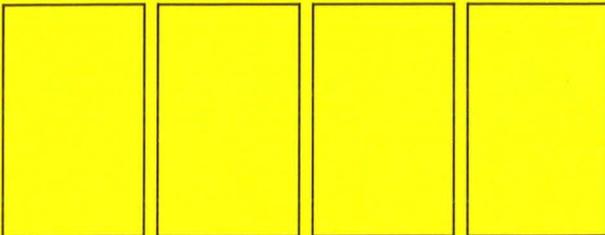


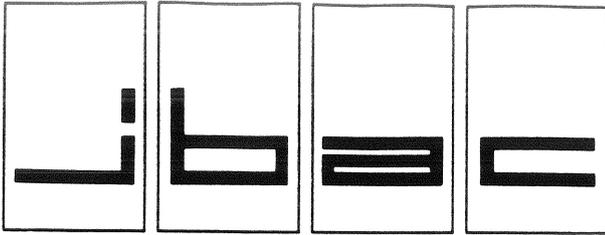
**Institut für Bauforschung Aachen**  
 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule



**Baustoff · Bauteil · Bauwerk**

**Forschung · Entwicklung  
 Überwachung  
 Prüfung · Beratung**





# INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Direktoren: Professor Dr.-Ing. H. R. Sasse · Professor Dr.-Ing. P. Schießl

Schinkelstraße 3, D-5100 Aachen

Telefon (02 41) 80-5100 · Telex 832 704 thac d · Telefax (02 41) 80-5120

Ra, Hb/Pc

## THEMA

Umweltverträglichkeit  
von zementgebundenen  
Baustoffen  
- Sachstandsbericht -

---

### ABSCHLUSSBERICHT

Forschungsbericht Nr.

F 366

vom 20.09.91

Projektleiter

Professor Dr.-Ing. P. Schießl

Sachbearbeiter

Dr. rer. nat. R. Rankers

Dipl. chem. I. Hohberg

Auftraggeber/  
Förderer

Institut für Bautechnik  
Reichpietschufer 72-76

1000 Berlin 30

Auftragsdatum

06.04.90

Aktenzeichen

IV 1-5-610/90

Dieser Bericht umfaßt 110 Seiten, davon 84 Textseiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet.

Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung.

Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.

**INHALTSVERZEICHNIS**

**Seite**

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Einführung in die Problematik.....	1
1.2	Gesetzliche Rahmenbedingungen.....	3
2	SPURENELEMENTE IN FLUGASCHE.....	4
2.1	Allgemeines.....	4
2.2	Herkunft der Spurenelemente.....	5
3	FIXIERUNG VON SCHADSTOFFEN DURCH ZEMENT.....	9
3.1	Zementsteinmatrix.....	9
3.2	Mechanismus der Fixierung.....	10
3.2.1	Allgemeines.....	10
3.2.2	Chemische Stabilisierung durch Änderung des pH-Wertes...	11
3.2.3	Einbindung durch Bildung fester Lösungen.....	13
3.3	Abhängigkeit vom Hydratationsalter.....	14
4	AUSLAUGVERFAHREN.....	15
4.1	Allgemeines.....	15
4.2	Einflußgrößen.....	16
4.2.1	Allgemeines.....	16
4.2.2	Flüssigkeit/Feststoffverhältnis.....	16
4.2.3	Flüssigkeitsvolumen/Oberflächen-Verhältnis.....	17
4.2.4	Einfluß der Korngröße des Materials.....	17
4.2.5	Einfluß des pH-Wertes.....	17
4.3	Auswahl des Eluenten.....	18
4.4	Auslaugmechanismen.....	18
4.4.1	Allgemeines.....	18
4.4.2	Diffusion.....	20
4.4.3	Diffusion in der Zementsteinmatrix.....	22
5	BESCHREIBUNG DER GÄNGIGEN AUSLAUGTESTS.....	24
5.1	Übersicht.....	24

**INHALTSVERZEICHNIS**

**Seite**

5.2	Schütteltests.....	24
5.2.1	Allgemeines.....	24
5.2.2	DEV-S4-Verfahren.....	24
5.2.3	ASTM-Test und EPA-Test.....	26
5.2.4	Kaskadenschütteltest.....	26
5.3	Säulentests.....	27
5.3.1	Allgemeines.....	27
5.3.2	ISE-Durchlaufverfahren.....	29
5.3.3	FIZ-Durchlaufverfahren.....	30
5.4	Standtests.....	32
5.5	Lysimeter-Verfahren.....	34
5.6	Kombinierte Verfahren.....	35
5.6.1	SOSUV-Verfahren.....	35
5.7	Zusammenfassung.....	37
6	RADIOAKTIVITÄT VON BAUSTOFFEN.....	39
6.1	Allgemeines.....	39
6.2	Begriffe und Meßgrößen.....	39
6.2.1	Strahlungsarten.....	39
6.2.2	Einheiten in der Strahlenmessung.....	40
6.3	Strahlenexposition im Freien.....	40
6.4	Zivilisatorisch bedingte Strahlenexposition.....	41
6.4.1	Allgemeines.....	41
6.4.2	Strahlenexposition durch Gammastrahlen.....	42
6.4.3	Strahlenexposition durch Inhalation von radioaktiven Stoffen.....	45
6.4.3.1	Allgemeines.....	45
6.4.3.2	Transportmechanismen.....	45
6.4.3.3	Exhalationsraten.....	47
6.4.3.4	Radon in der Raumluft.....	49
6.5	Untersuchungen an flugaschehaltigem Beton.....	49
6.6	Limitierungskonzepte.....	52
6.6.1	Allgemeines.....	52
6.6.2	Österreich.....	53
6.6.3	Niederlande.....	53
6.6.4	Deutschland.....	54
6.6	Zusammenfassung.....	55

**INHALTSVERZEICHNIS**

**Seite**

7	BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER DURCHGEFÜHRTEN VERSUCHE.....	57
7.1	Allgemeines.....	57
7.2	Ausgangstoffe.....	58
7.3	Gesamtaufschluß.....	58
7.4	DEV-S4-Verfahren.....	60
7.4.1	Durchführung.....	60
7.4.2	Ergebnisse.....	60
7.4.3	Beurteilung.....	61
7.5	Bestimmung der maximalen Auslaugbarkeit.....	61
7.5.1	Durchführung.....	61
7.5.2	Ergebnisse.....	62
7.5.3	Beurteilung.....	63
7.6	Säulentest.....	63
7.6.1	Durchführung.....	63
7.6.2	Ergebnisse.....	63
7.6.3	Apparativer Aufbau.....	63
7.6.4	Beurteilung.....	64
7.7	Standtests.....	64
7.7.1	Durchführung.....	64
7.7.2	Ergebnisse.....	65
7.7.3	Berechnung der Diffusionskonstanten.....	67
7.7.4	Beurteilung.....	68
7.8	Zusammenfassung.....	68
8	AUSBLICK.....	69
9	LITERATUR.....	70
	Tabellen.....	A1-A13
	Bilder.....	B1-B10

## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Einführung in die Problematik

Die Verknappung der natürlichen Ressourcen und der immer geringer werdende Deponieraum (sowie die zunehmenden Schwierigkeiten bei der Genehmigung neuer Deponien und Abbauf Flächen) führen notwendigerweise zum gezielten Recycling von Altbaustoffen und Einsatz von industriellen Nebenprodukten in Baustoffen, damit einerseits natürliche Rohstoffquellen geschont werden und andererseits die Endlagerung minimiert wird.

Im Jahre 1985 fielen in der Bundesrepublik Deutschland insgesamt rd. 144 Mio. t industrielle Nebenprodukte und Recycling-Baustoffe an. Davon wurden im Mittel rund 36 % des Gesamtanfalles wiederverwertet. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen sollte diese Rate unbedingt erhöht werden.

Erkenntnisse über mögliche Umweltbeeinflussungen liegen sowohl für die herkömmlichen Baustoffe als auch für die sogenannten "sekundären Baustoffe" nur ansatzweise vor. Das gleiche gilt für die im Baubereich eingesetzten Kunststoffe.

Es gibt in Deutschland kein festgeschriebenes Verfahren, durch das die Umweltverträglichkeit von Baustoffen geprüft werden kann. Daher soll in dieser Arbeit eine Übersicht über bereits in anderen Bereichen angewendete Testverfahren (hauptsächlich aus dem Bereich der Deponietechnik) gegeben werden, zunächst in Form einer Literatursammlung. Die gesichteten Literaturstellen sollen in eine Literatursammlung aufgenommen werden, die darüber hinaus Literaturstellen zu den Themen Verfestigung von Abfallstoffen und Radioaktivität von Baumaterialien umfassen wird. Abschließend sollen durch gezielte Versuche Aussagen über Praxisrelevanz, Aussagekraft und Anwendbarkeit der Verfahren getroffen werden.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die Baustoffe, durch deren Anwendung es möglicherweise zu Umweltbelastungen kommen kann. Tabelle 2 zeigt die industriellen Nebenprodukte, die zur Anwendung kommen.

Tabelle 1: Baustoffe, durch deren Verwendung Umweltbelastungen auftreten können

Baustoffe	Mörtel/Betone mit und ohne industrielle Nebenprodukte Mauersteine (z. B. Ziegel) Beschichtungssysteme für Betone/Natursteine Hydrophobierungsmittel für Betone/Natursteine Dichtungsmasse (z. B. Weichmacher, PCB)
-----------	--

Tabelle 2: Industrielle Nebenprodukte in Baustoffen

industrielle Nebenprodukte zur Herstellung von	Zuschlägen (Bauschutt; Metallhüttenschlacke) Zusatzstoffen (Flugasche) Zusatzmitteln (Ligninsulfonat) Bindemitteln (REA-Gips)
--	--

Ursachen für mögliche Umweltbelastungen durch die Verwendung von industriellen Nebenprodukten in Baustoffen sind in Tabelle 3 gezeigt.

In Deutschland hat der Einsatz von Steinkohlenflugasche im Bauwesen eine lange Tradition /5, 9/. Hier liegen die meisten Erfahrungen und Erkenntnisse zur Verwendung als Betonzusatzstoff vor. Daher sollen ausgehend von Flugaschen die bisher bekannten und angewendeten Verfahren zur Prüfung der Umweltverträglichkeit beschrieben werden. Ob sich die Ergebnisse auf andere Baustoffe übertragen lassen, ist derzeit noch nicht geklärt.

Tabelle 3: Ursachen von Umweltbelastungen

<p>Auswaschung von Schwermetallen          Auswaschung von Salzen          Auswaschung von Laugen/Säuren</p>	<p>Belastung          d. Grundwassers</p>
<p>Verdampfen u. Auswaschen          von Lösemitteln            Verdampfen u. Auswaschen          von chlorierten org.          Stoffen z.B. PCB</p>	<p>Belastung d. Luft          u. d. Grundwassers</p>
<p>mechanischer Abrieb</p>	<p>Staubbelastung</p>
<p>radioaktive Strahlung</p>	<p>Erhöhung d. natür-          lichen Radioakt.</p>

Bei den Flugaschen besteht die mögliche Umweltbelastung in der Auswaschung von Schwermetallen und löslichen Salzen und in einer möglichen Erhöhung der Radioaktivität. Hierauf soll näher eingegangen werden.

### **1.2 Gesetzliche Rahmenbedingungen**

Der Einsatz von industriellen Nebenprodukten in Baustoffen wirft generell Fragen bezüglich der Umweltverträglichkeit und der Baustoffqualität auf. Deshalb muß vom Gesetzgeber ein gesetzlicher Rahmen geschaffen werden. Als bisher bestehendes Gesetz ist hier das "Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz (AbfG)) /1/ zu nennen. Daneben gibt es in den Bundesländern festgelegte Abfallgesetze (z. B. Landesabfallgesetz - LAbfG Nordrhein-Westfalen /2/). Ergänzende Gesetze sind das Bundesimmissionschutzgesetz /14/ und das Wasserhaushaltsgesetz (WHG)/17/. Weitere Regelungen über den Einsatz von Abstoffen in

Baumaterialien finden sich in DIN-Normen, VDI-Richtlinien und EG-Richtlinien, diese beziehen sich jedoch hauptsächlich auf die Verträglichkeit des Abstoffes zum Baustoff. Wörner gibt in /101/ eine Übersicht der Regelwerke.

Über die Verfahren zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Baustoffen ist bisher kein Vorgehen festgeschrieben. In Deutschland wird hierfür meistens nach dem Deutschen Einheitsverfahren für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S) /28/, kurz DEV-S4-Verfahren. Daneben haben verschiedene Forschungsinstitute eigene Verfahren entwickelt, die aber nicht einheitlich geregelt und damit nicht vergleichbar sind.

Die Festlegung von Grenzwerten stellt im Rahmen von Prüfverfahren eigentlich das größte Problem dar. Hier ist eine Orientierung an andere Fachbereiche erforderlich. So können zur Orientierung die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung /16/ sowie die Grenzwerte aus dem Entwurf einer "Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen" /61/, außerdem auch die Grenzwerte aus der Klärschlammverordnung herangezogen werden /15/.

## **2 SPURENELEMENTE IN FLUGASCHE**

### **2.1 Allgemeines**

Flugaschen aus herkömmlichen Kohlestaubfeuerungen bestehen im wesentlichen aus glasartigen, also amorphen Aluminiumsilikaten. Der Anteil dieser Bestandteile liegt im Bereich von rd. 80 bis 95 M.-%. Die amorphen Bestandteile sind verantwortlich für die puzzolanischen Eigenschaften dieser Aschen. Dies bedeutet, daß die Flugaschen bei Raumtemperatur in einer Kalklösung Verbindungen bilden, die unter Wasser bzw. an der Luft erhärten. Diese puzzolanischen Eigenschaften sind besonders für die Verwertung von Flugaschen als Betonzusatzstoff bedeutsam. Die chemische Zusammensetzung von Flugaschen aus Steinkohlen, die in bundesdeutschen Kraftwerken anfallen wird in Tabelle 4 gezeigt.

**Tabelle 4:** Chemische Zusammensetzung von Flugaschen aus Steinkohlefeuerungsanlagen /87/

Bestandteile	M.-%
SiO <sub>2</sub>	42,60 - 56,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,70 - 31,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,83 - 15,25
CaO	0,67 - 6,84
MgO	1,19 - 4,91
K <sub>2</sub> O	2,92 - 5,20
Na <sub>2</sub> O	0,36 - 1,43
TiO <sub>2</sub>	0,65 - 1,34
SO <sub>3</sub>	0,09 - 1,71

Darüber hinaus sind in der Flugasche noch diejenigen Elemente bzw. Spurenelemente enthalten, die auch in Kohle nachgewiesen werden können.

## 2.2 Herkunft der Spurenelemente

Bestimmend für die Konzentration von Spurenelementen in den verschiedenen Aschen ist der Spurenelementgehalt des Brennstoffes, sowie der Verbrennungsprozeß selber. Die Definition des Begriffes "Spurenelement" ist in der Literatur nicht eindeutig, so werden Spurenelemente definiert als Elemente, deren Konzentrationen in der Kohle 0,01 Massenprozent (100 ppm) nicht überschreiten /70/. Nach Tauber /87/ gehören zu den Spurenelementen in Kohle die Elemente Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn und Pb als Spurenmetalle, und weiter As, Se. Tabelle 5 zeigt die Minerale, an die die Spurenelemente in den Steinkohlen gebunden sind /53/.

Tabelle 5: Herkunft der Spurenelemente in den Steinkohlen /53/

As, B, Be, Bi, Br, Cd, Cl, Co, Cr	in Tonmineralien (strukturell und adsorptiv gebunden) Kaolinit, Illit, Hydromuskovit Sericit
As, Ba, Be, Bi, Cd, Cl, Co, Cu, F, Hg, K, Mn, Ni, Mo, P, Pb, Rb, S, Sr, Tl, U, V, Zn	in Carbonatmineralen und Kalksteinen
Ag, As, Au, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Ni, Ru, Se, Te, Tl, V, Zn	in Pyriten und Markasiten
Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V, W, Zn, As, S, Se, Te	als Sulfide, Arsenide, Telluride und Selenide in der Kohle fein verteilt
B, Ga, Ge, Li, Mn, Ni, Ti, Zn	im Quarz
B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sr, Ti, V, Zn	in Kalifeldspäten ( $KAlSi_3O_8$ ) u. Kalknatronfeldspäten
Ce, Co, Cr, Cu, In, Mn, Ni, P, Sb, Ti, U, V, Zn, (Se?)	in Eisenoxiden und Eisenhydroxiden
Ce, F, La, Nd, Sr	in Apatiten ( $Ca_5[OH,F][PO_4]_3$ )
Hf, Nb, P, Ta, Th, U, Y	in Zirkonen ( $ZrSiO_4$ )
B, Cr, F, Li, Mn, Ti, V	in Turmalinen ( $Al_6[OH_4][BO_3]_3Si_6O_{10}$ )
Ge, Be, Ga, Ti, B, V, Ni, Cr, Co, Y, Mo, Cu u. a.	in organischer Bindung

Bei dem Verbrennungsprozeß der Kohlen werden die mineralischen Bestandteile der Kohle verändert und gleichzeitig diejenigen Spurenelemente bzw. deren Verbindungen, die zur Verflüchtigung neigen, freigesetzt. Es werden jedoch auch Spurenelemente bzw. deren Verbindungen freigesetzt, die weniger zur Verflüchtigung neigen, und zwar aufgrund ihrer feinverteilten Vorkommensweise in der organischen Kohlesubstanz /87/.

Die Spurenelemente liegen nach der thermischen Veränderung der Mineralsubstanz oft als Oxide vor oder werden durch Kohle auch zur

elementaren Form reduziert. Daher kann ein gewisser Anhaltspunkt über ihr Verbleiben in der Ascheschmelze bzw. ihre Verflüchtigung aus den Siedepunkten der Elemente bzw. ihren Oxiden erhalten werden. Ferner ist die oft leichte Flüchtigkeit sich mehr oder weniger zufällig bildender Halogenide zu berücksichtigen /53/. Tabelle 6 zeigt die Siedepunkte einiger Spurenelemente nebst ihren Oxiden/Halogeniden.

Tabelle 6: Siedepunkte einiger Elemente/Oxide/Chloride  $K_p$  in °C  
/53/

Element	$K_p$ °C	Oxid	$K_p$ °C	Chlorid	$K_p$ °C
As	616	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457	AsCl <sub>3</sub>	130
Se	688	SeO <sub>2</sub>	316	-	
Hg	357	HgO	> 300	HgCl <sub>2</sub>	304
Pb	1755	PbO	1470	PbCl <sub>2</sub>	954
Zn	907	ZnO	1800	ZnCl <sub>2</sub>	732
Cd	767	CdO	1390	CdCl <sub>2</sub>	967
Tl	1457	Tl <sub>2</sub> O	> 300	TlCl	807
Ni	3177	NiO	>2000	NiCl <sub>2</sub>	973
V	≈3000	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1750	VCl <sub>3</sub>	156

Die nicht flüchtigen Spurenelemente und deren Oxide bleiben in der Grobasche zurück. Die flüchtigen Spurenelemente und Verbindungen werden mit dem Rauchgas ausgetragen. Durch die Abkühlung des Rauchgasstromes kommt es dann zur Kondensation der vornehmlich oxidierten Spurenelemente. Als Kondensationsflächen kommen in erster Linie die vom Rauchgasstrom mitgeführten Flugaschepartikel in Betracht, auf deren Oberfläche die Spurenelemente kondensieren. Da das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Partikel umgekehrt proportional zum Korndurchmesser ist, hat dies - bei gleicher Verteilung der kondensierten Masse auf alle Korngrößen - zur Folge, daß der Gehalt verflüchtigter Spurenelemente mit abnehmenden Korndurchmesser zunimmt. Diese Überlegungen wurden durch Untersuchungen /26, 43, 49, 50, 64/ prinzipiell bestätigt, wenn es auch von Element zu Element Unterschiede im Anreicherungsverhalten gibt.

Die Elemente, die in Kohle vorkommen, lassen sich in drei Gruppen einteilen /54/:

**Gruppe I:** Al, Ba, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Rb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Th und Ti.

Diese Elemente und ihre Verbindungen haben hohe Siedepunkte und ihr Dampfdruck bei den Verbrennungstemperaturen ist gering. Diese Elemente sind in allen Verbrennungsrückständen gleich verteilt, d.h. es kommt nicht zu einer Anreicherung in der Flugasche.

**Gruppe II:** Cr, Co, As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se und Zn.

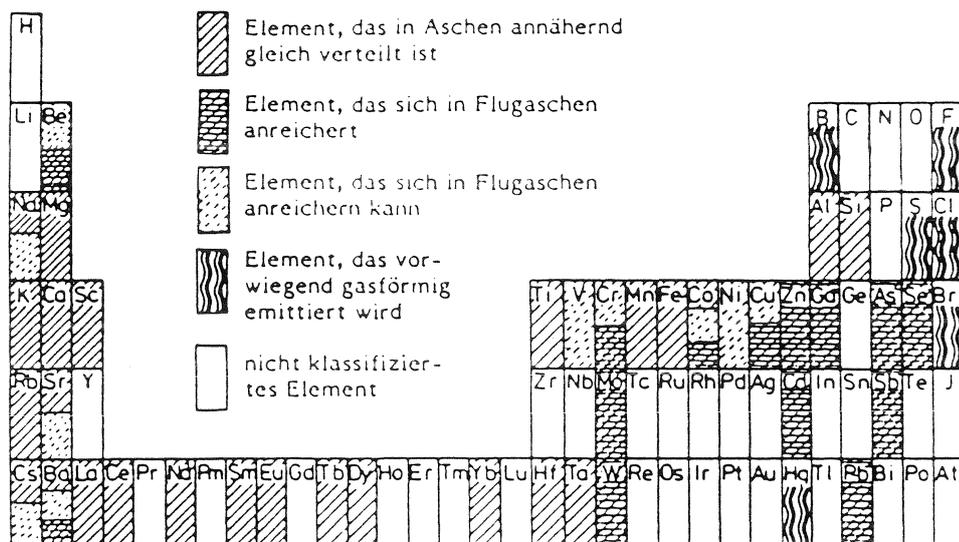
Diese Elemente neigen aufgrund der niedrigen Siedepunkte und Dampfdrucke zur Verflüchtigung während des Verbrennungsprozesses. Bei der Abkühlung der Rauchgase reichern sie sich auf der Oberfläche von Flugaschepartikeln an. Deshalb steigen die Gehalte dieser Elemente besonders in den Feinstaubfraktionen an. Diese Elemente sind für Auslaugvorgänge von besonderer Bedeutung, da sie in der Flugasche zum Teil als leicht lösliche Chloride vorliegen.

**Gruppe III:** Hg, F, Cl, Br.

Diese Elemente und ihre Verbindungen liegen nach dem Verbrennungsprozeß gasförmig vor und werden gasförmig emittiert. Eine Abscheidung dieser Elemente in Flugasche ist gering. Sie werden weitgehend in der Rauchgasentschwefelungsanlage abgeschieden.

Die Elemente Cs, Na, Ni, U und V können nicht eindeutig einer Gruppe zugeordnet werden. Das Verhalten dieser Elemente ist abhängig von den Verbrennungsbedingungen.

Bild 1 gibt die Einteilung der Elemente in die drei Gruppen wieder.



**Bild 1:** Einteilung der (Spuren)-Elemente hinsichtlich ihrer Anreicherung in Flugaschen /87/

Oberflächen-Spurenelemente haben gegenüber den Matrix-Spurenelementen eine höhere Verfügbarkeit für Auslaugungsvorgänge. Durch Auslaugungsvorgänge werden die Spurenelemente letztlich für wässrige Systeme (z. B. Oberflächengewässer, Regenwasser) verfügbar, d. h. das Auslaugungspotential der Spurenelemente aus den Flugaschen wird wesentlich durch ihre Oberflächenverfügbarkeit bestimmt /82, 87/. Durch Stabilisierungsmaßnahmen, wie Einbinden in die Zementsteinmatrix kann diese Oberflächenverfügbarkeit verringert werden.

### 3 FIXIERUNG VON SCHADSTOFFEN DURCH ZEMENT

#### 3.1 Zementsteinmatrix

Nach dem Brennen besteht der Zementklinker im wesentlichen aus vier Phasen, deren idealisierte Zusammensetzung mit  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (Kurzschreibweise  $\text{C}_3\text{S}$ ),  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ),  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und  $4\text{CaO} \cdot (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) angegeben werden kann /56/. Diese Phasen reagieren alle mit Wasser zu Hydraten, allerdings mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Nach einigen Monaten wird ein stationärer Zustand erreicht, in dem ein Phasengleichgewicht zwischen einer Mischung aus kristallinen und amorphen Anteilen vorliegt. Die wichtigste amorphe Phase ist die C-S-H-Phase (C = Ca, S =  $\text{SiO}_2$ ,

H = H<sub>2</sub>O). Die wichtigste kristalline Phase ist Ca(OH)<sub>2</sub>. Daneben gibt es noch kristalline Aluminathydrat- und Aluminatsulfatphasen. Von den Aluminatsulfatphasen hat das Trisulfat die gleiche Kristallstruktur wie Ettringit, 3CaOx(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>x3CaSO<sub>4</sub>x32H<sub>2</sub>O, das Monosulfat kommt in der Natur nicht vor und hat die ungefähre Zusammensetzung 3CaOx(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xCaSO<sub>4</sub>x12H<sub>2</sub>O.

Das C-S-H-Gel hat eine große spezifische Oberfläche, die zu einer Mikroporenstruktur führt. Die Porengröße variiert in der Größe von fast atomaren Dimensionen (Mikroporen) bis zu einigen Mikrometern. In den Poren des feuchten Zementstein befindet sich Porenwasser. Das Porenwasser ist leicht beweglich, es verdunstet bei Trockenheit und wird bei Regen wieder aufgenommen. Doch in massiven Konstruktionen bzw. in nasser Umgebung bleiben die Poren mit einer wässrigen Phase gefüllt (= Porenwasser). Im Porenwasser sind KOH, NaOH und Spuren an Ca(OH)<sub>2</sub> gelöst, so daß das Porenwasser einen pH-Wert > 12 hat /36, 37/.

### 3.2 Mechanismus der Fixierung

#### 3.2.1 Allgemeines

Die Einbettung eines Abfallproduktes in ein Bindemittel wie z. B. Zement reduziert die freie Oberfläche des Abfallproduktes, die der Umgebung ausgesetzt ist und damit die Auslaugung von löslichen Komponenten. Diese Substanzen werden durch a) chemische Reaktion (Bildung von unlöslichen Verbindungen) und/oder b) den Einschluß in einen dichten, festen Körper immobilisiert /90/. Die Fixierung mittels Zement führt nicht zu einer vollständigen Immobilisierung der Stoffe, aber es verringert die Auslaugrate der Spurenelemente, so daß eine erheblich geringere bzw. keine Belastung der Umwelt mehr auftritt. Die Auslaugrate der löslichen Stoffe hängt stark von ihrer Konzentration und von ihrer Löslichkeit ab und natürlich von der Durchlässigkeit der Matrix /7, 8/. Chemische Stabilisierung kann die Löslichkeit von Spurenelementen Stoffe in verschiedener Weise beeinflussen:

- (1) Änderung der Form der schädlichen Stoffe (z.B. durch Aus-

fällen, Änderung des pH-Wertes),

- (2) Bildung fester Lösungen, verursacht durch die Substitution eines Elementes der Matrix, oder Adsorption an der Matrix.

Die Löslichkeit der Spurenelemente ist der kontrollierende Faktor der Auslaugprozesse /7/.

### 3.2.2 Chemische Stabilisierung durch Änderung des pH-Wertes

In Lösung gibt es folgende Arten von Metallkationen /36/:

1. hydratisierte Kationen, die über alle pH-Werte löslich bleiben, z. B.  $\text{Cs}^+$ ;
2. Elemente, die in Lösung als hydratisierte Kationen und/oder neutrale Specie vorkommen und in saurer Lösung löslich sind aber in alkalischer Lösung ausgefällt werden;
3. Elemente, ähnlich wie unter (2), die aber im stark alkalischen Bereich wieder in Lösung gehen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ );
4. Elemente, die in der Lösung in anionischer Form vorkommen ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) und über den gesamten pH-Bereich löslich sind,
5. Elemente, die an einem bestimmten pH-Wert disproportionieren z.B.  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$  (in alkalischer Lösung).

Elemente der Gruppe (5) sind ungewöhnlich, Beispiele für die Gruppen (2) und (3) sind viele zu finden.

Die Löslichkeit von Schwermetallen hängt also stark vom pH-Wert ab. Für die Elemente As, Pb, Cd, Cr und Zn wurden Lösungsversuche durchgeführt /84, 85/, die die Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung und von der Zusammensetzung der Lösung beschreiben. Daraus geht hervor, daß die Löslichkeit von sechswertigem Chrom vom pH-Wert

unabhängig ist. Die Elemente Blei, Zink und Cadmium sind bei pH-Werten  $\text{pH} < 7$  vollständig löslich. Bei  $\text{pH} = 10$  erreicht die Löslichkeit von Pb und Zn ein Minimum. Die Löslichkeit von Blei und Zink steigt im stark alkalischen Bereich wieder an, bis sie Werte wie im sauren Bereich ( $\text{pH} = 2$ ) erreicht. Die Löslichkeit von Cadmium nimmt mit wachsendem pH-Wert stetig ab. Bei Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung nimmt die Löslichkeit von Zn und Pb bei pH-Werten über 12 durch die Bildung von bei hohen pH-Werten unlöslichen Calcium-Zinkaten bzw. Calcium-Plumbaten stark ab.

Tabelle 7 zeigt eine Übersicht einiger umweltrelevanter Elemente, deren Oxidationsstufe und in welcher Form sie im Zement eingebunden werden.

Tabelle 7: Umweltrelevante Elemente und deren Vorliegen in der Flugasche und nach der Einbindung in Zement

Element	Vorliegen in der Flugasche	Oxidationsstufe	Vorliegen nach Einb. in Zement
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	III	in der Matrix: eingb. in Ettringit, adsb an CSH; im Porenw. $\text{CrO}_4^{2-}$
Mn	$\text{MnO}_2$ , $\text{MnO}$ , $\text{MnSO}_4$	II, IV	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ , wenig $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$
Cu	$\text{CuO}$ , $\text{CuCl}$ , $\text{CuSO}_4$	I, II	$[\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}]^{M_2}$
Zn	$\text{ZnCl}_2$ , $\text{ZnSO}_4$	II	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Ca}$
Cd	$\text{CdCl}_2$ , $\text{CdSO}_4$	II	$[\text{Cd}(\text{OH})_4]\text{Ca}$
Hg	$\text{HgCl}_2$ , $\text{HgSO}_4$	II	$\text{HgO}$ ( $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ )
Pb	$\text{PbCl}_2$ , $\text{PbSO}_4$	II	wenig lösl. als Plumbat
As	$\text{AsCl}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$	III, IV	$\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$

### 3.2.3 Einbindung durch Bildung fester Lösungen

Das Ettringit hat die in Bild 2 gezeigte säulenförmige Struktur. Tetraeder aus Sulfatanionen und Lagen von Wassermolekülen sind in das Skelett eingebaut. Das Al-Atom im Ettringit ist wegen der ähnlichen Ionenradien leicht durch Ti, Cr, Mn und Fe zu ersetzen /13, 60, 90/. Das Sulfat-Anion ist ebenfalls leicht durch  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  usw. ersetzbar, so daß der Ettringit eine beachtliche Möglichkeit zur Fixierung von Schwermetallen bietet. Auch im Tricalcium-Aluminat-Monosulfat können sowohl das Al als auch das Sulfat-Anion ersetzt werden.

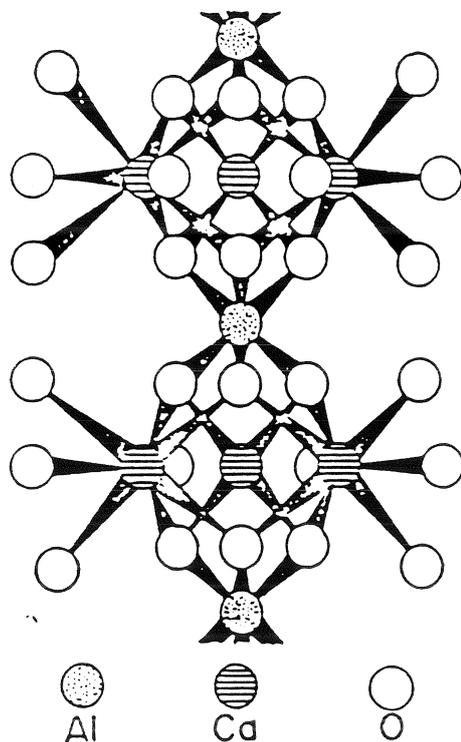


Bild 2: Struktur des Ettringit /90/

Das C-S-H-Gel besteht wie Bild 3 zeigt aus einer Kette, die wiederholt Gruppen von 3  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in Richtung der b-Achse und Polyeder von  $\text{CaO}_6$  enthält. C-S-H liegt in Fasern und Blättchen vor, weshalb ein Element dort nicht durch Substitution sondern durch Adsorption festgehalten wird. Untersuchungen von Uchikawa bestätigen dies /90/.

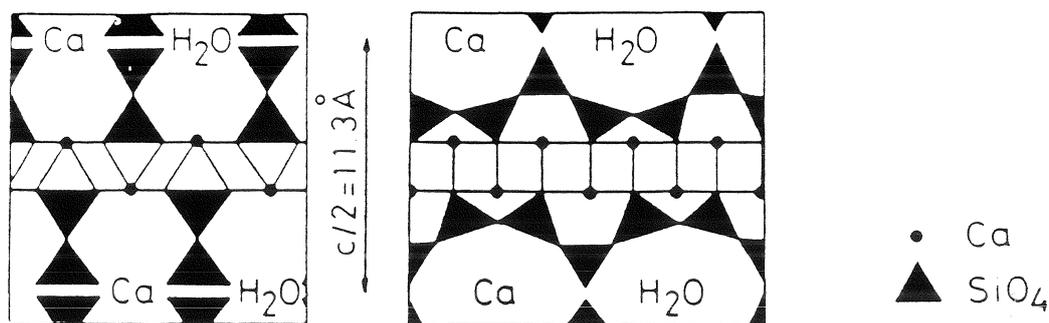


Bild 3: Kristallstruktur von Calciumsilikathydrat /91/

Durch die Kapillarporen kann  $\text{CO}_2$  aus der Luft aufgenommen werden und in dem Porenwasser kommt es zur Bildung von Karbonaten; dadurch kann der pH-Wert des Porenwassers abnehmen. Weiter reagiert sowohl das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als auch ein Teil der C-S-H-Phase mit  $\text{CO}_2$  zu Karbonaten. Eine Karbonatisierung kann nicht dauerhaft ausgeschlossen werden. Langzeit Auslaugung kann zur Auswaschung von den Alkali- bzw. Erdalkalielelementen aus der Zementsteinmatrix führen, so daß der pH-Wert des Porenwassers abfällt. Da mit abnehmendem pH-Wert die unlöslichen Hydroxide bzw. andere unlösliche Verbindungen wieder löslich werden, kann es mit der Zeit zu Umweltbelastungen durch toxische Substanzen kommen. Um das Langzeitverhalten der eingebundenen Schadstoffe zu beurteilen, bedarf es Auslaugtests, die im Labor durchgeführt werden.

### 3.3 Abhängigkeit vom Hydratationsalter

Die Einbindung von Schadstoffen in Zementstein ist nicht nur von der Art des Bindemittels abhängig, sondern auch vom Hydratationsalter der Produkte. Mit zunehmendem Hydratationsalter wird die Durchlässigkeit der Betone bzw. Mörtel geringer, der Körper wird dichter, und damit nimmt die Löslichkeit der eingeschlossenen Schwermetalle mit der Zeit ab. Dies zeigen Untersuchungen in /46, 75, 84, 85/. Allerdings wurden in der Literatur keine Angaben zum Einfluß der Karbonatisierung auf die Auslaugung von Schadstoffen aus Zementprodukten gefunden. Eine Karbonatisierung des Zement-

steins würde den pH-Wert herabsetzen und somit könnten möglicherweise Schadstoffe für Auslaugungsprozesse verfügbar werden.

#### 4 AUSLAUGVERFAHREN

##### 4.1 Allgemeines

Um die Umweltbelastung durch die Verwendung eines sekundären Rohstoffes zu beurteilen, benötigt man Informationen über das Auslaugverhalten in Abhängigkeit von der Zeit. Diese Informationen können im Labor nur durch sogenannte Auslaugtests (leaching tests) erhalten werden. In der Literatur sind eine Fülle solcher Auslaugtests beschrieben. Zwei grundsätzlich unterschiedliche Vorgehensweisen sind zu unterscheiden /42/:

- eine sehr intensive Studie zur Auslaugbarkeit des betreffenden Baustoffes/Abfalles, wobei das Testverfahren der jeweiligen Situation und dem spezifischen Abfallstoff angepaßt werden kann;
- ein standardisierter Test, der relativ schnell durchzuführen ist. Dabei werden die Testbedingungen unabhängig von der Abfallart und den spezifischen Situationen generell festgelegt.

Im ersten Fall sind umfassende Informationen zum Auslaugverhalten der Abfallstoffe zu erwarten, die jedoch mit einem großen Aufwand an Zeit und Kosten erzielt werden. Beim standardisierten Verfahren können bei entsprechendem Testaufbau mit relativ geringem Aufwand Informationen über das Auslaugverhalten des jeweiligen Abfallstoffes erzielt werden.

An einen Auslaugtests werden folgende Anforderungen gestellt /42/:

1. Die maximale Konzentration des interessierenden Schadstoffes im Eluat muß bestimmt werden;
2. Einflußgrößen, die diese Konzentration kontrollieren, müssen erfaßt werden;

3. Die Gesamtmenge an auslaugbaren Schadstoffen (Auslaugraten) müssen bestimmt werden.;
4. Der zeitliche Verlauf der Auslaugung muß erfaßt werden.

#### 4.2 Einflußgrößen

##### 4.2.1 Allgemeines

Die ausgelaugten Konzentrationen an Schadstoffen durch die verschiedenen Auslaugtests werden durch verschiedene Einflußgrößen bestimmt. Hier sind u. a. das Flüssigkeits/Feststoff-Verhältnis (L/S; Schütteltest) bzw. Flüssigkeitsvolumen/Oberflächen-Verhältnis (V/O; Standtest), der pH-Wert des Eluenten bzw. die Alkalität des Feststoffes, die Korngröße des eluierten Materials, der Eluent selber und die Dauer der Elution zu nennen.

##### 4.2.2 Flüssigkeit/Feststoffverhältnis

Zwischen der Auslaugrate und dem L/S-Verhältnis gilt folgender Zusammenhang /20, 87/:

$$AR = \frac{a_i}{G} = c_i \quad L/S \quad (4.2.1)$$

AR = Auslaugrate [mg/kg]

$a_i$  = ausgelaugte Menge an i [mg]

G = Einwaage des Feststoffes [kg]

$c_i$  = Konzentration von i im Eluat [mg/l]

L/S = Flüssigkeit/Feststoffverhältnis [l/kg]

Das heißt, die Auslaugrate ist dem L/S-Verhältnis direkt proportional. Das L/S-Verhältnis wird in der Literatur meist dimensionslos verwendet, obwohl man streng genommen die Einheit l/kg verwenden muß.

#### **4.2.3 Flüssigkeitsvolumen/Oberflächen-Verhältnis**

Bei Auslaugtests, bei denen die zu untersuchenden Proben nicht oder nur wenig zerkleinert werden, spielt das Flüssigkeitsvolumen/Feststoff-Verhältnis nur eine untergeordnete Rolle. Hier wird statt dessen das Flüssigkeitsvolumen/Oberflächen-Verhältnis für die Auslaugrate bestimmend sein. Auch dieses wird meistens dimensionslos angegeben, obwohl es streng genommen die Einheit  $l/m^2$  hat.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der Auslaugrate und dem V/O ist nicht so einfach wie beim L/S. In der Literatur gibt es aber Annäherungsmodelle /21/.

#### **4.2.4 Einfluß der Korngröße des Materials**

Die Korngröße (genau genommen auch der Einfluß des V/O-Verhältnis) des Materials ist insofern von Bedeutung, daß, je größer die für den Eluenten verfügbare Oberfläche (spezifische Oberfläche) ist, umso größer die Schadstoffkonzentration im Eluat sein wird. Zu diesem Punkt fehlen jedoch noch gezielte Untersuchungen. Für Flugasche liegen lediglich Daten über die Verteilung der Spurenelemente in Abhängigkeit von der Korngröße vor /26, 43, 49, 50, 64/.

#### **4.2.5 Einfluß des pH-Wertes**

Die pH-Wert-Abhängigkeit der Auslaugrate kommt durch das Lösungsverhalten der Schwermetallionen bei verschiedenen pH-Werten zustande. Dies wurde schon in Abschnitt 3.2 erläutert. Jedoch beeinflusst nicht nur der pH-Wert der Auslaugflüssigkeit, sondern auch die Alkalität des Feststoffes (z. B. Baustoff) selber die Auslaugrate, indem sie den pH-Wert des Eluenten verändert, d. h. die chemische Zusammensetzung des ausgelaugten Stoffes ist von Bedeutung /20, 78/.

### **4.3 Auswahl des Eluenten**

Bei den Auslaugtests, die im Labor durchgeführt werden, wird versucht, die Randbedingungen in der Natur nachzuvollziehen oder andere spezifische Einflußgrößen zu simulieren. Es kann deshalb durchaus zweckmäßig sein, andere Elutionsflüssigkeiten als, wie sonst üblich, destilliertes Wasser als Eluent einzusetzen. Diese sollten nach dem jeweiligen Einsatz der untersuchten Stoffe ausgewählt werden.

Für Stoffe, die vorrangig auf Monodeponien abgelagert werden, oder im Erd-, Straßen- und Hochbau Verwendung finden, kommt künstlicher saurer Regen als Eluent in Frage. Die Zusammensetzung dieses künstlichen Regenwassers sollte auf einen pH-Wert von 4,0 abgestimmt werden. Dazu wird destilliertes Wasser mit Salpetersäure oder Schwefelsäure auf diesen pH-Wert gebracht /6, 81/. Je nach Zielsetzung kann der pH-Wert des Eluenten stets nachgeregelt werden (pH-Statierung).

Bei einer Ablagerung von organischen gemeinsam mit inerten Materialien dürften mikrobielle Vorgänge und in diesem Zusammenhang außer dem pH-Wert auch das Redoxpotential, die Ionenstärke sowie die Komplexbildung einen großen Einfluß auf Auslaugungsvorgänge ausüben. Für diese Fälle wird ein künstliches Sickerwasser als Elutionsmittel empfohlen. Für die Auslaugung von anorganischen Materialien ist dies allerdings von untergeordneter Bedeutung /42/.

### **4.4 Auslaugmechanismen**

#### **4.4.1 Allgemeines**

Die Gesamtauslaugrate, die in Auslaug-Standtests gemessen wird, setzt sich aus mehr oder weniger wichtigen, sich überlagernden Effekten zusammen. Abhängig von der Konzentration des Porenwassers und der Kontakt-(Elutions-)lösung kann Diffusion aus dem Feststoff heraus in den Eluenten oder vom Eluent in den Feststoff stattfin-

den. Daneben finden Lösungsprozesse statt: Ablösung von der Oberfläche kann entweder kontinuierlich (wenn das gesamte Material (Matrix) sehr gut löslich ist) oder lediglich beim ersten Kontakt mit dem Eluenten (wenn auf der Oberfläche lösliche Komponenten adsorbiert sind) stattfinden (Bild 4).

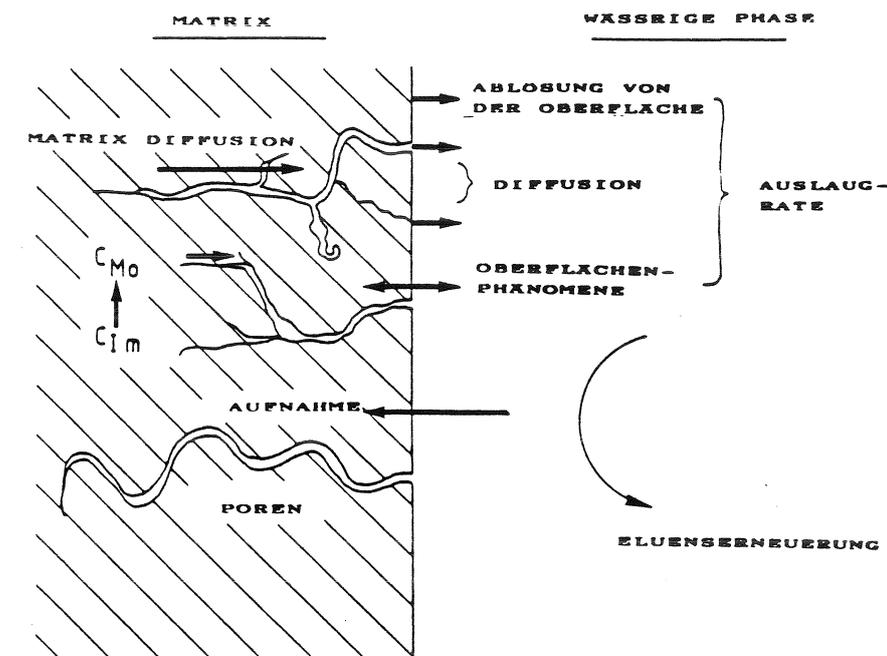


Bild 4: Diffusions-, Lösungs- und Oberflächenphänomene /6/

In Auslaugtests mit verfestigten Proben führen diese Phänomene zu unterschiedlichen Steigungen in einem  $\ln(\text{Flußdichte})$ -versus- $\ln(\text{Kontaktzeit})$ -Diagramm ( $\ln J$ - $\ln t$ -Diagramm). Aus der Bestimmung von Auslaugraten können effektive Diffusionskoeffizienten bestimmt werden und durch doppeltlogarithmisches Auftragen des Diffusionsflusses gegen die Zeit Aussagen über das Lösungs- bzw. Diffusionsverhaltens getroffen werden (Bild 5).

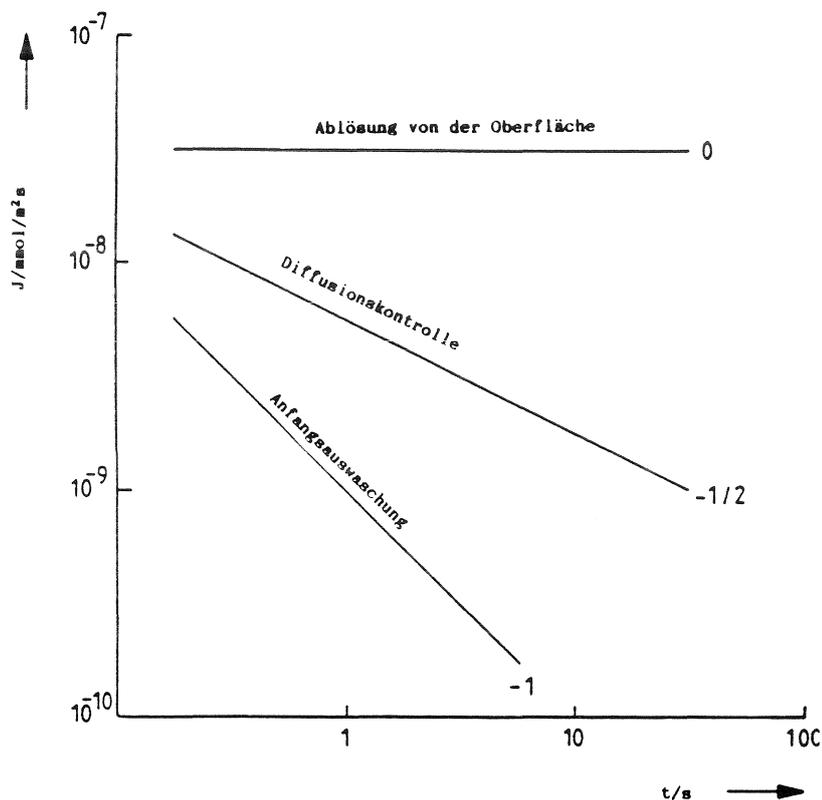


Bild 5: Veranschaulichung der Auslaugmechanismen /6/

#### 4.4.2 Diffusion

Der Auslaugprozeß kann durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden, wenn /3/:

- (1) die Lösungsprozesse sehr schnell verlaufen im Vergleich zur Diffusion (leicht lösliche Salze),
- (2) die Eluentenaufnahme einen Gleichgewichtswert sehr schnell nach Beginn des Auslaugtests erreicht,
- (3) das eingebettete Salz in dem Eluenten komplett löslich ist.

Es gelten dann folgende Gleichungen /24, 48/:

$$J_i = f C_{0i} \left(\frac{D_i}{\pi t}\right)^{1/2} \quad D_i = \pi t \left(\frac{J_i}{f C_{0i}}\right)^2 \quad (4.4.1)$$

$$\text{und integriert: } \Sigma a_{ni} = 2A C_{0i} \left(\frac{D_i t}{\pi}\right)^{1/2} \quad (4.4.2)$$

- $J_i$  = Diffusionsfluß der Ionenart i [ $\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]  
 $D_i$  = Diffusionskoeffizient der Ionenart i [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]  
 $C_{0i}$  = Konzentration der Ionenart i im Eluenten [ $\text{mmol l}^{-1}$ ]  
 $A$  = Oberfläche [ $\text{m}^2$ ]  
 $t$  = Kontaktzeit [s]  
 $f$  =  $S_{ai}/S_{0i}$   
 $S_{0i}$  = Anfangskonzentration der Ionenart i im Feststoff [mg/kg]  
 $S_{ai}$  = maximal auslaugbare Konzentration  
 $\Sigma a_{ni}$  = ausgelaugte Menge an Ionenart i [mg]

Je nach Form des  $\ln J$ - $\ln t$ -Diagrammes kann man auf den dominierenden Auslaugmechanismus schließen. Die verschiedenen Mechanismen können sich auch überlagern, so daß sich in dem Diagramm Geraden ergeben, die zwischen den theoretischen liegen.

Für den Fall, daß die oben genannten Bedingungen nicht gültig sind, läßt sich das Fick'sche Gesetz nicht so einfach anwenden. Coté /21/ hat einen halb empirischen Ausdruck zur Beschreibung der gesamten ausgelaugten Menge ( $\Sigma a_n$ ) einer Ionen- bzw. Stoffart entwickelt:

$$\Sigma a_n(t) = k_1 (1 - e^{-k_2 t}) + k_3 t^{1/2} + k_4 t \quad (4.4.3)$$

$k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  sind empirische Konstanten.

Der erste Teil der Gleichung drückt die Kinetik des Austausches der Ionenart zwischen der Oberfläche der Matrix und der wässrigen Lösung aus. Im Fall, daß die Anfangsoberflächenauflösung schnell ist im Vergleich zu anderen Phänomenen, die schnell geschwindigkeitsbestimmend werden, reduziert sich dieser Term auf die Konstante  $k_1$ . Der zweite Term,  $k_3 t^{1/2}$  beinhaltet den Transport der

Specie durch Diffusion. Der dritte Term schließlich steht für die Auslaugung durch eine langsame chemische Reaktion und/oder für die Korrosion bzw. strukturelle Auflösung der Matrix.

#### 4.4.3 Diffusion in der Zementsteinmatrix

Da in den Kapillarporen die Diffusion durch Adsorptionsphänomene und Austauschreaktionen mit den Porenwänden behindert ist, mißt man in den Standtests nur einen effektiven Diffusionskoeffizienten.

Für  $D_e$  und  $D$  gilt folgender Zusammenhang /6/:

$$D_e = D \frac{\Sigma \delta}{T^2} \quad (4.4.4)$$

$\Sigma$  = Porosität

$\delta$  = Einfluß der Geometrie

$T$  = Gewundenheit, Tortuosität

Die Wirksamkeit eines Einschlußes von schädlichen Stoffen in einen dichten Körper ist nur anhand der Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten zu beurteilen. Durch den Zusatz von hydraulischen Bindemitteln kann der Diffusionskoeffizient um ca. 3 Größenordnungen herabgesetzt /84/.

Bei der Immobilisierung können chemische und physikalische Faktoren unterschieden werden. Die Tortuosität  $T$  ist ein Maß für den physikalischen Einschluß der Schadstoffe in einen Körper - die Tortuosität korreliert mit der Porosität bzw. mit der Porengrößenverteilung. D. h. durch Porositätsmessungen erhält man Aussagen über die Tortuosität.

Für die Tortuosität gilt /6, 76/:

$$T^2 = \frac{D_{Na}}{D_{e,Na}} \quad (4.4.5)$$

$D_{Na}$  = Diffusionskoeffizient für  $Na^+$  in Wasser [ $m^2/s$ ]  
 ( $D_{Na} = 10^{-9} m^2/s$ )

$D_{eNa}$  = effektiver Diffusionskoeffizient für Na in der Matrix  
 [ $m^2/s$ ]

Die chemischen Faktoren werden durch den Retentionsfaktor R ausgedrückt. R ist ein Maß für die Wirksamkeit der Stabilisierungsmaßnahmen.

R ist gegeben durch:

$$R = \frac{D_x}{D_{e,x} T^2} \quad (4.4.6)$$

R = Rückhaltefaktor (dimensionslos)

$D_x$  = Diffusionskoeffizient für die Komponente x [ $m^2/s$ ]

$D_{e,x}$  = effektiver Diffusionskoeffizient für Komponente x, [ $m^2/s$ ]

Um nun eine Einteilung hinsichtlich der Beurteilung von Stabilisierungsmaßnahmen zu finden, wird z. B. von van der Sloot et al. /76/ vorgeschlagen, daß bei einem Auslaugindex  $L > 14$  ( $L = pD_e = -\log D_e$ ) keine relevante Umweltbeeinträchtigung mehr auftritt.

## **5 BESCHREIBUNG DER GÄNGIGEN AUSLAUGTESTS**

### **5.1 Übersicht**

Allgemein gibt es folgende Klassen von Auslaugtests:

- Schütteltests,
- Kaskadentests,
- Säulentests (statisch, dynamisch),
- Standtests (statisch, dynamisch),
- Lysimetertests (Auslaugtest unter natürlichen Witterungsbedingungen).

Darüber hinaus gibt es Auslaugtests, in denen verschiedene Verfahren kombiniert durchgeführt werden.

### **5.2 Schütteltests**

#### **5.2.1 Allgemeines**

Bei den Schütteltests (batch-tests) wird das Probenmaterial mit dem Eluenten versetzt, und anschließend geschüttelt oder gerührt. Einen Einfluß auf die Schadstoffkonzentration haben hierbei die Korngröße des Materials, der pH-Wert des Eluentens, das Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis (liquid/solid ratio = L/S) und die Dauer der Elution. In der Literatur werden eine Vielzahl von Schütteltests beschrieben. Thies gibt darüber eine Übersicht /88/. Hier soll nur auf die wichtigsten näher eingegangen werden.

#### **5.2.2 DEV-S4-Verfahren**

Als Testverfahren in der Bundesrepublik wird für die Elution hauptsächlich der Schütteltest nach DIN 38 414 S-4 /28/, kurz DEV-S4 genannt, eingesetzt.

Die Durchführung des Tests ist sehr einfach: 100 g Probenmaterial mit einer Korngröße < 10 mm werden in einer Weithalsflasche mit 1 l deionisiertem bzw. destilliertem und entgastem Wasser ver-

setzt. Die Flasche wird dann 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei eine weitere Zerkleinerung des Probenguts durch Abrieb vermieden werden soll. Anschließend wird filtriert, und die Zusammensetzung des so gewonnenen Eluates untersucht.

Die zu bestimmenden Parameter sind:

1. die Massenkonzentration der umweltrelevanten Elemente,
2. der pH-Wert des Eluates,
3. die elektrische Leitfähigkeit des Eluates.

Der Rückstand der ersten Elution kann gegebenenfalls erneut eluiert werden.

Das Verfahren bietet den Vorteil, das es einfach und schnell durchgeführt werden kann. Allerdings wird ein zehnfacher Überschuß an Elutionsmittel unter Deponiebedingungen - wenn überhaupt - nur in sehr langen Zeiträumen (u. U. mehrere Jahrhunderte) erreicht. Die Testergebnisse sollten deshalb kritisch betrachtet werden, im Text der DIN-Norm /28/ heißt es wörtlich: "Das Verfahren kann allerdings Werte ergeben, die unter Deponiebedingungen nicht oder nur in langen Zeitspannen erreicht werden. Die Schädlichkeit des deponierten bzw. zu deponierenden Materials ist daher aus den Analysenwerten des Eluates allein nicht zu ermitteln". Weiter ist ein Mangel des Verfahrens, das es ursprünglich für Schlämme konzipiert worden ist, also nicht für kompakte Stoffe, wie Baustoffe sie darstellen. Das bedeutet, daß Stabilisierungsfaktoren, wie die Einbindung von Schadstoffen in Zement, nicht berücksichtigt werden können. Die Zerkleinerung der Baustoffe auf eine Korngröße  $< 10$  mm ist nach einer vorherigen Umhüllung mit Bindemittel oder Mörtel nicht sinnvoll. Das Aufbrechen der Matrix führt zwangsläufig zur Erschließung neuer Reaktionsflächen, an denen Auslaugungsvorgänge stattfinden können. Die Überprüfung des Erfolges einer Modifizierungsmaßnahme durch Umhüllung oder Einbindung in wasserundurchlässige Schichten muß daher nach einem anderen Auslaugverfahren als dem DEV-S4-Test erfolgen /98/.

Obwohl diese Schwierigkeiten bekannt sind, wird dieser Test häufig durchgeführt /31, 39, 63, 71, 74/, insbesondere auch auf Veranlassung von Genehmigungsbehörden. Dabei ist wohl die Festschreibung des Verfahrens durch eine Norm ausschlaggebend, die zumindest die einheitliche Durchführung des Verfahrens sicherstellt.

### 5.2.3 ASTM-Test und EPA-Test

Auch in den USA sind Schütteltests entwickelt worden. Es werden eine Vielzahl verschiedener Verfahren mit unterschiedlichen L/S-Verhältnissen und Extraktionszeiten angewendet. Perket und Webster geben eine Literaturübersicht dieser Verfahren /68/. Als standardisierte Tests sind der ASTM-Test /4/ und der EPA-EP-Test /92/ zu nennen.

Der ASTM-Test unterscheidet sich vom DEV-S4 Verfahren eigentlich nur in dem Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis (L/S), beim DEV-S4 Verfahren ist  $L/S = 10$  und beim ASTM-Test hat man  $L/S = 4$ . Das heißt hier sind natürliche Elutionsverhältnisse geringfügig besser simuliert, obwohl wie beim DEV-S4-Test auch beim ASTM-Test keine Stabilisierungsfaktoren berücksichtigt werden können.

Der EPA-EP-Test unterscheidet sich sowohl im Wert von L/S als auch in der Wahl des Eluenten vom DEV-S4-Test. L/S beträgt hier 20 und als Eluent wählt man destilliertes Wasser, welches mit 0,5 n Essigsäure angesäuert worden ist (wobei der pH-Wert stets auf  $pH = 4$  eingestellt bleibt). Dieser Test spiegelt wirkliche Verhältnisse nicht wieder, er könnte höchstens zu einer Abschätzung des "schlimmsten Falles" angewendet werden, nicht jedoch zur Beurteilung, ob ein Stoff umweltverträglich ist oder nicht.

### 5.2.4 Kaskadenschütteltest

Abweichend vom einfachen Schütteltest z.B. nach DEV-S4 bezeichnet man Schütteltests mit verschiedenen Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnissen als Kaskaden-Schütteltest. Diese Art von Test wird in einer 1979 von der Universität Wisconsin durchgeführten Studie beschrieben /41/. Auch Frigge und Hünert /25, 45/ beschreiben diesen

Test. Die Durchführung des Tests erfolgt in zwei Reihen, jeweils beginnend mit  $L/S = 10$ . In der einen Versuchsreihe wird nach dem ersten Tag der Feststoff abfiltriert, ein Teil des Filtrats zur Analyse entnommen, und dem restlichen Filtrat neuer Feststoff zugesetzt. Das Verhältnis von Feststoff zu Eluent wird dadurch immer kleiner. Im anderen Zweig der Testreihe wird dann jeweils schon eluierter Feststoff mit frischem Wasser versetzt und weiter ausgelaugt. Die  $L/S$ -Verhältnisse werden dabei immer größer. Im Kaskadentest können also in kurzen Zeiten verschiedene  $L/S$ -Werte in weiten Grenzen von unter 1 bis zu einigen 100 variiert werden. Dabei wird einmal der maximal aus einer Probe auslaugbare Anteil der verschiedenen Komponenten (große Werte von  $L/S$ ) und zum anderen die maximal mögliche Konzentration im Eluat bestimmt (kleine Werte von  $L/S$ ).

Der Kaskadentest ist schnell durchführbar und erlaubt eine leichte Variation verschiedener Parameter. Dennoch hat er, obwohl eine Verbesserung des DEV-S4 Verfahren, ähnliche Mängel wie dieses, nämlich das Aufbrechen der Matrix.

### 5.3 Säulentests

#### 5.3.1 Allgemeines

Säulentests sind in der Praxis weit verbreitet. Üblicherweise wird das zu untersuchende Material in Säulen (Länge z.B. 0,5-1 m; Durchmesser 5-30 cm) eingebracht und dann auf verschiedene Weise mit dem Eluenten in Kontakt gebracht:

1. Überregnen: die Flüssigkeit fließt von oben nach unten und wird unterhalb der Säule aufgefangen /29, 30, 38, 86/. Dabei gibt es auch die Möglichkeit, die Beregnungsintervalle beliebig zu variieren /38/;
2. Inverse Säulenelution: die Elutionsflüssigkeit wird von unten durch das Material gepumpt (mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe) und durch eine Überlaufvorrichtung abgeleitet /9, 75, 81/;

3. statische Elution: die Säule wird mit Elutionsflüssigkeit gefüllt, und erst zum Ende der Versuchsdauer wird das Eluat abgelassen und aufgefangen /34/.

Außerdem können die Elutionsflüssigkeiten, die L/S-Verhältnisse, und die Beschickungsdauer variiert werden. Goetz und Gerwinski /38/ haben ein Verfahren einer Kreislaufführung entwickelt, bei der auch der pH-Wert des Eluentens konstant gehalten werden kann.

Mit dem Säulentest kann man innerhalb kurzer Zeit L/S-Verhältnisse erreichen, die unter realen Bedingungen in Jahren/Jahrzehnten auftreten /34, 35/, wobei eine große Bandbreite erfaßt werden kann. Vergleiche mit Großlysimeterverfahren (Simulation von Feldbedingungen) /29, 30, 23, 38, 45/ haben gezeigt, daß im großen und ganzen für große Werte des L/S die Ergebnisse gut vergleichbar sind. Allerdings werden durch Säulentests keine mikrobiellen oder mineralogischen Effekte erfaßt.

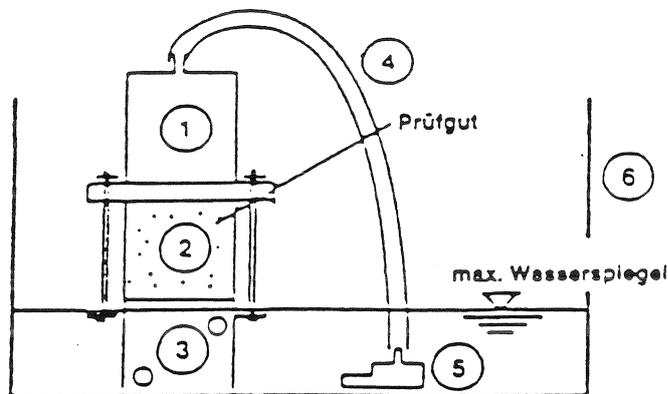
Der größte Nachteil der Säulentests ist die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Dies kommt vor allem dadurch zustande, daß die Packung der Säulen nicht automatisiert werden kann. Um diese Effekte auszuschalten, schlägt Stanbro /86/ vor, die eluierten Konzentrationen als Funktion des Porenvolumens der Säulenpackung aufzutragen.

Eine weitere Fehlerquelle sind Wandeffekte in den Säulen /34/. Für die Elution von gröberen Kornfraktionen ist eine Umpumpeinrichtung unumgänglich, da es hier verstärkt zu Tunneleffekten (Bildung von Kanälen) kommt, hier hat der inverse Säulenelutionstest Vorteile /81/.

Ein Vergleich /47, 87/ von Säulen- und Schütteltest ergibt, daß Schütteltests einfacher durchzuführen und besser reproduzierbar sind, während Säulentests reale Verhältnisse besser simulieren können. Beide Arten von Auslaugtest sind geeignet, die zeitliche Abhängigkeit der Auslaugraten darzustellen.

### 5.3.2 ISE-Durchlaufverfahren

Sowohl der oben beschriebene Schütteltest als auch die Säulenverfahren haben den Nachteil, daß das Probengut zerkleinert wird, und so Modifizierungsmaßnahmen, wie Einbindung in Mörtel oder Zement, nicht auf ihre Wirksamkeit hin überprüft werden können. Am Institut für Straßenbau und Eisenbahnwesen der TH Karlsruhe wurde daher ein spezielles Säulenelutionsverfahren entwickelt, das die Nachteile einer Zerkleinerung des Prüfgutes nicht aufweist und ebenfalls leicht zu handhaben ist /99/. Die Versuchseinrichtung (Bild 5) besteht aus einer wasserdichten Wanne, einem zweiteiligen Zylinder für das Prüfgut, einem dicht verschließenden Zylinderaufsatz und einer Tauchpumpe. In Anlehnung an das DEV-S4-Verfahren wird ein Flüssigkeits/Feststoffverhältnis von  $L/S = 10$  gewählt. Das Prüfgut befindet sich im Prüfzylinder oberhalb des Wasserspiegels. Die Tauchpumpe hält die Elutionsflüssigkeit 24 h im Kreislauf. Nach Ablauf der Prüfzeit wird das Eluat analysiert. Erfolgt vor der Prüfung modifizierter Baustoffe eine Prüfung des Ausgangsmaterials mit demselben Verfahren, so läßt sich der Erfolg der Modifizierungsmaßnahme ermitteln.



- Erklärungen:
1. Zylinderaufsatz
  2. Oberteil des Prüfgutzylinders
  3. Unterteil des Prüfgutzylinders
  4. Schlauchverbindung zwischen Zylinderaufsatz und Tauchpumpe
  5. Tauchpumpe
  6. wasserdichte Wanne

Bild 5: Versuchsaufbau des ISE-Durchlaufverfahren /99/

Die Nachteile des ISE-Verfahren sind:

- es lassen sich keine Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Auslaugraten treffen,
- es können keine maximal eluierbaren Mengen bestimmt werden,
- das L/S-Verhältnis kann mit dieser festen Apparatur nicht variiert werden.

### 5.3.3 FIZ-Durchlaufverfahren

Das FIZ-Durchlaufverfahren wurde vom Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf in Zusammenarbeit mit dem Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen (Prof. Dr.-Ing. U. Ludwig) entwickelt /62, 84/. Es handelt sich um ein Durchströmungsverfahren, bei dem der Durchlässigkeitsbeiwert  $k$  eines unzerstörten Proctorzylinders und die Auslaugbarkeit eines Stoffes unter praxisnahen Bedingungen gleichzeitig gemessen werden können. Auch Green et al. /40/ und Thies /88/ beschreiben ein ähnliches Verfahren.

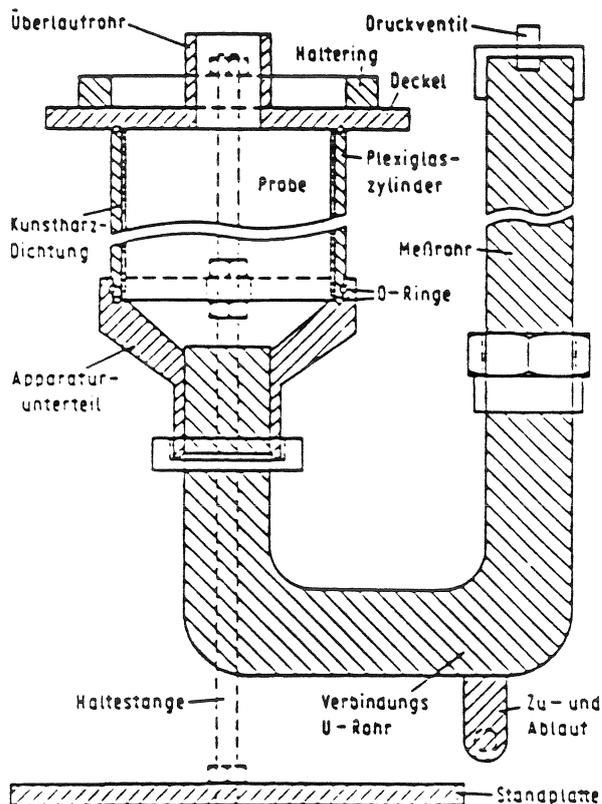
Die Apparatur (Bild 6) besteht aus einem Meßrohr mit Verschlußkappe zur Druckaufgabe, einem U-förmigen Verbindungsrohr mit Halterung, in die der Prüfkörper eingespannt wird. Nach Durchströmen der Probe wird das Wasser durch ein Überlaufrohr abgeleitet und zwecks späterer Analyse aufgefangen.

Der erhärtete und feuchtigkeitsgesättigte Prüfkörper wird in ein Acrylrohr eingesetzt und zentriert. Der Spalt zwischen Rohrwand und Prüfkörperoberfläche wird verklebt, um Randgängigkeit bei der Messung auszuschließen. Das durch die Probe gedrückte Wasser wird auf seine Schwermetallkonzentrationen hin untersucht.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß praxisgerechte Probengrößen untersucht werden können und ein Zusammenhang zwischen Gefügedichtigkeit ( $k$ -Wert) und Auslaugrate hergestellt werden kann. Durch

Langzeitversuche ist es möglich, eine Abschätzung von Auslaugraten bei ständigem Durchströmen zu erhalten (dynamischer Versuch).

Als Nachteil ist zu nennen, daß der apparative Aufwand sehr groß ist. Es sind eine Vielzahl von Arbeitsgängen notwendig (die Probenvorbereitung, die Feuchtigkeitssättigung der Probe und das Verkleben, Einspannen der Probe usw.), die mit Fehlern behaftet sein können.



**Bild 6:** Apparatur zur Prüfung der Durchlässigkeit und der Schwermetallauslaugung zementverfestigter Stoffgemische /84/

Ein weiterer Nachteil ist der, daß mit dem Verfahren nur Prüfkörper mit  $k$ -Werten  $k > 10^{-8}$  geprüft werden können. Das Verfahren ist daher nicht für die Untersuchung durchströmungsdichter Stoffe, wie z. B. Beton geeignet.

Das Verfahren liefert nur unter großem Zeitaufwand Aussagen über die maximal auslaugbare Menge an Spurenelementen. Langzeitauswir-

kungen des Abfallproduktes sind nur durch aufwendige Untersuchungen zu erhalten. Das Verfahren ist also nur für kurzfristige Vorhersagen von Umweltverträglichkeiten geeignet.

#### 5.4 Standtests

Bei den Standtests werden verfestigte Probekörper in einem Behälter mit Flüssigkeit eluiert. Man unterscheidet statische /3, 77, 83, 95, 96/ und dynamische /63, 71/ Standtests. In der Literatur wird allerdings die Bezeichnung dynamisch unterschiedlich definiert. So definieren Coté /21/ und Brunner /12/ als dynamischen Test einen Standtest, bei dem die Probekörper in bestimmten Zeitintervallen (die Zeitintervalle werden dabei durch die Formel  $t_n = n^2 t_1$ , mit  $n$  = Auslaugperiode,  $t_1$  = Ende der 1. Auslaugperiode,  $t_n$  = Ende der n-ten Auslaugperiode) /21, 22/ mit jeweils neuem Eluent beaufschlagt werden. Van der Sloot /77, 79, 80/ und Amarantos /3/ hingegen bezeichnen als dynamisch einen Test bei dem der Eluent immer über den Probekörper fließt und im Kreislauf zurückgeführt wird, z.B. durch eine Soxhlet-Apparatur /3/. Im folgenden wird unter einem dynamischen Standtest die Definition von van der Sloot und Amarantos verstanden. Standtests, bei denen in bestimmten Zeitabständen der Eluent erneuert wird, werden als kontinuierliche Standtests bezeichnet. Der Standtest wird bei Raumtemperatur durchgeführt, und die Probekörper so bemessen, daß keine Abmessung kleiner als 4 cm ist /6, 77/.

Beim statischen Standtest wird der Feststoff während der ganzen Versuchsdauer mit dem Eluenten beaufschlagt und nach Ende des Versuches untersucht. Dabei werden verschiedene Probekörper unterschiedlich lange eluiert (z. B. 1 Tag, 7 Tage, 28 Tage usw.).

Da die Auslaugraten nicht nur von der Einwaage der Probe abhängen, sondern auch von deren Oberfläche, wird die Eluentenmenge nicht über das L/S-Verhältnis sondern über das Flüssigkeitsvolumen/Oberflächen-Verhältnis bestimmt, das 10 /12, 21/ bzw. 5 /79/ betragen sollte.

Amarantos beschreibt darüber hinaus noch einen Standtest, bei dem der Eluent gerührt wird /3/.

Für die durch Auslaug-Standtests zu bestimmenden maximalen Auslaugraten, Auslaugindices und Diffusionskoeffizienten gelten folgende Formeln /6/:

maximal auslaugbare Konzentration:

$$S_{ai} = \frac{(100 \times G_2 + a) \times C_{0i}}{G_2} \quad [\text{mg kg}^{-1}] \quad (5.4.1)$$

$S_{ai}$  = maximal auslaugbare Konzentration des Elementes i [mg/kg]

$C_{0i}$  = Konzentration des Elementes i im Eluat [mg/l]

$G_2$  = Einwaage der Probe [kg]

$a$  = Verbrauch an 1n  $\text{HNO}_3$  um den pH-Wert bei 4 zu halten [l]

Diffusionskoeffizient:

$$\text{aus } J = S_0 \left( \frac{D_e}{\pi t} \right)^{1/2} \quad \text{folgt} \quad D_e = \pi t \left( \frac{J}{f S_0} \right)^2 \quad (\text{s. Gl. 4.4.1})$$

$$\text{mit} \quad J_i = \sum_{i=1}^n (C_i - C_0) V / A t_i \quad (5.4.2)$$

$C_i$  = Konzentration im Eluat [ $\text{mmol l}^{-1}$ ] im i-ten Intervall

$C_0$  = ursprüngliche Konzentration [ $\text{mmol l}^{-1}$ ] im Eluenten

$V$  = Volumen des Eluenten [l]

$A$  = Oberfläche des Prüfkörpers [ $\text{m}^2$ ]

$t_i$  = gesamte Kontaktzeit nach dem i-ten Cyclus von Eluentenerneuerung

$n$  = Anzahl der Cyclen

Auslaugindex L:

$$L = - \log D_e \quad (5.4.3)$$

Mit Hilfe von Standtests können Diffusionskoeffizienten der einzelnen Ionenarten bestimmt werden. Durch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wird die Prognose von Auslaugraten ermöglicht, und damit eine Abschätzung über die Wirksamkeit der Einbindung des Abfallstoffes.

In Standtests wird die zeitliche Dynamik des Auslaugprozesses erfaßt, die eine Beschreibung der Auslaugmechanismen möglich macht. Bei Standtests wird das Probengut nicht zerkleinert, und so sind diese Tests geeignet, kompakte Baustoffe bzw. Modifizierungsmaßnahmen zu beurteilen.

### 5.5 Lysimeter-Verfahren

Lysimeter werden allgemein als Versickerungsmesser bezeichnet /45/ und vornehmlich zur Ermittlung von Daten zum Bodenwasserhaushalt eingesetzt. Allen Lysimetertypen gemeinsam, läßt man Großlysimeter von 100 m<sup>2</sup> und mehr Fläche außer Acht, ist die zylindrische Bauart mit einer Oberfläche von üblicherweise 1 m<sup>2</sup>. Die Bergbauforschung GmbH Essen (BF) hat Großlysimeter entwickelt und eingesetzt um das Deponieverhalten von Kraftwerksnebenprodukten zu untersuchen.

Die BF-Lysimeter sind zylindrische Behälter von 2 m Höhe und 2 m<sup>2</sup> Grundfläche. Sie bestehen aus für die zu untersuchenden Komponenten inertem Material. Um den Einfluß von Wandeffekten zu vermeiden, ermöglicht ein konzentrischer Innenring die getrennte Erfassung der Sickerwässer des Randes und des Innenbereiches. Bis zu einer Höhe von 50 cm ist eine Kiesschüttung eingebracht. Darauf wird das Probengut gefüllt /34, 45/.

Lysimeter geben die Verhältnisse einer Deponie (Witterungs-, mikrobielle Effekte) gut wieder. Die Ergebnisse sind reproduzierbar /34/. Lysimeterversuche können herangezogen werden, um Labordaten und damit Laborverfahren zu beurteilen.

Der Nachteil von Lysimeterverfahren ist, daß sie stark standortspezifisch sind.

## **5.6 Kombinierte Verfahren**

### **5.6.1 SOSUV-Verfahren**

In den Niederlanden wurde ein Verfahren entwickelt, das von den niederländischen Behörden anerkannt und in Vornormen festgelegt ist (NVN 2508 /66/, NVN 5432 /67/). Das als SOSUV-Verfahren (Studiegroep Ontwikkeling Standaard Uitlogtesten Verbrandingsresiduen) /81/ bezeichnete Verfahren ist zur Charakterisierung von Rückständen aus der Kohle- und Abfallverbrennung geeignet.

Das SOSUV-Verfahren sieht zunächst eine Charakterisierung bezüglich des Säure-Base-Verhaltens vor. Dazu wird 5 g des zu untersuchenden Materials in ein 1000 ml Becherglas gebracht und mit 500 ml demineralisiertem Wasser gerührt. Der pH-Wert wird nach einer und nach zehn Minuten gemessen. Für Flugasche wird folgende Einteilung vorgenommen:

- ist der pH-Wert nach 10 min kleiner als 7 wird das Material als sauer bezeichnet;
- ist der pH-Wert nach 1 min größer als 10, so ist das Material basisch;
- das übrige Material wird als neutral bezeichnet.

Weiter besteht das SOSUV-Verfahren aus einem Kaskadenschütteltest, einem inversen Säulenelutionstest und aus der Bestimmung der maximalen Auslaugbarkeit (NVN 2508). Als Ergänzung wird noch ein Standtest durchgeführt (NVN 5432).

**Kaskadenschütteltest:**

40 g des zu untersuchenden Materials werden in 0,8 l demineralisiertem, mit Salpetersäure auf pH = 4 angesäuertem Wasser 23 h geschüttelt. Anschließend wird das Eluat durch einen 0,45 µm Membranfilter abfiltriert, mit Salpetersäure auf pH = 2 angesäuert und analysiert. Der Feststoff wird dann noch 4 mal in der gleichen Weise eluiert. Man erhält so L/S-Werte von 20, 40, 60, 80 und 100. In den Eluaten wird jeweils die ausgelaugte Menge der Spurenelemente bestimmt.

**Inverser Säulentest:**

Das getrocknete und zerkleinerte Probenmaterial wird in eine Säule, Durchmesser 5 cm, mindestens 20 cm hoch eingefüllt. Der Eluent, wieder demineralisiertes Wasser (mit Salpetersäure auf pH = 2 gebracht) wird von unten nach oben durch das Material gepumpt. Es werden sieben separate Untersuchungen durchgeführt, wobei L/S von 0,1 bis 10 variiert wird. Die Eluate werden dann auf die interessierenden Spurenelemente hin untersucht.

**Bestimmung der maximalen Auslaugbarkeit:**

Zunächst wird der Gesamtgehalt der Spurenelemente im Produkt bestimmt ( $S_{0i}$ ). 5 g der zu untersuchenden Probe werden abgewogen. Man gibt 500 ml destilliertes Wasser in ein 600 ml Becherglas und stellt den pH-Wert mit Salpetersäure p.A. auf vier ein. Die abgewogene Probe wird unter Rühren in kleinen Portionen in die Lösung gegeben. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 1 n Salpetersäure p. A. konstant bei pH = 4 gehalten. Das an Säure zugegebene Volumen wird bei der Rechnung berücksichtigt.

Nach fünf Stunden wird die Extraktion beendet und das Gemisch durch einen  $0,45 \mu\text{m}$  Membranfilter filtriert. Das Filtrat wird auf  $\text{pH} = 2$  angesäuert und die Konzentrationen der Komponenten  $i$  im Extrakt,  $C_{0i}$  wird bestimmt. Dann wird die maximal auslaugbare Konzentration nach Gleichung 5.4.1 berechnet.

#### **Standtest:**

Ein unzerstörter Prüfkörper, dessen Kanten mindestens 40 mm lang sind, wird an einem Nylonfaden so in ein mit demineralisiertem, salpetersaurem ( $\text{pH} = 2$ ) Wasser gehängt, das er von allen Seiten mit Wasser umgeben ist. Das Flüssigkeitsvolumen/Oberflächenverhältnis soll 5 betragen. Der Eluent wird nach 6 Stunden, 1, 2, 4, 8, 16, 32 und 64 Tagen gewechselt, filtriert und analysiert. Die effektiven Diffusionskoeffizienten werden nach Gleichung 4.4.1 berechnet.

Das SOSUV-Verfahren ermöglicht eine vollständige Charakterisierung von festen Abfallstoffen. Es können in diesem Test der Gesamtgehalt an toxischen Stoffen, das lang-, mittel- und kurzfristige Verhalten des Abfallstoffes und die maximale Auslaugbarkeit der Schadstoffe beschrieben werden. Die Proben können, je nach Art und Umfang der Fragestellung, sehr differenziert behandelt werden (alle Materialien nach verschiedenen Methoden auf eine Vielzahl von Komponenten zu analysieren ist praktisch nicht durchführbar). Allerdings ist dieses Verfahren recht aufwendig und somit muß abgewogen werden, ob der zeitliche Aufwand gerechtfertigt ist.

#### **5.7 Zusammenfassung**

Die in der Literatur erwähnten Auslaugverfahren weisen fast ausschließlich jeweils nur ein Testverfahren auf (entweder Schütteltest oder Säulentest oder Standtest). Die dadurch erhaltenen Ergebnisse geben keine ausreichende Information über die Umweltverträglichkeit der Produkte. Es kann jeweils nur auf eine bestimmte

Fragestellung eingegangen werden (z. B. maximale Auslaugbarkeit, Langzeitverhalten, Deponieverhalten usw.).

In Deutschland wird im allgemeinen nach dem DEV-S4-Verfahren vorgegangen, obwohl dieses sehr umstritten ist. Daher haben verschiedene Institutionen andere Auslaugverfahren entwickelt, die jedoch nicht untereinander vergleichbar sind. So gibt es keine einheitliche Regelung des verwendeten Eluentens (wobei aber die Verwendung von destilliertem oder deionisiertem relativ häufig anzutreffen sind) und der Grenzwerte, weiter sind keine Kriterien zur Beurteilung der Analysendaten festgelegt.

Als einziges Auslaugverfahren, das mehrere Tests miteinander vereinigt ist das SOSUV-Verfahren zu nennen, das in den Niederlanden entwickelt wurde. Hier sind für die untersuchten Stoffe eine Vielzahl von Parametern bestimmbar, die es möglich machen, einen Baustoff hinsichtlich seiner Umweltverträglichkeit zu beurteilen. Dabei wird vor allem auch der kompakte Baustoff untersucht, so daß die Wirksamkeit der Einbindung von umweltrelevanten Stoffen in die Zementsteinmatrix ermöglicht wird.

## 6 RADIOAKTIVITÄT VON BAUSTOFFEN

### 6.1 Allgemeines

Jedes Baumaterial, natürlicher und künstlicher Art, enthält Spuren radioaktiver Stoffe, insbesondere Radium 226, Thorium 232 und Kalium 40, sowie deren Zerfallsprodukte, vor allem das Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) bzw. Thoron ( $^{220}\text{Rn}$ ).

In Innenräumen kann es nun zu Strahlenbelastung durch Baumaterialien kommen, wenn diese erhöhte Gehalte an radioaktiven Stoffen aufweisen, und dadurch zu einer Beeinträchtigung der Gesundheit.

### 6.2 Begriffe und Meßgrößen

#### 6.2.1 Strahlungsarten

Beim radioaktiven Zerfall von Elementen oder Nukliden wird Energie frei, die als ionisierende Strahlung abgegeben wird. Man unterscheidet dabei verschiedene radioaktive Strahlung /19, 89/:

**Alphastrahlen** bestehen aus Heliumkernen (2 Protonen + 2 Neutronen), also Masseteilchen. Sie sind zwar energiereich, haben jedoch nur eine sehr geringe Reichweite (einige Zentimeter). Werden Alphastrahler inkorporiert, so führt dies trotz der geringen Reichweite zu gefährlichen Einwirkungen.

**Betastrahlen** bestehen aus Elektronen. Sie haben eine geringe Masse und einen niedrigen Energiegehalt. Sie lassen sich deshalb schon durch dünne Materialsichten abschirmen. Beim Inkorporieren kann es zu Schädigungen kommen.

**Gammastrahlen** sind eine elektromagnetische Strahlung. Da sie masselos sind, liegt ihre Reichweite in der Luft im Meterbereich und selbst in Blei noch im Zentimeterbereich.

### 6.2.2 Einheiten in der Strahlenmessung

Die radioaktive Strahlung und deren Wirkung werden in verschiedenen Einheiten gemessen /57, 94/:

Als **spezifische Aktivität** einer Substanz wird die Anzahl der zerfallenden Atome je Sekunde und Kilogramm definiert, bezeichnet als Becquerel (Bq) je Kilogramm, die frühere Einheit war Curie (Ci).

$$1 \text{ Bq/kg} = 1 \text{ Zerfallsakt/Sekunde/kg}$$

Beim radioaktiven Zerfall wird energiereiche Strahlung ausgesendet. Trifft die Strahlung auf einen Körper, wird sie absorbiert. Die pro Masse absorbierte Energie heißt **Energiedosis**. Die Einheit ist Gray (Gy), die alte Einheit ist rad.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad}$$

Für Zwecke des Strahlenschutzes verwendet man die **Äquivalentdosis**. Sie berücksichtigt die unterschiedlichen Wirkungen der Strahlungen auf den menschlichen Organismus und ist das Produkt aus der Energiedosis und einem dimensionslosen Qualitätsfaktor Q. Ihre Einheit ist das Sievert (Sv), die alte Einheit das Rem.

Die **Strahlungsintensität** oder **Dosisleistung** wird mit Dosis/Zeit angegeben, also z. B. rem/a oder Gy/s.

### 6.3 Strahlenexposition im Freien

Die summarische Strahlenbelastung, der der Mensch ausgesetzt ist setzt sich zusammen aus /55/:

- a) 0,3 - 1 mSv/a kosmischer Strahlung,
- b) 0,5 mSv/a terrestrischer Strahlung (variabel, die terrestrische Strahlung auf Wasser ist ungefähr 0 mSv/a, auf Sediment 0,2 mSv/a und 0,9 mSv/a auf Granitstein; der Höchstwert für Deutschland, der in einer Wohnung bisher gemessen wurde, beträgt nach Krieger /57/ etwa 2,9 mSv/a,
- c) 0,3 mSv/a inkorporierter Strahlung (z. B. durch Inhalation von radioaktiven Stäuben).

Die effektive Äquivalentdosis beträgt damit im Mittel für Deutschland etwa 1,1 mSv/a.

#### **6.4 Zivilisatorisch bedingte Strahlenexposition**

##### **6.4.1 Allgemeines**

Bei der zivilisatorisch bedingten Strahlenbelastung unterscheidet man eine Belastung aus natürlichen Quellen und aus künstlichen Quellen. Als natürliche Quelle kann man zum Beispiel den Aufenthalt in Wohnräumen (Strahlenexposition durch Baustoffe, Radonbelastung) bezeichnen. Zu den künstlichen Quellen zählt man die Medizin (Röntgendiagnostik, Nuklearmedizin) und die Kerntechnik /94/.

Die Strahlenexposition wird unterschieden in:

- Strahlenexposition durch Gammastrahlen,
- Strahlenexposition durch Inhalation von radioaktiven Stoffen.

#### 6.4.2 Strahlenexposition durch Gammastrahlen

Aus zahlreichen Messungen, deren Ergebnisse das Bundesministerium des Inneren 1978 /18/ veröffentlicht hat, ist die Größe der Strahlenexposition durch Gammastrahlen für das Gebiet der Bundesrepublik (alte Bundesländer) bekannt. Unter der Annahme, daß sich die Bevölkerung im Mittel bis zu etwa 80 % in Wohnräumen und zu 20 % im Freien aufhält, ergibt sich durch den Aufenthalt in Wohnräumen eine Erhöhung der mittleren jährlichen Strahlenexposition von 0,1 mSv/a gegenüber ständigem Aufenthalt im Freien.

Aus der gemessenen Aktivitätskonzentration in Baustoffen kann die daraus resultierende mittlere Dosisleistung in Räumen berechnet werden /51, 52/. Da jedoch reale Häuser aus einer Vielzahl verschiedener Baustoffe bestehen und die geometrischen Parameter von Raum zu Raum variieren, sind solche Berechnungen entweder sehr aufwendig oder führen zu unbefriedigenden Ergebnissen. Daher hat man sich auf ein vereinfachtes Verfahren zur Abschätzung der Dosis geeinigt. Das bekannteste Modell zur Abschätzung der Dosis ist wohl das von Krišniuk et al. am Leningrader Forschungsinstitut entwickelte und 1971 vorgestellte Modell /58/. Hier wird angenommen, daß das gesamte Bauwerk (Wände, Decke, Boden) aus dem betrachteten Material besteht, daß die Wände praktisch unendlich dick, fenster- und türenlos sind und daß sich die Bewohner 18 Stunden täglich darin aufhalten. Als weitere Vereinfachung werden nur die drei wichtigsten radioaktiven Stoffe herangezogen: Kalium 40, Radium 226 und Thorium 232. Deren relative Schädlichkeit für den Menschen ist bereits gut erforscht, sie beträgt in der genannten Reihenfolge 1:10:15. Diese Erkenntnis macht es möglich, die Dosis infolge der drei Strahler durch eine einzige Zahlenangabe abzuschätzen. Dazu werden die gemessenen Aktivitäten jeweils mit einem Gewichtungsfaktor, der die relative Schädlichkeit berücksichtigt, multipliziert und diese Werte anschließend aufaddiert. Um die Beurteilung weiter zu vereinfachen, sind die Faktoren so gewählt, daß als Summe in der Regel eine Zahl nahe bei eins herauskommt.

Unter diesen Annahmen lassen sich folgende maximal erlaubte Konzentrationen errechnen /52/:

Radionuklid	maximal erlaubte Konzentrationen
Kalium $^{40}\text{K}$	4810 Bq/kg
Radium $^{226}\text{Ra}$	370 Bq/kg
Thorium $^{232}\text{Th}$	260 Bq/kg

Eine Strahlendosis von 1,5 mSv pro Jahr für die Keimdrüsen wird nicht überschritten, wenn das Ergebnis der folgenden Formel kleiner als eins bleibt:

$$\frac{A \text{ } ^{40}\text{K}}{4810} + \frac{A \text{ } ^{226}\text{Ra}}{370} + \frac{A \text{ } ^{232}\text{Th}}{260} \leq 1$$

mit A: die jeweils gemessene Aktivität des angegebenen Strahlers  
in Bq/kg

Diese Formel wird als Summenformel bezeichnet.

Diese Annahmen wurden später von den Autoren korrigiert, indem sie endliche Wanddicken, sowie Fenster und Türöffnungen berücksichtigten. Dadurch erhöhen sich die maximal erlaubten Konzentrationen um den Faktor 2. Jetzt gilt:

$$\frac{A \text{ } ^{40}\text{K}}{9600} + \frac{A \text{ } ^{226}\text{Ra}}{740} + \frac{A \text{ } ^{232}\text{Th}}{520} \leq 1$$

Tabelle 8 zeigt eine Übersicht über die natürliche Radioaktivität in Baustoffen.

Tabelle 8: Natürliche radioaktive Stoffe in Baustoffen /57/

Baustoff	Probenanzahl	Kalium-40 Bq/kg	Radium-226 Bq/kg	Thorium-232 Bq/kg
Natursteine	Granit	1295 (629-3552)	100 ( 30- 481)	81 ( 48-192)
	Schiefer	888 (518-1147)	44 ( 30- 67)	56 ( 42- 67)
	Kalkstein	37 (<37- 222)	<19 (< 8- <26)	<19 ( 4-<22)
	Tuffstein, Lava	1073 (481-1480)	111 (<22- 211)	126 ( 30-244)
	Sandstein	481 (<37-1147)	<33 ( 19- 63)	<33 (<19- 66)
Mauerwerk	Ziegel	666 (148-2553)	59 ( 19- 115)	67 (<19-185)
	Bimsbetonsteine	777 (481-1961)	74 ( 26- 178)	81 ( 37-252)
	Blähton-Vollblöcke	444 ( 37- 703)	<33 (<19- 78)	<33 (<19- 63)
	Ziegelsplittsteine	518 (407- 555)	44 ( 30- 70)	63 ( 26-111)
	Schlackensteine, Kalksandsteine, Gasbeton	518 (296- 925) 222 (<37- 777)	152 ( 22- 740) <22 ( <8- 74)	100 (222-207) <22 ( <8- 56)
Bindemittel	PZ	222 (111- 703)	<26 ( 11- 48)	<19 ( 11- 33)
	HOZ	148 (<37- 222)	59 ( 26- 93)	85 ( 26-118)
	Naturgips	74 (<37- 185)	<19 ( <4- 74)	<11 ( <4- 11)
	Chemiegips	<111 (<37- 296)	555 (300-1099)	<19 ( <4-141)
	REA-Gips	10	2	-
Zusatzstoffe	Steinkohlenflugasche			
	Braunkohlenflugasche	703 (333-1110)	211 ( 81- 389)	130 ( 59-255)
Zuschläge	Sand u. Kies	259 (<37- 666)	<15 ( <4- 30)	<19 ( <4- 59)
	Blähschiefer, Blähton	555 ( 74- 814)	<41 (<19- 67)	67 ( 30- 93)
Wasser		<1	0	0

Die Meßwerte sind folgendermaßen notiert (Mittelwert (kleinster Meßwert - größter Meßwert))

### 6.4.3 Strahlenexposition durch Inhalation von radioaktiven Stoffen

#### 6.4.3.1 Allgemeines

Für die Strahlenexposition durch Inhalation sind die radioaktiven Edelgase Radon und Thoron sowie deren kurzlebige Folgeprodukte verantwortlich. Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) und Thoron ( $^{220}\text{Rn}$ ) entstehen beim Zerfall des Radiums ( $^{226}\text{Ra}$  und  $^{224}\text{Ra}$ ), das ein Folgeprodukt des Thoriums  $^{232}\text{Th}$  ist. Tabelle 9 zeigt die Zerfallsreihen des Urans und des Thoriums.

Die  $\alpha$ -strahlenden Nuklide Radon und Thoron diffundieren aus dem Erdreich bzw. Baustoff und gelangen in die Raumluft. Sie zerfallen weiter, bis ein stabiles Bleiisotop erreicht ist; ihre Folgeprodukte sind Schwermetallisotope, die sich an Aerosole anlagern und, eingeatmet, in der Lunge deponiert werden können. Aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeit zerfallen die Isotope größtenteils am Ort ihrer Deposition, bevor sie über Selbstreinigungsprozesse der Lunge ausgeschieden werden können /52/.

Kalium  $^{40}\text{K}$  zerfällt in einem Schritt und trägt nicht zur Strahlenexposition durch Inhalation bei. Der Anteil von  $^{235}\text{U}$  am Gesamturangehalt ist so gering, daß er im allgemeinen vernachlässigt wird /19, 52/.

#### 6.4.3.2 Transportmechanismen

Beim Alphazerfall der  $^{226}\text{Ra}$  und  $^{224}\text{Ra}$ -Atome erhalten die Atome der Edelgase Radon oder Thoron eine Rückstoßenergie, die es ihnen ermöglicht eine Strecke von etwa  $3 \times 10^{-6}$  cm in der Gesteinsmatrix zurückzulegen. Durch diesen Mechanismus und durch Diffusion gelangt ein Teil der Gasatome in die Poren des Materials. Dieser Vorgang wird als Emanierung bezeichnet. Diffundieren die  $^{222}\text{Rn}$ - oder  $^{220}\text{Rn}$ -Atome bis an die Oberfläche des Materials und an die Luft, spricht man vom Exhalieren der Atome. Die Exhalationsrate ( $e$ ; Einheit:  $\text{Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) gibt an, wieviel Radon- bzw. Thoronaktivität eine bestimmte Oberfläche pro Zeiteinheit verläßt.

**Tabelle 9:** Vereinfachtes Zerfallschema der Uran-Reihe und der Thoriumreihe /52/

Nuklid	Halbwertszeit	Hauptenergien der emittierten Strahlen		
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Uran $^{238}_{92}\text{U}$		MeV		
↓				
Radium $^{226}_{88}\text{Ra}$	1,6 $10^3$ a	4,60 4,78		0,19
↓				
Radon $^{226}_{86}\text{Ra}$	3,82 d	5,49		0,51
↓				
Polonium $^{218}_{84}\text{Po}$	3,05 min	6,00	0,33	
↓				
Blei $^{210}_{82}\text{Pb}$	22,3 a	3,72	0,015 0,061	0,05
↓				
Wismut $^{210}_{83}\text{Bi}$	5,01 d	4,65 4,59		
↓				
Blei $^{206}_{82}\text{Pb}$	stabil	-	-	-

Nuklid	Halbwertszeit	Hauptenergien der emittierten Strahlen		
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Thorium $^{232}_{90}\text{Th}$		MeV		
↓				
Radium $^{224}_{88}\text{Ra}$	3,66 d	5,45 5,68		0,24
↓				
Radon $^{222}_{86}\text{Rn}$	55 s	6,29		0,55
↓				
Polonium $^{216}_{84}\text{Po}$	0,15 s	6,78		
↓				
Blei $^{208}_{82}\text{Pb}$	stabil	-	-	-

Der Ablauf dieser Vorgänge von der Entstehung der Radon- bzw. Thoron-Atome über die Emanierung, Diffusion, Exhalation, über den weiteren Zerfall in die Tochtersubstanzen, die Anlagerung an Aerosole, die Abscheidung an Wandflächen bis hin zur Inhalation und Retention im Atemtrakt ist sehr komplex; spezielle Angaben sind in der Literatur zu finden /32, 97/.

#### 6.4.3.3 Exhalationsraten

Nach /97/ läßt sich die Exhalationsrate  $e_0$  folgendermaßen berechnen:

für Radon: 
$$e_0 = \epsilon a_{Ra} \rho \lambda_{Rn} d/2$$

$\epsilon$  = Emanierungsvermögen

$a_{Ra}$  = spezifischer Radiumgehalt

$\rho$  = Rohdichte

$\lambda_{Ra}$  = Zerfallskonstante von  $^{222}\text{Rn}$  ( $7,56 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ )

$d$  = Stärke der Wand

Für Thoron gilt: 
$$e_0 = \epsilon a_{Th} \rho \lambda_{Th} R$$

$R$  = Diffusionslänge  $\sqrt{D/\lambda}$

$D$  = Porendiffusionskoeffizient  $\lambda_{Th} = 45,36 \text{ h}^{-1}$

Tabelle 10 zeigt die  $^{226}\text{Ra}$ -Konzentrationen und die  $^{222}\text{Rn}$ -Exhalationsraten von verschiedenen Baustoffen.

Interessant ist hier, daß die Exhalationsrate für den Naturstein Porphyr über dem der anderen Baustoffe liegt. Baustoffe wie Naturbims, Hüttenbims oder Hüttenschlacke exhalierten durch ihre abgeschmolzene Oberfläche nur relativ wenig Radon /19/, obwohl sie eine relativ hohe Radiumkonzentration aufweisen. Die unterschiedlichen Exhalationsraten der Baustoffe können auf den Einfluß der Porenstruktur und das Emanierungsvermögen der Materialien zurück

**Tabelle 10:**  $^{226}\text{Ra}$ -Konzentrationen und  $^{222}\text{Rn}$ -Exhalationsraten /19/  
am Beispiel einiger Gesteine und Baustoffe

Baustoff	$^{226}\text{Ra}$ -Konzentration Bq/g	$^{222}\text{Rn}$ -Exhalationsrate Bq/h m <sup>2</sup>
Porphyrgestein	0,059	3,33
Kalksandstein	0,011	0,93
Ziegel, Klinker	0,052	0,19
Naturbims	0,059	1,85
Hüttenbims	0,070	0,93
Hüttenschlacke	0,078	0,74
Beton	0,011	0,74
Gasbeton	0,019	1,11
Naturgips	0,007	0,37
Chemiegips		
- Apatit	0,185	0,37
- Phosphorit	0,269	24,07

geführt werden /19, 51/. Das Emanierungsvermögen wird von der inneren Oberfläche eines Materials bestimmt und liegt für die meisten Stoffe zwischen 1 und 10 % der vorhandenen Radionuklidkonzentration. Für Sintermaterialien, wie gebrannte Ziegel, ist es 1 %, für Zement liegt es bei etwa 1-2 %; das Emanierungsvermögen steigt im abgebundenen Zustand aufgrund der sehr hohen inneren Oberfläche des Zementgels auf den bis zu 20fachen Wert an /97/. Van der Schaaf gibt das Emanierungsvermögen von Steinkohlenflugasche mit 0,5-2 % an /72/. Die Porenstruktur ist für die meisten Baustoffe eine festgelegte Größe, beim Beton kann sie durch verschiedene Maßnahmen beeinflusst werden. Hierdurch könnte man den Einfluß der Porosität und Porenverteilung auf die Exhalationsrate untersuchen. Leider liegen noch nicht für alle wichtigen Baustoffe Meßergebnisse für das Exhalationsvermögen vor. Zudem ist - wie bei den Radionuklidgehalten - mit großen Schwankungen der Meßwerte von Probe zu Probe zu rechnen. Auch über ein geeignetes Meßverfahren besteht international noch keine Einigung. Das führt oft zu nicht mehr vergleichbaren Ergebnissen, weil z. B. einige Forscher ihre Ergebnisse pro Quadratmeter Wandfläche angeben, andere pro Kilogramm Baustoff.

#### 6.4.3.4 Radon in der Raumlufte

Radonmessungen im Freien und in Wohnräumen zeigen regional unterschiedliche Aktivitäten in der Luft ( $\text{Bq/m}^3$ ). Dies läßt sich durch unterschiedliche geologische Verhältnisse und durch die Verwendung bestimmter regional gebräuchlicher Baustoffe erklären /52/.

Außer von den Aktivitäten der Baustoffe ist die Radonaktivität der Raumlufte noch von anderen Faktoren abhängig. Wicke entwickelte eine Näherungsformel, mit der sich bei bekannter Exhalationsrate  $e$  die zu erwartenden Radon-Thoron-Raumlufteaktivitäten berechnen lassen /97/:

$$C_i = \frac{e F V^{-1} + L C_a}{\lambda + L}$$

mit:

$C_i$  =  $^{222}\text{Rn}$ - bzw.  $^{220}\text{Rn}$ -Raumluftekonzentration in  $\text{Bq/m}^3$

$C_a$  =  $^{222}\text{Rn}$ - bzw.  $^{220}\text{Rn}$ -Außenluftekonzentration in  $\text{Bq/m}^3$   
(Mittelwerte  $3,7 \text{ Bq m}^{-3}$ )

$F V^{-1}$  = Verhältnis Oberfläche zu Volumen des Raumes in  $\text{m}^{-1}$   
(Mittelwert  $2 \text{ m}^{-1}$ )

$L$  = Lüftungsrate in  $\text{h}^{-1}$  (Mittelwert  $0,3 \text{ h}^{-1}$ )

$\lambda$  = Zerfallskonstante in  $\text{h}^{-1}$  (für Radon =  $7,56 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ ;  
für Thoron =  $45,78 \text{ h}^{-1}$ )

$e$  = Exhalationsrate in  $\text{Bq m}^{-2}\text{h}^{-1}$

Nimmt man eine mittlere Exhalationsrate von  $e = 2,5 \text{ Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$  an und verwendet die o. a. Mittelwerte als Parameter, so erhält man z. B. für einen "Standardraum" eine realistische Radonraumluftekonzentration von  $20 \text{ Bq m}^{-2}$ . Die Gleichung zeigt auch den großen Einfluß der Lüftungsrate auf die Radonraumluftekonzentration, der durch Messungen bestätigt wurde /19/.

#### 6.5 Untersuchungen an flugaschehaltigem Beton

Es ist bekannt, daß Steinkohleflugaschen eine höhere Konzentration an Radionukliden aufweisen können als andere, vor allem natürliche

Baustoffe (s. Tabelle 9). Deshalb wurden an verschiedenen Stellen Untersuchungen über den Einfluß der Flugasche auf die Exhalationsrate von Beton durchgeführt.

Dänische Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Substitution von Portlandzement durch bis zu 30 % Flugasche keine Erhöhung der Exhalationsraten für den daraus hergestellten Beton mit sich bringt, obwohl die Aktivität von  $^{226}\text{Ra}$  im Beton steigt /91/. Um Veränderungen in den Exhalationsraten durch Flugasche besser beobachten zu können, wurden dabei Zuschläge mit wesentlich niedrigeren Aktivitäten als die der Flugasche gewählt (Zement 28,1 Bq/kg, Flugasche 150 Bq/kg, Sand 7,4 Bq/kg, sonstiger Zuschlag 9,2 Bq/kg). Tabelle 11 zeigt, daß zwar die Aktivität von  $^{226}\text{Ra}$  im Mörtel steigt, die Radonexhalationsrate aber ungefähr gleich bleibt.

Tabelle 11: Exhalationsraten von Mörtelproben mit verschiedenen Flugaschegehalten /91/

Proben-Nr.	Subst. v. Zement d. FA %	spez. Aktivität* Bq/kg	Exhalationsr.* mBq/kg h <sup>-1</sup>
1	5	10,4	8,5
2	10	11,2	8,8
3	15	12,0	7,8
4	20	12,8	8,1
5	25	13,6	9,2
6	30	14,4	8,7

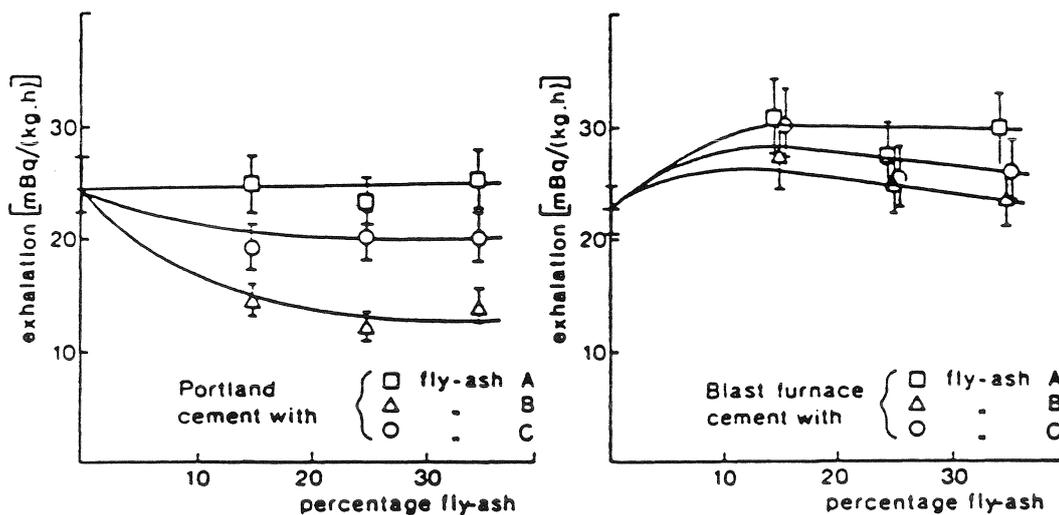
\* Durchschnitt zweier Proben/Messungen nach 11-jähriger Hydratation und Lagerung unter normalen Innenraumbedingungen

Sehr ähnliche Untersuchungsergebnisse ermittelten Scholten und van der Lugt /65/. Diese untersuchten die Radonexhalation von Betonwürfeln, die mit unterschiedlichen Flugaschegehalten (15, 25, 35 % des Zementes) und drei unterschiedliche Flugaschen hergestellt wurden. Tabelle 12 zeigt die spezifischen Aktivitäten und das Emanierungsvermögen der verschiedenen Materialien, die zur Herstellung der Prüfkörper verwendet wurden. Die Ergebnisse der Exhalationsmessungen sind in Bild 7 zu sehen.

**Tabelle 12:** Spezifische Aktivitäten und Emanierungsraten von verschiedenen für die Betonherstellung verwendeten Ausgangsstoffen /65/

Material	Zusammensetzg. des Betons M.-%	spez. Aktivität Bq/kg	Emanierung mBq/kg h	Emanierungs- vermögen* %
PZ	5	45	4,7	1,3
HOZ	10	96	4,3	0,6
FA A	14-15	290	12,8	0,6
FA B	20	87	3,5	0,5
FA C	25	165	8,6	0,7
Wasser	7- 8	< 0,3		
Sand 1	27-29	7,3	3,9	7,1
Sand 2		7,8	3,7	6,2
Kies	49-52	8,4	7,1	11,1

\* Messungen an den getrockneten Rohmaterialien



**Bild 7:** Exhalationsmessungen an Betonproben

Die Ergebnisse können folgendermaßen interpretiert werden:

1. Für die meisten Proben lag die Exhalationsrate trotz unterschiedlicher Zemente, Betonqualitäten, Flugaschegehalte und verschiedener spezifischer Aktivität der Flugasche zwischen 15 und 30 mBq kg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>;
2. Proben, die mit Portlandzement unter 35 % Substitution des Zementes durch Flugasche (300 Bq/kg) hergestellt wurden, zeigten keine Erhöhung der Exhalationsrate. Der Einsatz von Flugasche mit einer spezifischen Aktivität < 300 Bq/kg führte zu einer Verkleinerung der Exhalationsrate, dabei sank der exhalierte Anteil der Radonotope (%);
3. Für Proben, die mit Hochofenzement hergestellt wurden, ließ sich der Einfluß der Flugaschen nicht eindeutig bestimmen. Es zeigt sich jedoch eine leichte Tendenz zur Erhöhung der Exhalationsrate, wobei der Exhalationsanteil der Radonotope ungefähr gleich bleibt;
4. Die Exhalationsraten von Beton, hergestellt mit Portlandzement (mit oder ohne Flugasche), waren unabhängig vom Hydratationsalter. Für Beton mit HOZ ergab sich eine leichte Erhöhung mit zunehmendem Alter.

Im wesentlichen kommt auch Ulbak zu denselben Ergebnissen /91/.

## **6.6 Limitierungskonzepte**

### **6.6.1 Allgemeines**

Über die Wirkungen langfristiger Strahlenexposition durch niedrige Energiedosen ist wenig bekannt /19/. Deshalb geht man i. a. bei der Festlegung zulässiger Aktivitäten von Baustoffen von der Summenformel aus. Diese kann dann modifiziert werden, so daß auch die Radonexhalation mit berücksichtigt wird.

### 6.6.2 Österreich

In Österreich ist eine Limitierung der radioaktiven Belastung durch die Vornorm ÖNORM S 5200 erfolgt. Hinweise zur Anwendung der ÖNORM S 5200 finden sich in /59/ und /93/. Man geht von einer zulässigen, durch Baustoffe verursachten Belastung von 2 mSv/a aus. Als Prüfungskriterium für die radiologische Unbedenklichkeit dient die Formel von Krisiuk /58/, die lediglich durch einen Term für die Radonbelastung ergänzt wurde. Die Formel sieht dann folgendermaßen aus:

$$\frac{A_K}{9620} + \frac{A_{Ra}}{740} (1 + 0,1 \epsilon \rho d) + \frac{A_{Th}}{520} \leq 1$$

mit:

$A_K, A_{Ra}, A_{Th}$  = Aktivitätsgehalte der im Baustoff enthaltenen Nuklide  $^{40}K$ ,  $^{226}Ra$  und  $^{232}Bq$  in Bq/kg

$\rho$  = Rohdichte des Baumaterials in  $kg/m^3$

$d$  = Dicke des Bauteiles in m

$\epsilon$  = Emanierungsvermögen des radioaktiven Gases Radon (dimensionslos)

Es werden dabei 2 Fälle, A und B, unterschieden. Im Fall A wird, wenn ein oder mehrere Faktoren des Radonterms ( $0,1 \epsilon \rho d$ ) nicht bekannt sind,  $\epsilon = 0,1$ ,  $\rho = 2000 \text{ kg/m}^3$  und  $d = 0,3 \text{ m}$  angenommen. Erfüllt der Baustoff das Kriterium nach Fall A nicht, besteht die Möglichkeit der Prüfung nach Fall B, wobei die Bestimmung von ( $\epsilon \rho d$ ) an repräsentativen, der Geometrie für reale Räume entsprechenden Prüfkörpern vorgenommen wird /59/.

### 6.6.3 Niederlande

Die vorläufigen Richtlinien des niederländischen Gesundheitsrates gehen von einem, durch Messung ermittelten, durchschnittlichen von

Baustoffen verursachen, Beitrag zur effektiven Äquivalentdosis von 0,4 mSv/a aus. Baustoffe, die einen zusätzlichen Beitrag von bis zu 0,1 mSv/a liefern, sind frei verwendbar. Baustoffe, die 0,1-0,5 mSv/a zusätzlich liefern, sind nur eingeschränkt verwendbar. Beton mit einer Aktivität < 100 Bq/kg (Radium- und Thoriumaktivitäten werden addiert), ist somit frei verwendbar. Beton mit Aktivitäten zwischen 100 und 150 Bq/m<sup>3</sup> ist lediglich eingeschränkt verwendbar /10/.

#### 6.6.4 Deutschland

In Deutschland befindet sich die Frage der Grenzwerte noch in der Diskussion. Vorschläge wurden 1978 vom Bundesministerium des Inneren veröffentlicht /18/:

##### Radium und Thoriumgehalt

bis 370 Bq/kg	freie Verwendung
370 -925 Bq/kg	Anzeigepflicht
über 925 Bq/kg	Zulassungspflicht

Diese Werte berücksichtigen die Radon/Thoronexhalation nicht. Kalium <sup>40</sup>K trägt nur zu 10 % zur Gammastrahlendosisleistung aus Baustoffen bei. Wegen seiner geringen Bedeutung tendiert man dazu, keinen Grenzwert für dieses Radionuklid festzulegen.

Wie Vinkeloe /94/ berichtet, wird auch diskutiert, die maximal erlaubte Konzentration des Radiums um die Hälfte zu reduzieren. Der Grund dafür liegt in der zusätzlichen Strahlenexposition durch Radon. Danach würde analog der bekannten Formel von Krišniuk gelten:

$$\frac{A \text{ } ^{40}\text{K}}{4810} + \frac{A \text{ } ^{226}\text{Ra}}{185} + \frac{A \text{ } ^{232}\text{Th}}{260} \leq 1$$

Keller hat ein Modell entwickelt, das sowohl Gammastrahlung als auch Alphastrahlung aus Inhalation berücksichtigt /51/. Danach beträgt die gesamte effektive Äquivalentdosis H<sub>L</sub>:

$$H_L = H_\alpha + H_C = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ a}^{226}\text{Ra} + 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ a}^{228}\text{Th}$$

$$\text{wobei } H_C = 10^{-3} \frac{\text{mSv/a}}{\text{Bq/kg}} \text{ a ist.}$$

Betrachtet man  $H_L$  als Dosis-Grenzwert und nimmt z. B. die mittlere unveränderte natürliche Strahlenexposition von 1,1 mSv/a als relevanten Wert an, so gilt:

$$\frac{A^{226}\text{Ra}}{175} + \frac{A^{228}\text{Th}}{234} \leq 1$$

## 6.6 Zusammenfassung

Strahlenquellen sind bei den natürlichen Baumaterialien vorwiegend Erstarrungs- und Ergußgesteine, wie Granit, Tuff und Bims. Heutzutage werden vermehrt Nebenprodukte industrieller Prozesse als Baumaterialien oder als Zusatz zu Baumaterialien verwandt. In ihnen können sich radioaktive Stoffe angereichert haben (z. B. Phosphatgips, Hochofenschlacke, Flugasche).

Die drei wichtigsten Radionuklide, die in Baustoffen vorkommen sind Kalium 40, Radium 226 und Thorium 232.

Zur Beurteilung des Radioaktivitätsgehaltes existiert eine Bewertungsgröße, die Summenformel (s. Abschnitt 6.4.2). Dabei wird aus den Aktivitäten der Strahler ein Zahlenwert errechnet, der unter eins liegen sollte. Baustoffe, deren Bewertungssumme eins übersteigt, sollten nicht in größerem Umfang verwendet werden.

Der größte Schaden, den strahlende Baustoffe anrichten können, liegt nicht in der äußeren Gammastrahlung, sondern in ihrem Beitrag zur Radonexhalation.

Wird Zementen z. B. Steinkohlenflugasche oder auch Hüttensand zugesetzt, so wird die Exhalationsrate nicht signifikant erhöht.

Durch Einbinden radioaktiver Stoffe in eine Zementsteinmatrix wird vielmehr eine Verringerung der Exhalationsraten bewirkt.

Limitierungskonzepte sind in der Bundesrepublik noch in der Diskussion. Es sind bisher lediglich Vorschläge veröffentlicht.

## 7 BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER DURCHGEFÜHRTEN VER- SUCHE

### 7.1 Allgemeines

Um die oben vorgestellten Auslaugverfahren nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch beurteilen zu können, werden gezielte Versuche zu verschiedenen Verfahren durchgeführt. Dabei werden das DEV-S4-Verfahren, ein Säulentest, die maximale Auslaugbarkeit nach SOSUV, und Standtests durchgeführt.

Alle Chemikalien, die verwendet werden, haben p.A. Qualität, um Kontaminationen zu vermeiden. Die Eluate werden in Polyethylenflaschen aufbewahrt, die zuvor mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  behandelt wurden.

Die Messungen der Spurenelemente wird mit dem Spektrometer 1100 B (AAS, Flammentechnik) und dem Spektrometer Zeeman 3030 (AAS, Graphitrohrtechnik), beide von der Firma Pelkin Elmer, durchgeführt.

Die Messungen von Na, K, Ca werden mit dem Flammenphotometer ELEX 6361 der Firma Eppendorf durchgeführt.

Der Chloridgehalt der Eluate wird durch potentiometrische Titration mit dem Mettler DL 20 Titrierautomaten bestimmt.

Die pH-Statierung und die pH-Messung wird mit dem Mettler DL 25 Titrierautomaten durchgeführt.

Die Leitfähigkeit wird mit dem Mikroprozessor Leitfähigkeitsmeßgerät LF 2000 der Firma WTW gemessen.

Die Standardlösungen für die Bestimmung der Spurenelemente und Na, K, Ca werden durch Verdünnung von käuflich erworbenen Standardlösungen erhalten.

## 7.2 Ausgangsstoffe

Zunächst werden zwei Flugaschen ausgewählt, die mit einem Zement verfestigt werden sollen. Als erstes wird eine Steinkohlenflugasche (SFA) aus einer Trockenfeuerungsanlage gewählt, die als Betonzusatzstoff zugelassen ist. Da der Gehalt an Schwermetallen bei dieser Flugasche, wie aus Vorproben ersichtlich wird, nur gering ist, und dadurch die Beurteilung der Auslaugverfahren erschwert sein kann, wird als zweite Asche eine Staubfilterasche (MVA) aus einer Müllverbrennungsanlage gewählt. Als Zement wird ein Portlandzement 45 F ausgesucht.

Aus dem Zement und den Flugaschen werden jetzt Mörtelmischungen nach DIN EN 196 Teil 1 /27/ bzw. nach der "Richtlinie für die Erteilung von Prüfzeichen für Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff nach DIN 1045" ( $w/(z+f) = 0,60$ ) /69/ hergestellt, und zwar ohne Flugasche (Mischung a), mit SFA (Mischung b) und mit MVA (Mischung c). Aus den Mischungen werden Mörtelprismen hergestellt, die nach 28 Tagen Aushärtungszeit in einer Feuchtkammer anschließend untersucht werden. Tabelle 13 zeigt eine Übersicht der Mörtelkenndaten und die Abmessungen der Mörtelprismen.

## 7.3 Gesamtaufschluß

Für die Beurteilung eines Auslaugverfahrens benötigt man als erstes den Gesamtgehalt an Spurenelementen und den anderen zu bestimmenden Elementen. In der Literatur /6, 81,/ ist ein Gesamtaufschluß für flugaschehaltige Baustoffe beschrieben. Danach behandelt man das Material zwei Tage mit Flußsäure und gibt dann Borsäure hinzu, um eventuelle Niederschläge von  $\text{CaF}_2$  aufzulösen. Dieser Aufschluß wird nach einer Laborvorschrift in der Weise modifiziert, daß die Probe mit konzentrierter Salpetersäure, konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Flußsäure in gleichen Volumenteilen versetzt wird und bei 60 °C zwei Stunden aufgeschlossen wird. Danach wird eine Lösung von heißer, gesättigter Borsäure zu der Aufschlußlösung gegeben. Die Aufschlußlösung wird dann auf den Gehalt von Cr, Cu, Zn, Cd und Pb mit der Atomabsorptionsspektrometrie und auf Ca, Na und K mit der Flammenphotometrie un-

tersucht. Die Werte sind in den Tabellen A1 und A2 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 13: Eigenschaften der Mörtelprismen

Eigenschaften der Prismen	Mischung a	Mischung b	Mischung c
Größe der Prismen [cm]	4 x 4 x 16	4 x 4 x 16	4 x 4 x 16
Oberfläche [cm <sup>2</sup> ]	288	288	288
Volumen [cm <sup>3</sup> ]	256	256	256
Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	2218	2224	2232
Festigkeit ( $\beta_D$ ) [N/mm <sup>2</sup> ] 28d	48	38	29

Um beurteilen zu können, ob dieser Aufschluß für die zu untersuchenden Baustoffe geeignet ist, werden die Ergebnisse mit Messungen aus der Röntgenfluoreszenzanalyse verglichen. Es ergeben sich gute Übereinstimmungen in den Spurenelementkonzentrationen, so daß der Aufschluß als geeignet angesehen werden kann. Eine Gegenüberstellung findet sich in Tabelle A1 im Anhang. Die Wiederholbarkeit der Analyse ist gut; das einzige Problem bei dem Aufschluß ist die recht große Verdünnung (1:200), so daß sehr geringe Konzentrationen nicht sicher bestimmt werden können.

Wie man aus der Tabelle A1 entnehmen kann, weist die MVA hohe Gehalte an mit Cu, Zn und Pb (Die Pb- und Zn-Gehalte liegen im Prozentbereich) auf, während beim Zement und der SFA lediglich etwas erhöhte Zinkkonzentrationen festzustellen sind. Die Chromkonzentrationen sind im PZ 45 F, in der SFA und in der MVA in der gleichen Größenordnung. Der Cadmiumgehalt ist im PZ und in der SFA sehr gering und in der MVA etwas erhöht. In den Mischungen a, b, c sind ungefähr gleiche Chromgehalte festzustellen. Die Mörtelmischung c ist durch die Verwendung von MVA als Zusatzstoff mit

großen Mengen an Blei und Zink und mit deutlichen Mengen an Kupfer und Cadmium belastet. In den Mörtelmischungen a und b sind lediglich größere Mengen an Zink vorhanden.

Für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an  $\text{Cl}^-$  wird ein anderer Aufschluß durchgeführt. Dieser ist in der Prüfzeichenrichtlinie vom Institut für Bautechnik (IfBT) /69/ beschrieben. Danach werden die Ausgangsstoffe mit 0,5 n  $\text{HNO}_3$  aufgeschlossen. Die Ergebnisse sind Tabelle A2 zu entnehmen. Es ist ersichtlich, daß die MVA extrem hohe Chloridgehalte aufweist, während die Gehalte im Zement und in der SFA als gering zu bezeichnen sind.

#### **7.4 DEV-S4-Verfahren**

##### **7.4.1 Durchführung**

100 g Probenmaterial mit einer Korngröße  $< 10$  mm werden in einer Weithalsflasche mit 1 l deionisiertem und entgastem Wasser versetzt. Die Flasche wird dann 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei eine weitere Zerkleinerung des Probenguts durch Abrieb weitgehendst vermieden wird. Anschließend wird filtriert, und die Zusammensetzung des so gewonnenen Eluates untersucht.

Die zu bestimmenden Parameter sind:

1. die Massenkonzentration der umweltrelevanten Elemente,
2. der pH-Wert des Eluates,
3. die elektrische Leitfähigkeit des Eluates.

##### **7.4.2 Ergebnisse**

Tabelle A3 im Anhang zeigt die Ergebnisse des DEV-S4-Test und Tabelle A4 die Grenzwerte der Konzentrationen der bestimmten Elemente aus der Trinkwasserverordnung /16/. Wie man sieht, wird bei der MVA für die Konzentrationen an Cd, Cu und Zn die Grenze, die

die Trinkwasserverordnung vorschreibt, überschritten. Für die SFA wird lediglich der Grenzwert für K und Cr überschritten. Für die Eluate des Zementes sowie für die der Mischungen a, b, c wird keiner der Grenzwerte außer dem von Kalium überschritten. Der pH-Wert liegt bei keinem der Eluate der Ausgangsstoffe im zulässigen Bereich, das gleiche gilt auch für die Leitfähigkeit (hier sind jedoch Ausnahmeregeln zulässig).

#### **7.4.3 Beurteilung**

Das Verfahren bietet den Vorteil, das es einfach und schnell durchgeführt werden kann. Die erhaltenen Werte sind sehr gut reproduzierbar. Es gelten jedoch die oben angeführten allgemeinen Mängel des Verfahrens. So ist dieses Verfahren nur für bestimmte Fragestellungen einsetzbar.

### **7.5 Bestimmung der maximalen Auslaugbarkeit**

#### **7.5.1 Durchführung**

Es werden 5 g Probenmaterial ( $< 125 \mu\text{m}$ ) in 500 ml dest. Wasser gegeben und fünf Stunden lang gerührt. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 1 n  $\text{HNO}_3$  stets auf  $\text{pH} = 4$  eingestellt.

Auch dieser Test wird an allen Probenmaterialien durchgeführt. Durch diesen Test soll der zu mobilisierende Anteil von der Gesamtkonzentration der Spurenelemente bestimmt werden. Die maximal auslaugbare Konzentration wird nach Gleichung 5.4.1 berechnet. Durch den Quotienten  $f = S_{ai}/S_{oi} \cdot 100$  (mit  $S_{oi}$  = Gesamtkonzentration des Elementes i in der Probe) erhält man den prozentualen Anteil des interessierenden Elementes, der durch den gegebenen Eluenten tatsächlich mobilisiert, d. h. ausgelaugt werden kann.

### 7.5.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse dieses Test sind in Tabelle A5 im Anhang zusammengefaßt. Man stellt fest, daß bei den Aschen nur ein geringer Anteil des Chroms mobilisierbar ist. Beim PZ gehen dagegen 40 % des vorhandenen Chroms in Lösung, was darauf schließen läßt, daß das Chrom in den Aschen in die Matrix fest eingebunden ist. Das Chrom liegt im Zement vermutlich als leichtlösliches Chromat-Anion vor. Bei der MVA werden große Anteile an Cadmium (86 %), Zink (66 %) und Blei (46 %) freigesetzt; diese Elemente liegen also als im sauren lösliche Verbindungen vor, vermutlich als Chloride oder Sulfate. In den Mörtelmischungen a, b, c läßt sich ein großer Anteil des Chroms mobilisieren, vermutlich stammt dieses Chrom aus dem Zement und nicht aus den Aschen. In der Mörtelmischung mit der MVA ist sowohl das Kupfer (62 % der gesamten Cu-Menge wurden aus der Mörtelmischung herausgelöst, 27 % der gesamten Cu-Menge wurden beim Versuch mit der MVA mobilisiert) als auch das Zink (93 % aus der Mörtelmischung, 66 % aus der MVA) leichter auszulaugen, während das Blei aus der Mörtelmischung weniger mobilisierbar ist, als aus der MVA selbst (22 % aus der Mörtelmischung, 46 % aus der MVA). Hier ist vermutlich der oben beschriebene Effekt eingetreten, daß die glasige Matrix der Aschen durch die puzzolanische Reaktion angelöst wurde, und so auch Matrixspurenelemente verfügbar wurden. Das Blei wird in der Zementsteinmatrix wahrscheinlich als unlösliches Bleisulfat ausgefällt.

Bei der SFA sind die Unterschiede der ausgelaugten Anteile zwischen Asche und Mörtelmischung nicht so deutlich, da hier schon beim Versuch mit der SFA nur ein geringer Anteil der vorhandenen Spurenelementmenge mobilisiert wird. Das läßt darauf schließen, daß in der Steinkohlenflugasche die Spurenelemente nicht so gut verfügbar sind wie in der Müllverbrennungsgasche; das liegt an den glasartigen Eigenschaften der Steinkohlenflugasche.

### 7.5.3 Beurteilung

Der Test ist sehr einfach durchzuführen und gut reproduzierbar. Seine Durchführung ist wichtig, um abzuschätzen welcher Anteil von dem Gesamtgehalt der Spurenelemente unter extremen Bedingungen tatsächlich mobilisiert werden kann, d. h. welche Belastung im schlimmsten Falle durch den Baustoff auftreten kann. Der Test ist wichtig, um die aus anderen Auslaugtests gewonnenen Ergebnisse bewerten zu können. Ansonsten gilt das unter 5.2.3 schon angeführte.

## 7.6 Säulentest

### 7.6.1 Durchführung

In dieser Arbeit wird für die zwei Mörtelmischungen b) und c) eine normale Säulenelution durchgeführt. Es werden 300 g Material mit einer Korngröße < 10 mm in die Säule (Länge 1 m, Durchmesser 10 cm) eingebracht und mit 3000 ml künstlichem sauren Regen eluiert (H<sub>2</sub>O dest. mit HNO<sub>3</sub> auf pH = 4 angesäuert). Das Eluat wird in fünf Fraktionen abgenommen.

### 7.6.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Säulentest sind in den Tabellen A6 und A7 aufgeführt. Generell ergeben sich größere eluierbare Schadstoffkonzentrationen als in dem DEV-S4-Verfahren, was an der erhöhten Leitfähigkeit und den erhöhten Cr-Gehalten zu erkennen ist. Wird bei den Konzentrationsbestimmungen die Nachweisgrenze Flammen-AAS erreicht, so werden diese Konzentrationen nur mit "kleiner als die Nachweisgrenze" angegeben. Auf eine absolute Konzentrationsbestimmung wird verzichtet.

### 7.6.3 Apparativer Aufbau

Die Säulenelution erweist sich dadurch als sehr problematisch, daß die Mörtel in der Säule verfestigen, und aus dieser nach dem Versuch nur unter großen Schwierigkeiten zu entfernen sind. Dies gilt wohl für alle mit Bindemittel verfestigten Stoffe. Hier müßte der

apparative Aufbau verändert werden. Für Stoffe, die nicht in der Säule aushärten, wie die Flugaschen selber, gilt dies nicht.

#### **7.6.4 Beurteilung**

Die Säulenverfahren sind einfach und unkompliziert durchzuführen. Der größte Nachteil ist die schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Dies kommt vor allem dadurch zustande, daß die Packung der Säulen nicht standardisiert werden kann /47/.

Mit Hilfe von Säulenverfahren kann man einen weiten Bereich von L/S Verhältnissen umfassen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die Säulenverfahren jedoch nicht näher geprüft.

Kombiniert mit anderen Elutionsverfahren eignen sich Säulentests gut zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit.

### **7.7 Standtests**

#### **7.7.1 Durchführung**

Die Mörtelprismen die hier untersucht werden haben die Abmessungen 4 cm x 4 cm x 16 cm, die Menge des Eluenten beträgt 1440 ml (Flüssigkeitsvolumen/Oberflächenverhältnis  $V/O = 5$ ). Als Eluent wird künstlicher, saurer Regen ( $H_2O$  dest. mit  $HNO_3$  auf  $pH = 4$  angesäuert) verwendet. Es werden zwei kontinuierliche Tests und ein statischer Test durchgeführt. Bei den dynamischen Tests wird einmal in jedem Zyklus der gesamte Eluent ausgewechselt und einmal lediglich 250 ml ersetzt (dieser Test ist in der Literatur nicht beschrieben; er wird durchgeführt, um zu sehen, welchen Einfluß das Wechseln des Eluentens auf die Ergebnisse hat). Die Dauer der einzelnen Zyklen wird wie oben beschrieben berechnet. Sie ist der Tabelle 14 zu entnehmen. Dabei wird die Zeit den Laborarbeitszeiten etwas angeglichen. Es werden insgesamt acht Zyklen durchgeführt.

**Tabelle 14:** Berechnete Länge der Zyklen bei den dynamischen Standtest

n	$t_n$	$t_g$
1. Periode	4 h	
2. Periode	16 h	1 d
3. Periode	36 h	2 d
4. Periode	64 h	5 d
5. Periode	100 h	8 d
6. Periode	144 h	14 d
7. Periode	196 h	22 d
8. Periode	256 h	32 d

$t_n$  = Länge des n-ten Zyklus

$t_g$  = Gesamtzeit der Auslaugung

Beim statischen Standtest wird jeweils nach einem Tag, nach einer Woche, nach zwei Wochen und nach vier Wochen das Eluat untersucht. Es werden nur Mörtelprismen der Mischungen b und c untersucht, weil die Ausgangskonzentrationen an Spurenelementen in der Mischung a zu gering sind, als daß auswertbare Meßergebnisse erwartet werden können. Für jede Mischung werden zwei Mörtelprismen untersucht, um Aussagen über die Wiederholbarkeit der Messungen machen zu können.

In den Eluaten wird jeweils der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Konzentration an Na, K, Ca, Cr, Cd, Cu, Zn und Pb bestimmt, sowie der  $\text{Cl}^-$ -Gehalt.

### 7.7.2 Ergebnisse

Die Tabellen A8-A13 zeigen die Ergebnisse der Analysen aus den Eluaten der Standtests.

Die Konzentrationen an Cr, Cu, Cd, Zn und Pb sind in allen Eluaten weit unter der Grenze der Trinkwasserverordnung. Die Grenzwerte für Kalium werden in allen Eluaten überschritten. Der pH-Wert liegt bei allen Eluaten zwischen 11 und 13 und damit außerhalb des

Trinkwasserbereichs. Für Na und  $\text{Cl}^-$  werden die Grenzwerte nicht erreicht.

Um zu beurteilen, welcher Anteil von der mobilisierbaren Schadstoffmenge bei den Standtests ausgelaugt wird, berechnet man für die Elemente Cr, Cu, Zn, Cd und Pb den prozentualen Anteil ( $f_e$ ), der von der im Prisma vorhandenen mobilisierbaren Schadstoffmenge ( $a_0$ ) nach acht Zyklen ausgelöst wird:

$$f_e = a_n/a_0 \cdot 100 \quad (7.7.2.1)$$

mit  $a_n$  = nach n Zyklen ausgelaugte Schadstoffmenge

Die berechneten Werte sind in Tabelle A14 und Tabelle A15 zusammengefaßt. Wie man sieht, wird bei allen Elementen weniger als 1 % der zu mobilisierenden Schadstoffmenge ausgelaugt, und das selbst nach achtmaliger Eluentenerneuerung. Dabei sind die Mengen an Spurenelementen, die durch die jeweils komplette Erneuerung des Eluenten ausgelaugt werden, am größten, während bei der Auswechslung von jeweils 250 ml Elutionsmittel und bei den statischen Standtests entsprechend weniger ausgelaugt wird, d. h., die Menge an frischem Eluenten hat einen großen Einfluß auf die ausgelaugten Konzentrationen.

Die gute Immobilisierung der Schadstoffe ist wohl vor allem auf die Einbindung in einen festen, relativ dichten Körper sowie auf den hohen pH-Wert des Zementsteins zurückzuführen (selbst im achten Zyklus fällt der pH-Wert der Eluate noch nicht ab), bei dem die meisten Metallkationen als Hydroxide ausgefällt werden. Das gilt vor allem für das Cadmium. Blei-II-Salze und Cu-II-Salze, sowie Zn-II-Salze sind im stark alkalischen durch die Bildung von Plumbaten, Cupraten und Zinkaten löslich. Die Immobilisierung der Blei-II-Salze und der Cu-II-Salze beruht auf der Bildung von unlöslichen Calcium-Plumbaten bzw. Bleisulfaten und Calcium-Cupraten (bei  $\text{pH} > 10$ ) /84, 85/. Das Zink und das Chrom werden vor allem durch den Einbau in die Zementsteinmatrix zurückgehalten /60, 90/.

Bemerkenswert ist das große Vermögen (Kapazität) des Zementes, Schwermetalle zu immobilisieren. Zwar ist in der Mörtelmischung c die eluierbare Menge an Pb und Zn um den Faktor 100 größer als in der Mischung b. Dennoch wird jeweils nur weniger als ein Prozent der in beiden Mörtelmischungen vorhandenen Schadstoffmenge ausgelaugt.

### 7.7.3 Berechnung der Diffusionskonstanten

Zunächst werden nach Gleichung (5.4.2) die Diffusionsflüsse berechnet und dann in einem  $\ln J$ - $\ln t$ -Diagramm aufgetragen. Diese Graphen sind in den Bildern B1 - B6 für die Elemente Na, K, Cl, Ca, Cr, Zn und Cu aus der Mischung b und in den Bildern B7 - B16 für Na, K, Cl, Ca, Cr, Zn, Pb und Cu aus der Mischung c dargestellt. Wie man sieht, erhält man für alle Elemente bis auf Ca einen linearen Zusammenhang. Die erhaltenen Geraden haben, wie man aus Tabelle A16 ersehen kann alle eine Steigung von ungefähr 0,5, so daß Diffusion als dominierender Auslaugmechanismus angenommen werden kann. Für die Calciumsalze gilt vermutlich eine der unter 4.4.2 angeführten Bedingungen nicht. Die Auflösung der Calciumsalze ist vermutlich kinetisch gehemmt. Deshalb kann man keinen linearen Zusammenhang erkennen.

Anschließend kann man für die angeführten Elemente, bis auf Ca, die Diffusionskonstanten bestimmen. Die Diffusionskonstanten sind in Tabelle A16 aufgeführt. Es handelt sich hier um effektive Diffusionskonstanten (s. Abschnitt 4.4.3). Durch die Berechnung der Diffusionskonstanten lassen sich Prognosen abgeben, in welcher Zeit welche Menge eines Stoffes bei gegebener Eluentenmenge (z. B. Regen) und gegebener Oberfläche ausgelaugt wird. So lassen sich Belastungen des Grundwassers abschätzen.

Wie man aus Tabelle A16 weiter entnehmen kann, sind alle Auslaugindices ( $L = pD_e = -\log D_e$ ; s. Abschn. 4.4.3) oberhalb der kritischen Grenze von 14. Das bedeutet, von den Schwermetallen Cr, Cu, Zn Cd und Pb ist keine Umweltbeeinträchtigung zu erwarten.

Neben der Feststellung der Auslaugmechanismen erlaubt die graphische Darstellung der Berechnungen auch eine Kontrolle der Analysen. Je besser die einzelnen Meßwerte auf der Geraden liegen, desto eher kann man davon ausgehen, daß die Analysen fehlerfrei durchgeführt wurden.

#### **7.7.4 Beurteilung**

In Standtests wird die zeitliche Dynamik des Auslaugungsprozesses erfaßt, die eine Beschreibung der Auslaugmechanismen möglich macht.

Bei Standtests wird das Probengut nicht zerkleinert, und so sind diese Tests geeignet, kompakte Baustoffe bzw. Modifizierungsmaßnahmen zu beurteilen.

Durch die Berechnung von Diffusionskoeffizienten ist die Prognose von Auslaugraten möglich. Die Wiederholbarkeit der Standtests ist sehr gut. In Kombination mit den Schütteltests lassen sich wertvolle Informationen über die Umweltverträglichkeit der Baustoffe finden. Durch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wird die Prognose von Auslaugraten ermöglicht.

#### **7.8 Zusammenfassung**

Die durchgeführten Versuche haben folgendes gezeigt:

Schütteltests sind sehr einfach durchzuführen und gut reproduzierbar. Hier werden die Proben allerdings sehr stark zerkleinert, so daß Modifizierungsmaßnahmen nicht mehr beurteilt werden können.

Säulentests sind zwar einfach durchzuführen aber die Wiederholbarkeit der Analysen ist nicht gegeben. Für mit Bindemitteln verfestigte Baustoffe ergeben sich apparative Schwierigkeiten.

Die Standtests sind einfach durchzuführen und gut reproduzierbar. Der zeitliche Aufwand ist allerdings größer als bei den übrigen Testverfahren. Sie eignen sich sehr gut, um Auslaugmechanismen zu

ermitteln. Es lassen sich dadurch Diffusionskoeffizienten bestimmen und somit Prognosen über Auslaugraten machen. Es wurde gezeigt, daß bei Zementprodukten der vorherrschende Auslaugmechanismus die Diffusion ist.

Die Standtests mit den Mörtelproben haben weiter gezeigt, daß die Einbindung schadstoffhaltiger Stoffe in eine Zementsteinmatrix eine wirksame Maßnahme der Fixierung von Schadstoffen darstellt. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten der untersuchten Schwermetallen liegen unterhalb einer kritischen Größe. Umweltbeeinträchtigungen durch Auslaugung von in Zement eingebundenen Schwermetallen können hiernach als vernachlässigbar angesehen werden.

Es hat sich gezeigt, daß ein Test für sich nicht geeignet ist, die Umweltverträglichkeit Baustoffen mit Zusatz von industriellen Nebenprodukten zu beurteilen. Hierzu ist eine Kombination verschiedener Auslaugtests notwendig, um genügend Informationen über das Auslaugverhalten zu erhalten.

In der Literatur ist nachzulesen, daß die Einbindung von Schadstoffen in Zement mit zunehmenden Hydratationsalter zunimmt. Dies konnte im Rahmen dieser Untersuchung allerdings nicht überprüft werden. An der Stelle müßte dann auch gleichzeitig der Einfluß der Karbonatisierung der Zementprodukte untersucht werden.

## **8           AUSBLICK**

Der Gesetzgeber hat durch das Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen vorgeschrieben, daß industrielle Nebenprodukten so weit als möglich wiederverwendet werden. Dies kann durch die Verwendung als Zusatzstoff zu Baustoffen geschehen. Da es dadurch möglicherweise zu einer Belastung der Umwelt kommen kann, ist ein Verfahren zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit dringend gefordert.

Zur Einschätzung des Auslaugungsverhaltens von Schadstoffen aus industriellen Nebenprodukte bei der Verwendung als Zusatz zu Bau-

stoffen ist es sehr wichtig, einen anderen Auslaugtest bzw. einen erweiterten Auslaugtest als dem nach dem Deutschen Einheitsverfahren S4 - der umstritten ist - anzuwenden. Solch ein Auslaugverfahren sollte dann möglichst durch eine Norm festgeschrieben sein. Dabei könnte sich an die Ergebnisse in den Niederlanden angelehnt werden, wo ein Standardauslaugtest (SOSUV-Verfahren) bereits entwickelt wurde. Dieses Vorgehen wäre wünschenswert, damit durch standardisierte und gleichzeitig praktikable Auslaugverfahren vergleichbare Ergebnisse bei der Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Baustoffen erzielt werden können.

Ein einheitliches Prüfverfahren sollte aus einem System von folgenden Versuchen bestehen:

- Bestimmung des Gesamtgehalts an umweltrelevanten Stoffen,
- Bestimmung der maximalen Auslaugraten,
- praxisorientierte Auslaugtests.

Weiter sollten folgende Punkte festgelegt sein:

- Umfang der Prüfungen (auf jeden Fall sind verschiedene Auslaugtests notwendig);
- Art des Eluentens (differenziert nach Baustoffart, -verwendung);
- Einordnung der Baustoffe in alkalische und saure Stoffe;
- Kriterien zur Bewertung der Analysendaten.

Durch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und durch Auslaugindices kann man kompakte Baustoffe hinsichtlich ihres Auslaugverhaltens bzw. die Einbindung von Schadstoffen in Bindemittel

beurteilen. Daher wäre die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in einem Standardauslaugtest sinnvoll.

Um noch mehr Informationen über das Auslaugverhalten von Schadstoffen aus Baustoffen zu erhalten, wären noch Untersuchungen zu den folgenden Themenbereichen erforderlich:

- Einfluß der Porosität der Baustoffe;
- Einfluß des Flüssigkeitsvolumen/Oberflächenverhältnis der Probekörper;
- Einfluß der Korngröße des eluierten Material;s
- Einfluß des Hydratationsalter.

**9 LITERATUR**

- /1/ ABFG ; Abfallgesetz ; BGBL ; Bundesgesetzblatt: Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen, vom 27.08.1986. In: Das deutsche Bundesrecht, 569. Lieferung (1987), IL 23, S. 1-40
- /2/ Abfallgesetz ; ABFG ; Landesabfallgesetz ; LABFG ; Abfallgesetzgebung der Kommunen: Abfall Gesetzgebung. Düsseldorf, 21. Juni 1988
- /3/ Amarantos, S.G. ; Papadokostaki, K.G. ; Petropoulos, J.H.: Comparison of Leaching Tests and Study of Leaching mechanisms. Athen : National Research Centre for the Physical Sciences Democritos, 1985
- /4/ American Society for Testing and Materials: Annual Book of ASTM Standards, Part 31, 1979
- /5/ Berg, W. vom ; Bolt, N.: Flugascheverwertung in der Bundesrepublik Deutschland und in den Niederlanden. In: VGB Kraftwerkstechnik 64 (1984), Nr. 12, S. 1092-1097
- /6/ Bijen, J.M.J.M. ; Sloot van der, H.A.: Leaching Test for Fly Ash Containing Produkts. Quelle unbekannt.
- /7/ Bishop, P.L. ; Gress, D.L.: Leaching from Stabilized/Solidified Hazardous Wastes. New York : ASCE, 1982 - In: National Conference on Environmental Engineering, S.423-429.
- /8/ Bishop, P.L. ; Gress, D.L. ; Olofsson, J.A.: Cement Stabilization of Heavy Metals: Leaching Rate Assessment. Michigan/USA : Annual Arbor Science Publication, 1982- In: Proceedings of Mid-atlantic Industrial Waste Conference 14th, S.459-467
- /9/ Bolt, N.: Umweltaspekte der Flugascheverwertung in den Niederlanden. Essen : VGB-Kraftwerkstechnik GMBH, 1987 - Sammelband VGB-Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1987, S 209-214
- /10/ Bosnjakovic, B.F.M.: Vliegias en Milieu: Straling en andere Gezondheidsaspecten. Ak Gouda : Betonvereniging Ir. P. Bloklandhuis, 1987 - In: Vliegias in Beton : Onderzoek naar Kwaliteit en Duurzaamheid, S & E - Publicatie Nr. 21, S. 87-106
- /11/ Brown, T.M. ; Bishop, P.L. ; Gress, D.L.; ASTM STP 933: Use of an Upflow Column Leaching Test to Study the Release Patterns of Heavy Metals from Stabilized/Solidified Heavy Metal Sludges. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, ASTM STP 933, 1986

- /12/ Brunner, P.H. ; Krähenbühl, M. ; Mönch, H. ; EAWAG: Zusammensetzung von Elektrofilterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen. Das Auslaugverhalten von Elektrofilterstäuben und verfestigten Elektrofilterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen. Bern : Eidgenössische Technische Hochschule, eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), 1985. - EAWAG-Projekt 30-4694
- /13/ Buhler, R. ; Kuzel, H.-J.; Über den Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in Ettringit. In: Zement Kalk Gips 24 (1971) Nr. 2 S. 83-85
- /14/ Bundesgesetzblatt ; BGBl: Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) vom 25.07.1986. In: BGBl I (1986), S. 1165
- /15/ Bundesgesetzblatt ; BGBl: Klärschlammverordnung (AbfKlärV). In: BGBl I (1982), S. 734
- /16/ Bundesgesetzblatt ; BGBl: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV). In: BGBl I (1986), S. 760
- /17/ Bundesgesetzblatt ; BGBl: Wasserhaushaltsgesetz (WHG). In BGBl I (1986), S. 1654
- /18/ Bundesminister des Inneren: Die Strahlenexposition von außen in der Bundesrepublik Deutschland durch natürliche radioaktive Stoffe im freien und in Wohnungen unter Berücksichtigung des Einflusses von Baustoffen. Bonn : Selbstvlg.
- /19/ Bundesverband der deutschen Zementindustrie ; Keller, G.: Einfluß der natürlichen Radioaktivität. In: Gesundes Wohnen, Tagungsbericht der Vortragsveranstaltung im Wissenschaftszentrum Bonn. München : Institut für internationale Architektur-Dokumentation GMBH, S. 28-35
- /20/ Coté, P.L. ; Constable, T.W.: Development of a Canadian Base on Waste Leachability. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, ASTM STP 305, 1983.
- /21/ Coté, P.L. ; Constable, T.W. ; Moreira, A.: An Evaluation of Cement-based Waste Forms Using the Results of Approximately Two Years of Dynamic Leaching. In: Nuclear and Waste Management 7 (1987), Nr.2, S.129-139
- /22/ Coté, P.L. ; Isabel, D.: Application of a Dynamic Leaching Test to Solidified Hazardous Wastes. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, ASTM STP 851, 1984
- /23/ Cramer, H.: Grundlegende Untersuchungen über die Emission von Spurenstoffen bei der Verbrennung von Kohle. In: VGB-Kraftwerkstechnik 66 (1986), Nr. 8, S. 750-753
- /24/ Crank, J.: The Mathematics of Diffusion. 2. Auflage, London, 1975, S.10 ff.

- /25/ Davis, E.C. ; Marshall, D.S. ; Todd, R.A. ; Craig, P.M.:  
Epicor II : A Field Leaching Test of Solidified Radio-actively Loaded Ion Exchange Resin. Oak Ridge : National Laboratory, 1986
- /26/ Davison, R.L. ; Natusch, D.F.S. ; Wallace, H.R.: Trace Elements in Fly Ash. In: Environmental Science a. Technology 8 (1974), Nr. 13, S. 1107-1113
- /27/ DIN EN 196 Teil 1 01.87. Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement; Bestimmung der Festigkeit
- /28/ DIN 38 414, Teil 4 01.83. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S)
- /29/ Dohmann, M.: Auslaugversuche mit aufbereitetem Bauschutt. Berlin : EF-Verlag f. Energie- und Umwelttechnik. 1984. - In: Recycling international. (Thomé-Kozmiensky (Hrsg.)), S.1014-1019
- /30/ Ernst, J. ; Hagedorn, G.: Untersuchungen zur Eluierbarkeit von Flugascheprodukten. Essen : VGB-Kraftwerkstechnik GMBH, 1987 - Sammelband VGB-Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1987, S. 205-209
- /31/ Fichtel, K. ; Beck, W.: Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen, dargestellt am Beispiel der Rückstandsdeponie Großmehring. In: Müll und Abfall (1984) Nr.8, S. 220-224, Nr. 11, S.331-339
- /32/ Folkerts, K.H.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen über Diffusion und Exhalation der natürlichen radioaktiven Edelgase Radon und Thoron aus Baustoffen und deren praktische Bedeutung für die Strahlenexposition in Wohnräumen. Dissertation an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1983.
- /33/ Frigge, J.: Beurteilung des Deponieverhaltens von Kraftwerksnebenprodukten. Aachen : Vertrieb zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V., 1987 - In: Gewässer Wasser Abwasser, (Böhnke, B. (Ed.)), S. 227-247
- /34/ Frigge, J.: Lysimeteruntersuchungen zur Beurteilung des Deponieverhaltens von Kraftwerksnebenprodukten. In: VGB-Kraftwerkstechnik 68 (1988), Nr.2, S. 143-150
- /35/ Frigge, J. ; Hünert, R. ; Riepe, W.: Untersuchungen zum Deponieverhalten von Rückständen aus Wirbelschichtfeuerungsanlagen. Düsseldorf : VDI-Verlag - In: VDI-Berichte (1986), Nr. 601, S. 335-340
- /36/ Glasser, F.P.: Immobilization of Toxic and Radioactive Materials in Cement Systems under Hydrothermal Conditions. In: Proceedings of the International Symposium of Hydrothermal Reactions, 1th Meeting, 1982, S. 809-822

- /37/ Glasser, F.P.: Chemical and Geochemical Basis for the Immobilization of Nuclear Waste Materials in Cements. In: Fortschr. Mineral. 64 (1986), Nr. 1, S. 19
- /38/ Goetz, D. ; Gerwinski, W.: Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Müllverbrennungsschlacken im Straßenbau. In: VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989), Nr. 5, S. 504-508
- /39/ Görtz, W.: Probleme bei der Bewertung der Wassergefährlichkeit von Feststoffen, dargestellt am Beispiel von Rückständen aus der Müllverbrennung. Aachen : Vertrieb zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V., 1987 - In: Gewässer Wasser Abwasser, (Böhnke, B. (Ed.)), S. 144-169
- /40/ Green, W.J. ; Lee, G.F ; Jones, R.A.: Hazardous Waste Storage. In: Journal of Water Pollution Control Federation 53 (1981), S. 1347-1354
- /41/ Ham, R.K. ; Anderson, M.A. ; Stanforth, R. ; Stegman, R.: Background Study on the Development of a Standard Leaching Test. Cincinnati : U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/2-79-109, 1979 0
- /42/ Ham, R.K. ; Anderson, M.A. ; Stegmann, R. ; Stanforth, R.: Die Entwicklung eines Auslaugtests für Industrieabfälle. In: Müll und Abfall (1980), Nr. 7, S. 212-220
- /43/ Hansen, L.D. ; Fischer, G.K.: Elemental Distribution in Coal Fly Ash Particles. In: Environmental Science a. Technology 14 (1980), Nr. 9, S. 1111-1117
- /44/ Hoevelmann, A.: Neue Entsorgungsprobleme kohlebefeuerter Kraftwerke. Dissertation an der RWTH Aachen, 1988
- /45/ Hünert, R.: Entwicklung von Verfahren zur Beurteilung des Deponieverhaltens. Dissertation an der Universität Paderborn, 1986
- /46/ Ibold, V.: Einbindung von umweltrelevanten Schwermetallen mit Zement. Diplomarbeit am Institut für Gesteinshüttnkunde der RWTH Aachen, 1984
- /47/ Jackson, D.R. ; Garrett, B.C. ; Bishop, T.A: Comparison of Batch and Column Methods for Assessing Leachability of Hazardous Waste. In: Metal Finishing 82 (1984), Nr. 11, 75-79
- /48/ Jost, B. ; Hauffe, K.: Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung. Darmstadt 1972, S.27ff
- /49/ Kautz, K. ; Kirsch, H. ; Laufhütte, D.W.: Über Spurenelementgehalte in Steinkohlen und den daraus entstehenden Reingasstäuben. In: VGB-Kraftwerkstechnik 55 (1975), Nr. 10, S. 672-676

- /50/ Kautz, K. ; Pickardt, W. ; Riepe, W. ; Schaaf, R. ; Scholz, A. ; Zimmermeyer, G.: Spurenelemente in der Steinkohle, ihre Verteilung bei der Verbrennung und ihre biologische Wirkung. In: Glückauf-Forschungshefte 45 (1984), Nr.5, S. 228-237
- /51/ Keller, G. ; Muth, H.: Der Einfluß der natürlichen Radioaktivität der Baustoffe auf die Strahlenexposition der Bevölkerung. In: Bauphysik 5 (1983), Nr. 2, S. 39-42
- /52/ Keller, G. ; Muth, H.: Natürliche Radioaktivität. Düsseldorf : Beton-Verlag, 1986 - In: Gesundes Wohnen : Wechselbeziehung zwischen Mensch und gebauter Umwelt, (Becker, J.(Hrsg.), Mechel, F.P.(Hrsg.), Lamprecht, H.O.(Hrsg.)), S. 150-163
- /53/ Kirsch, H. ; Rehme, H.J. ; Reichel, H.-H. ; Schwarz, G.: Zum Verhalten der anorganischen Substanzen bei der Verbrennung von Steinkohlen in Wirbelschichtfeuerungen. In: VGB Kraftwerkstechnik 61 (1981), Nr. 6, S. 482-492
- /54/ Klein, D.H. et al.: Pathways of Thirtyseven Trace Elements through Coal-fired Power Plant. In: Environmental Sciences and Technologies 9 (1975) S. 973-79.
- /55/ Kranefeld, A. ; Linnig, J.: Radon und Strahlung aus Baustoffen. Köln : Strahlenmeßstelle Gamma beim Katalyse, Institut für angewandte Umweltforschung e. V., 1990 - In: Katalyse-Verbraucherinformation (1990), Nr. 2
- /56/ Krenkler, K.: Chemie des Bauwesens. 1. Bd. 1. Aufl. Berlin : Springer, 1980
- /57/ Krieger, R.: Radioaktivität von Baustoffen. In: Betonwerk und Fertigteiltechnik 47 (1981), Nr. 8, S. 468-473
- /58/ Krisiuk, E.M., Tarasov, S.I. and Shaamov, V.P.: A study on radioactivity in building materials. Leningrad : Institute for Radiation Hygiene, 1971
- /59/ Kunsch, B. ; Steger, F.: Die Vornorm S 5200 "Radioaktivität in Baustoffen". In: Zement und Beton 32 (1987), Nr. 4, S. 152-154
- /60/ Kuzel, H.-J.; Ersatz von  $Al^{3+}$  durch  $Cr^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  in  $CaOxAl_2O_3xCaCl_2x nH_2O$  und  $3CAOxAl_2O_3xCaSO_4x nH_2O$ . In: Zement Kalk Gips 21 (1968) Nr. 12, S. 493-499
- /61/ Landesanstalt für Wasser und Abfall Nordrhein Westfalen: Entwurf einer Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen, Teil 2: Empfehlungen zur Beurteilung der Ergebnisse von Abfalluntersuchungen - Beseitigung von Abfällen durch Ablagern unter besonderer Berücksichtigung... Düsseldorf : Landesanstalt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, 1978

- /62/ Leifgen, P.: Gefüge, Wasserdurchlässigkeit und Auslaugverhalten von verfestigten Abfallstoffen. Diplomarbeit am Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen, 1985
- /63/ Leschber, R. ; Holleder, G.: Elution von Müllverbrennungsschlacke im Hinblick auf ihre Eignung im Straßen- und Wegebau. In: Wa Bo Lu Hefte (1985), Nr. 4, S.44
- /64/ Linton, R.W. ; Loh, A. ; Natusch, D.F.S. ; Evans, C.A. ; Williams, P.: Surface Predominance of Trace Elements in Airborne Particles. In: Science 191 (1976), S. 852-854
- /65/ Lugt van der, G. ; Scholten, L.C.: Radon Emanation from Concrete and the Influence of Using Fly Ash in Cement. In: The Science of the Total Environment 45 (1985), S. 143-150
- /66/ Normcommissie vaste Brandstoffen: Verbrandingsprodukten van vaste Brandstoffen - Bepaling van de maximal uitloegbare Hoeveelheid en de Afgifte van potentieel schadelijke Componenten uit Produkten waarin Kolenreststoffen zijn Verwerkt. Ontwerp : Normcommissie vaste Brandstoffen, 1988 - Manuskript NVN 2508
- /67/ Normcommissie vaste Brandstoffen: Verbrandingsprodukten van vaste Brandstoffen bepaling van de uitloeg Karakteristieken van Kolenreststoffen. Ontwerp : Normcommissie vaste Brandstoffen, 1988 - Manuskript NVN 5432
- /68/ Perket D.L. ; Webster, W.C.: Literature Review of Batch Laboratory Leaching and Extraction Procedures. Philadelphia : American Society for Testing and Materials. - In: Hazardous Solid Waste Testing : First conference, (Conway, R.A. ; Malloy, B.C. (Ed.)), ASTM STP 760, 1981, S. 7-27
- /69/ Prüfzeichenrichtlinie: Richtlinie für die Erteilung von Prüfzeichen für Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff nach DIN 1045. In: Mitteilungen aus dem Institut für Bautechnik, Berlin 11 (1980), Nr. 2, S. 39-43 ; 17 (1986), Nr. 6, S. 200-201
- /70/ Raask, E ; Goetz, L.: Characteristics of Captured Ash, Chimney Solids and Trace Elements. In: Journal of the Institute of Energy (1981), S. 163-173
- /71/ Röder, S. ; Hennecke, H.P. ; Stradtman, J. ; Rademacher, G.: Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf zwei Monodeponien, Teil 1: Auswahl und Beschreibung der Rückstände und der durchgeführten Untersuchungen. In: Müll und Abfall (1987), Nr. 7, S.277-287.
- /72/ Schaaf van der, C.F.: Arbeids- un Milieuhygienische Aspecten van de Toepassing van Vliegash in Beton. In: Cement 35 (1983), Nr. 6, S. 373-378

- /73/ Schubenz, D.: Müllverbrennungsgaschen als Baustoff für Trag-schichten mit hydraulischen Bindemitteln. In: Straße und Autobahn 41 (1990), Nr. 9, S. 394-395, 398-400
- /74/ Seyfried, W ; Peters, F.: Erfahrungsbericht zum Ablagerungsverhalten von Flugaschen aus Steinkohlekraftwerken. Essen : VGB-Kraftwerkstechnik GMBH, 1987 - Sammelband VGB-Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1987, S. 201-205
- /75/ Shively, W. ; Bishop, P. ; Gress, D. ; Brown, T.: Leaching Tests of Heavy Metals Stabilized with Portland Cement. In: Journal of Water Pollution Control Federation 58 (1986) Nr. 3, S. 234-241.
- /76/ Sloot van der, H.A. ; Groot de, G.J. ; Wijkstra, J. ; Wegen van de, G.: Karakterisering van het uitlooggedrag van anorganische Componenten uit Bouwmaterialen waarin primaire en secundaire Grondstoffen zijn verwerkt. Bilthoven : Workshopverslag, 1989 - In: Beoordeling van Bouwstoffen in het Licht van het Bouwstoffenbesluit-WBB, 1989, S.12-27
- /77/ Sloot van der, H.A. ; Groot de, G.J. ; Wijkstra, J.: Leaching Characteristics of Construction Materials and Stabilization Products Containing Waste Materials. Petten : Netherlands Energy Research Foundation (ECN), 1987 - restricted distribution ECN-87-093
- /78/ Sloot van der, H.A. ; Weijers, E.G.: Physikalische und chemische Kenndaten von 50 Kohlestaubaschen mit Blick auf die Verwendung als Betonzusatzstoff. In: VGB-Kraftwerkstechnik 67 (1987), Nr. 5, S. 527-534
- /79/ Sloot van der, H.A. ; Wijkstra, J. ; Stigt van, C.A. ; Höde, D.: Leaching of trace elements from coal ash and coal-ash products. Petten : Netherlands energy research foundation (ECN), 1985 - offprints from wastes in the ocean, vol.4, energy wastes in the ocean (Duedalli, W.; Kester, D.R.; Park, P.K. (ed.)), S. 467-497
- /80/ Sloot van der, H.A. ; Wijkstra, J.: Short-and Longterm Effects in the Leaching of Trace Element from Stabilized Waste Products. Petten : Netherlands Energy Research Foundation (ECN), 1986, restricted distribution ECN-86-018.
- /81/ Sloot van der, H.A. ; Piepers, O. ; Kok, A.: Omschrijving van de Standaarduitloogtest voor Verbrandingsresiduen. BEOP-25, 1983
- /82/ Sloot van der, H.A. et al.: Physical and Chemical Characterization of Pulverized Coal Ash with Respect to Cement-based Applications. Petten : Netherland Energy Research Foundation, 1985, ECN-85-178

- /83/ Spence, R.D. ; Bostick, W.D. ; McDaniel, E.W. ; Gilliam, T.M. et al.: Immobilization of Technecium in Blast Furnace Slag Grouts. In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete (Malhorta, V.M. (ed)), Vol.2, S. 1579-1596
- /84/ Sprung, S ; Rechenberg, W: Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement. In: Beton 38 (1988), Nr.5, S. 193-191
- /85/ Sprung, S. ; Rechenberg, W.: Bindung umweltrelevanter Sekundärstoffe durch Verfestigen mit Zement. In: Zement und Beton 34 (1989), Nr. 2, S. 54-61
- /86/ Stanbro, W.D. ; Lenkevich, M.J.: Coal Combustion Waste Leaching Scaling. Laurel MD : John Hopkins University, 1983 - final report Nr. PB 83-207480
- /87/ Tauber, C.: Spurenelemente in Flugaschen : Kohle - Kraftwerk - Umwelt = Dissertation : Einzeluntersuchungen zum Einfluß heutiger Kraftwerkstechnik auf die Entstehung von Flugaschen und deren Umweltbeeinflussungen. Köln : Verl. TÜV Rheinland, 1988
- /88/ Thies, A.: Verfestigung von Sonderabfällen. Stuttgart : IRB, 1986 - Forschungsbericht T 1875 1986
- /89/ Tschrift, E.: Radioaktivität in Baustoffen. In: Klima und Raum 52 (1984), Nr.8, S. 146-150
- /90/ Uchikawa, H ; Tsukiyama, K. ; Mihara, Y.: Über die Bindung schädlicher Elemente durch einen hochwertigen Spezialzement. In: Zement Kalk Gips 31 (1978), Nr. 4, S. 195-203
- /91/ Ulbak, K. ; Jonassen, N. ; Bakmark, K.: Radon exhalation from Samples of Concrete with Different Porosities and Fly Ash Additives. Quelle unbekannt, 1983
- /92/ U.S. environmental protection agency: Harzardous Waste Guidelines and Regulations. Cincinnati : Federal Register, 12.78
- /93/ Verein der österreichischen Zementfabrikanten: Ermittlung der Radioaktivität von Baustoffen ; Hinweise zur Anwendung der OENORM S 5200. Wien : Verein der österreichischen Zementfabrikanten, 1988
- /94/ Vinkeloe, R.: Radioaktivität von Baustoffen. In: Betoninformationen 27 (1987), Nr. 1, S.3-7
- /95/ Walter M.B. ; Serne, R.J. ; Johnstone, D.L. ; Yonge, D.R.: Chemical Characterization, Leach and Adsorption Studies of Solidified Low-level Wastes. In: Nuclear and Chemical Waste Management 8 (1988), Nr. 1, S. 55-67

- /96/ Walter, M.B. ; Serne, R.J. ; Jones, T.L. ; McLaurins, S.B.:  
Chemical Characterization, Leach and Adsorption Studie of  
Solidified Low-level Wastes. Richland Washington : Pacific  
Northwest Laboratory, 1986
- /97/ Wicke, A.: Untersuchung zur Frage der natürlichen Radioak-  
tivität der Luft in Wohn- und Aufenthaltsräumen : Grund-  
lagen zur Abschätzung der Strahlenexpositionen. Dissert-  
ation an der Universität Giessen, 1979.
- /98/ Wörner, T.: Nachweis der Umweltverträglichkeit alternativer  
Baustoffe mit dem ISE-Durchlaufverfahren. In: Bitumen 50  
(1980), Nr.3, S. 108-111.
- /99/ Wörner, T: Umweltverträglichkeit alternativer Baustoffe für  
den Straßenbau. Institut für Straßenbau und Eisenbahnwesen  
der Universität Karlsruhe. In: Veröffentlichungen des  
Instituts (1988), Nr. 35.

**VERZEICHNIS DER TABELLEN IM ANHANG A**

**Seite**

Tabelle A1: Gesamtgehalt an Spurenelementen.....	A1
Tabelle A2: Gesamtgehalt an Na, K, Ca, Cl-.....	A1
Tabelle A3: Ergebnisse des DEV-S4-Test.....	A2
Tabelle A4: Grenzwerte der Trinkwasserverordnung.....	A2
Tabelle A5: Gehalt an eluierbaren Elementen.....	A3
Tabelle A6: Säulenversuch der Mischung b.....	A4
Tabelle A7: Säulenversuch der Mischung c.....	A4
Tabelle A8: Ergebnisse des kontinuierlichen Standtest der Mischung b (komplette Eluaterneuerung).....	A5
Tabelle A9: Ergebnisse des kontinuierlichen Standtest der Mischung b (250 ml Eluaterneuerung).....	A5
Tabelle A10: Ergebnisse des statischen Standtest der Mischung b.	A6
Tabelle A11: Ergebnisse des kontinuierlichen Standtest der Mischung c (komplette Eluaterneuerung).....	A6
Tabelle A12: Ergebnisse des kontinuierlichen Standtest der Mischung c (250ml Eluaterneuerung) .....	A7
Tabelle A13: Ergebnisse des statischen Standtest der Mischung c.	A7
Tabelle A14: Kontinuierlicher Standtest; ausgelaugte Mengen Mischung b.....	A8
Tabelle A15: Statischer Standtest, ausgelaugte Mengen; Mischung b.....	A8
Tabelle A16: Kontinuierlicher Standtest; ausgelaugte Mengen; Mischung c.....	A9
Tabelle A17: Statischer Standtest; ausglaugte Mengen; Mischung c.....	A10
Tabelle A18: Diffusionsflußberechnung aus dem kontinu- ierlichen Standtest; Mischung b.....	A11
Tabelle A19: Diffusionsflußberechnung aus dem kontinu- ierlichen Standtest; Mischung c.....	A12
Tabelle A20: Steigungen in den lnJ-vs-lnt-Diagrammen und Diffusionskoeffizienten.....	A13

**Tabelle A1: Gesamtgehalt an Spurenelementen  
Gegenüberstellung der AAS und RFA Daten**

Proben- bezeichng.	Analysemmethode									
	AAS	RFA	AAS	RFA	AAS	RFA	AAS	RFA	AAS	RFA
	Cr		Cu		Cd		Zn		Pb	
	mg/kg									
PZ 45 F	100 97	-	87 79	86	< 2 < 2	1,5	536 475	455	68 71	52
HIB 30-S/E	200 206	-	204 202	183	< 2 < 2	1,5	529 531	455	292 273	359
MVA	238 237	-	1066 1097	1155	409 421	399	28930 29377	29900	1188 1071	1072
Misch. a	51 52	-	43 42	-	< 2 < 2	-	255 268	-	33 38	-
Misch. b	42 42	-	44 44	-	< 2 < 2	-	198 230	-	50 44	-
Misch. c	43 43	-	90 92	-	32 27	-	1755 1758	-	609 606	-

**Tabelle A2: Gesamtgehalt an Na, K, Ca, Cl<sup>-</sup>**

Proben- bezeichng	Na	K	Ca	Cl <sup>-</sup>
	mg/kg			
PZ 45 F	1294 1279	7396 7310	391642 387061	652 648
HIB 30-S/E	6856 6961	26641 27111	6415 6419	45 43
MVA	26646 27223	39018 39561	73848 74031	104900
Misch. a	1371 1725	5483 6134	202859 219091	430 420
Misch. b	2086 2108	6733 6517	91683 88748	244 246
Misch. c	2551 2560	6294 6486	118152 117995	4999 4998

**Tabelle A3: Ergebnisse des DEV-S4-Test**

Proben- bezeichng.	pH	Leitf	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl <sup>-</sup>
		$\mu\text{S/cm}$	mg/l								
PZ 45 F	12,8	13190	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	78	751	879	21,3
HIB 30-S/E	10,4	1402	0,21	<0,05	<0,02	0,02	<0,05	38	56	242	1,7
MVA	10,8	23660	0,12	<0,05	<0,02	0,10	0,25	2539	4536	1162	8167
Misch. a	12,7	7960	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	22	130	714	6,3
Misch. b	12,1	4890	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	25	153	421	3,0
Misch. c	12,3	4240	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	58	146	363	135

**Tabelle A4: Grenzwerte der Trinkwasserverordnung**

pH-Wert	Leitf	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Cl <sup>-</sup>
	$\mu\text{S/cm}$	mg/l							
6,5-9,5	2000	0,05	1,0	0,005	5,0	0,04	150	12	200

Tabelle A5: Gehalt an eluierbaren Elementen

Proben- bezeichnung.	mg/kg											%															
	Cr	Cd	Cu	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl	Cr	Cd	Cu	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl	Cr	Cd	Cu	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
	mg/kg											%															
PZ 45 F	43,12 39,34	< 2 < 2	37,23 49,17	188 216	17 16	1328 1255	8815 8330	393640 342328	633 657	40	< 1	52	40	24	100	117	95	100	40	< 1	52	40	24	100	117	95	100
HIB 30-S/E	13,03 13,04	< 2 < 2	23,05 23,07	87 66	< 10 < 10	401 401	1404 1403	3330 3114	45 45	6	< 1	11	15	< 3	6	5	50	97	6	< 1	11	15	< 3	6	5	50	97
MVA	6,18 6,17	362 348	288,3 318,9	18536 19755	440 597	21093 21106	39201 37579	57051 57141	94844 94864	3	86	27	66	46	78	97	78	90	3	86	27	66	46	78	97	78	90
Misch. a	22,13 22,32	< 2 < 2	27,46 28,21	195 172	< 10 < 10	785 671	4485 4141	282562 286501	420 419	44	< 1	64	72	< 1	47	74	135	99	44	< 1	64	72	< 1	47	74	135	99
Misch. b	12,68 12,79	< 2 < 2	10,57 13,85	16 16	< 10 < 10	528 533	3171 3197	108145 107135	238 240	30	< 1	12	8	< 3	30	48	100	99	30	< 1	12	8	< 3	30	48	100	99
Misch. c	8,52 8,52	24,5 24,5	40,5 44,8	1618 1662	133 133	2024 2023	4899 4901	118001 117951	4952 4944	20	82	62	93	22	79	77	100	99	20	82	62	93	22	79	77	100	99

f:  $S_{ai}/S_{oi} \cdot 100$  $S_{ai}$ : ausgelaugte Menge an Element i $S_{oi}$ : Gesamtgehalt der Probe an Element i

**Tabelle A6: Säulenversuch der Mischung b**

Fraktion	pH	Leitf.	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
		$\mu\text{S/cm}$	mg/l								
1	12,8	9,27	0,3	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	106	703	456	13,3
2	12,7	6,25	0,1	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	< 23	138	563	4,1
3	12,7	5,44	0,1	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	12	77	509	2,1
4	12,5	4,55	0,1	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	6	44	439	2,1
5	12,4	3,08	0,1	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	4	32	321	1,7

**Tabelle A7: Säulenversuch der Mischung c**

Fraktion	pH	Leitf.	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
		mS/cm	mg/l								
1	12,9	11,44	0,3	<0,05	<0,02	<0,02	0,21	342	924	434	668
2	12,9	7,31	0,1	<0,05	<0,02	<0,02	0,06	110	333	726	186
3	12,8	6,17	0,1	<0,05	0,02	<0,02	<0,05	53	162	571	114
4	12,8	5,32	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	32	90	456	78
5	12,5	3,49	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	28	85	376	52

**Tabelle A8:** Ergebnisse des kontinuierlichen Standtest  
der Mischung b (in jedem Zyklus Eluat Erneuerung)

n	Leitf.	pH	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
	$\mu\text{S/cm}$										
1	330	10,9	4	1,6	< 0,1	2,7	< 1	9	70	0,3	0,7
2	339	11,1	3	< 0,5	< 0,1	3,8	< 1	7	59	3,7	0,6
3	377	11,2	4	< 0,5	< 0,1	4,5	< 1	4	47	18	0,7
4	403	11,4	4	< 0,5	< 0,1	3,3	< 1	4	37	30	0,3
5	328	11,3	5	< 0,5	< 0,1	4,4	< 1	3	32	41	0,7
6	424	11,5	5	< 0,5	< 0,1	8,6	< 1	4	31	43	0,2
7	440	11,5	4	< 0,5	< 0,1	7,0	< 1	3	28	42	0,1
8	514	11,5	4	< 0,5	< 0,1	6,6	< 1	5	40	65	0,6
1	300	10,9	3	1,1	< 0,1	2,4	< 1	7	60	0	0,6
2	332	11,1	3	< 0,5	< 0,1	2,7	< 1	6	56	3,5	0,6
3	362	11,2	3	< 0,5	< 0,1	3,3	< 1	4	42	17	0,7
4	437	11,4	4	< 0,5	< 0,1	6,5	< 1	3	37	30	0,6
5	429	11,3	5	< 0,5	< 0,1	10,5	< 1	3	30	40	0,3
6	377	11,5	4	< 0,5	< 0,1	7,0	< 1	4	29	43	0,5
7	501	11,6	6	< 0,5	< 0,1	5,0	< 1	3	28	44	0,4
8	525	11,6	5	< 0,5	< 0,1	6,3	< 1	5	39	45	0,6

n: Anzahl der Zyklen

**Tabelle A9:** Ergebnisse des kontinuierlichen Standtest  
der Mischung b (jeweils 250 ml Eluat ersetzt)

n	Leitf.	pH	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
	$\mu\text{S/cm}$										
1	248	10,6	2	0,5	< 0,1	4,5	< 1	3	33	0,7	0,1
2	570	11,3	7	1,2	< 0,1	4,9	< 1	14	105	1,7	0,1
3	827	11,4	10	0,7	< 0,1	6,1	< 1	19	131	8,6	0,2
4	971	11,7	10	1,6	< 0,1	9,2	< 1	16	120	21	0,9
5	1051	11,6	12	1,3	< 0,1	6,8	< 1	19	133	23	1,5
6	1043	11,7	12	1,8	< 0,1	6,4	< 1	19	135	27	1,4
7	940	11,9	12	2,2	< 0,1	6,0	< 1	17	143	29	1,0
8	1051	12,1	13	2,7	< 0,1	6,0	< 1	20	160	26	1,1
1	165	10,6	4	0,4	< 0,1	4,7	< 1	6	50	0	1,6
2	511	11,3	7	0,3	< 0,1	4,5	< 1	14	100	1,6	0,6
3	745	11,4	9	1,6	< 0,1	7,5	< 1	16	122	10	0,4
4	917	11,7	12	4,8	< 0,1	9,2	< 1	18	131	15	0,8
5	1012	11,6	10	0,4	< 0,1	5,9	< 1	18	126	28	1,4
6	1021	11,7	10	0,5	< 0,1	5,7	< 1	19	129	30	1,2
7	945	11,9	9	1,7	< 0,1	5,8	< 1	16	136	32	1,0
8	1045	12,1	10	2,5	< 0,1	6,0	< 1	20	150	27	1,0

**Tabelle A10:** Ergebnisse des statischen Standtest der Mischung b

Zeit h	Leitf.	pH	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
	$\mu\text{S/cm}$										
24	966	11,5	9	0,8	< 0,1	1	< 1	19	138	6,2	0,2
24	927	11,5	6	1	< 0,1	2	< 1	20	142	4,8	0,4
168	1577	12,0	10	2,1	< 0,1	3,5	< 1	29	240	8,1	0,6
168	1537	12,0	10	0,5	< 0,1	1,9	< 1	29	240	14	1,1
329	1806	11,8	12	2,9	< 0,1	13,0	< 1	33	274	19	0,7
329	1766	11,8	12	1,9	< 0,1	5,7	< 1	33	268	16	1,3
672	2099	12,2	9	5,7	< 0,1	3,4	< 1	33	268	12	1,7
672	1987	12,2	10	5,4	< 0,1	2,0	< 1	35	277	13	1,0

**Tabelle A11:** Ergebnisse aus dem kontinuierlichen Standtest der Mischung c (in jedem Zyklus Eluat Erneuerung)

n	Leitf.	pH	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
	$\mu\text{S/cm}$										
1	401	11,2	7	0,9	0,4	6,5	6,5	23	81	0,89	13,2
2	450	11,3	3	0,4	0,1	9,3	1,5	21	72	1,59	8,9
3	492	11,2	3	0,3	0,2	10,2	4,1	17	64	12,4	11,0
4	660	11,2	5	0,1	< 0,1	14,3	1,9	13	47	38	12,3
5	768	11,5	5	0,3	< 0,1	12,4	2,9	20	64	38	20,7
6	658	11,7	4	1,3	< 0,1	13,3	3,6	15	59	39	19,4
7	612	11,7	4	0,4	< 0,1	19,8	1,7	13	46	39	17,1
8	521	11,9	4	0,4	< 0,1	9,3	1,8	14	53	37	17,1
1	430	11,2	7	0,9	0,4	6,5	6,5	21	76	0,90	10,7
2	417	11,3	3	0,4	0,1	9,3	1,5	18	65	2,11	6,8
3	432	11,2	3	0,3	0,2	10,4	4,1	15	56	12,42	8,8
4	641	11,2	5	0,1	< 0,1	13,9	1,9	12	44	25	10,9
5	712	11,4	5	0,3	< 0,1	12,4	2,9	18	58	35	17,7
6	656	11,6	4	1,3	< 0,1	13,3	3,6	13	57	41	20,2
7	596	11,6	4	0,4	< 0,1	19,8	1,7	11	44	37	16,7
8	597	11,7	4	0,4	< 0,1	9,3	1,8	14	51	38	16,6

**Tabelle A12:** Ergebnisse des kontinuierlichen Standtest der Mischung c (jeweils 250 ml Eluat ersetzt)

n	Leitf.	pH	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
	$\mu\text{S/cm}$										
1	236	11,0	3	0,8	< 0,1	10,8	1,7	11	41	1,0	3,8
2	525	11,4	3	1,5	< 0,1	11,1	0,7	24	87	2,0	9,4
3	831	11,5	5	1,7	< 0,1	12	2,2	34	117	5,13	14,6
4	951	11,5	6	0,7	< 0,1	10,7	2,0	37	129	10,7	21,4
5	1025	11,7	5	0,7	< 0,1	10,4	3,0	43	142	16	30,7
6	1302	11,9	10	1,4	< 0,1	11,5	3,0	50	185	26	37,7
7	1355	12,0	5	0,9	< 0,1	8,9	2,8	52	191	28	42,2
8	1330	12,3	5	1,2	< 0,1	8,5	3,6	54	193	28	46,3
1	275	11,0	3	0.8	< 0,1	15,8	1,4	12	48	1,0	9,0
2	699	11,5	5	0.9	< 0,1	15,4	0,6	32	110	1,0	17,9
3	1051	11,6	7	1,5	< 0,1	17,4	1,9	43	144	3,8	26,1
4	1325	11,5	8	1.1	< 0,1	17,7	3,5	48	171	11,2	36,2
5	1358	11,7	8	1.4	< 0,1	13,1	4,5	57	207	18	49,9
6	1644	12,0	7	0.4	< 0,1	12,6	4,3	62	240	24	58,6
7	1681	12,2	6	0.9	< 0,1	10,8	4,3	64	246	28	64,7
8	1623	12,3	7	1.0	< 0,1	10,8	3,5	64	244	28	68,7

**Tabelle A13:** Ergebnisse des statischen Standtest der Mischung c

Zeit h	Leitf.	pH	Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	Na	K	Ca	Cl
	$\mu\text{S/cm}$										
24	730	11,7	7	0,8	< 0,1	50	< 1	45	147	2,84	17,0
24	1056	11,4	6	1,0	< 0,1	60	< 1	79	260	1,96	36,4
187	1959	12,8	12	2,3	0,6	48,8	11,3	76	267	11,8	59,8
187	1869	12,8	11	2,8	0,2	52,5	11,1	72	252	10,3	56,8
355	2051	12,0	10	4,1	0,2	29,1	34,2	83	318	9,0	77,5
355	2063	12,0	12	4,3	0,3	30,0	36,1	79	301	14,1	75,0
673	2542	12,2	9	17,3	0,1	15,6	4,1	84	334	12,6	82,7
673	2537	12,2	10	18,0	0,2	15,7	4,1	86	343	13,1	81,5

**Tabelle A14:** Kontinuierlicher Standtest; eluierte Mengen an Spurenelementen; Mischung b

Prisma	n	a <sub>0</sub> (Cr)	a <sub>n</sub> (Cr)	f	a <sub>0</sub> (Zn)	a <sub>n</sub> (Zn)	f
		mg		%	mg		%
1	8	7,35	0,048	0,65	9,51	0,059	0,62
2	8	7,30	0,048	0,66	9,44	0,063	0,67
3	8	7,29	0,035	0,48	9,42	0,019	0,20
4	8	7,24	0,029	0,40	9,35	0,019	0,20

mit: a<sub>0</sub>() = die ursprünglich im Prisma vorhandene Menge an eluierbarem Element ()

a<sub>n</sub>() = die nach n Zyklen der Eluaterneuerung ausgelaugte Menge an Element ()

n = Anzahl der Zyklen

f<sub>e</sub> = a<sub>n</sub>/a<sub>0</sub>\*100

bei den Prismen 1 und 2 wurde nach jedem Zyklus das Eluat komplett erneuert, bei den Prismen 3 und 4 lediglich 250 ml.

**Tabelle A15:** Statischer Standtest; eluierte Mengen an Spurenelementen; Mischung b

nach n Stunden	a <sub>0</sub> (Cr)	a <sub>n</sub> (Cr)	f	a <sub>0</sub> (Cu)	a <sub>n</sub> (Cu)	f	a <sub>0</sub> (Zn)	a <sub>n</sub> (Zn)	f
	mg		%	mg		%	mg		%
24	7,227	0,013	0,18	6,927	0,001	0,01	9,34	0,001	0,02
24	7,261	0,009	0,12	6,958	0,001	0,01	9,39	0,003	0,03
168	7,235	0,014	0,19	6,934	0,003	0,04	9,35	0,005	0,05
168	7,178	0,014	0,19	6,879	0,001	0,02	9,28	0,003	0,03
329	7,174	0,017	0,24	6,875	0,004	0,06	9,27	0,019	0,20
329	7,202	0,017	0,24	6,902	0,003	0,05	9,31	0,008	0,09
672	7,297	0,013	0,18	6,994	0,008	0,11	9,43	0,005	0,05
672	7,301	0,013	0,19	6,998	0,008	0,11	9,44	0,003	0,03

Tabelle A16: Kontinuierlicher Standtest; eluierte Mengen an Spurenelementen; Mischung c

Prisma	n	a <sub>0</sub> (Cr)		f <sub>e</sub>	a <sub>n</sub> (Cr)		f <sub>e</sub>	a <sub>0</sub> (Cu)		f <sub>e</sub>	a <sub>n</sub> (Cu)		f <sub>e</sub>	a <sub>0</sub> (Zn)		f <sub>e</sub>	a <sub>n</sub> (Zn)		f <sub>e</sub>	a <sub>0</sub> (Pb)		f <sub>e</sub>	
		mg	mg		mg	mg		mg	mg		mg	mg		mg	mg		mg	mg		mg	mg		mg
1	8	4,858	0,03	0,62	24,29	0,005	0,02	935,4	0,134	0,014	75,93	0,04	0,04	75,70	0,04	0,015	75,70	0,04	0,01	75,74	0,01	0,01	0,01
2	8	4,846	0,050	1,04	24,22	0,006	0,02	932,6	0,136	0,015	75,70	0,04	0,05	75,70	0,04	0,015	75,70	0,04	0,01	75,74	0,01	0,01	0,01
3	8	4,828	0,012	0,24	24,15	0,004	0,02	929,7	0,043	0,005	75,46	0,01	0,01	75,46	0,01	0,005	75,46	0,01	0,01	75,46	0,01	0,01	0,01
4	8	4,846	0,021	0,43	24,23	0,004	0,02	933,1	0,043	0,005	75,74	0,01	0,01	75,74	0,01	0,005	75,74	0,01	0,01	75,74	0,01	0,01	0,01

mit: a<sub>0</sub>() = die ursprünglich im Prisma vorhandene Menge an eluierbarem Element ( )

a<sub>n</sub>() = die nach n Zyklen der Eluaterneuerung ausgelaugte Menge an Element ( )

n = Anzahl der Zyklen

f<sub>e</sub> = a<sub>n</sub>/a<sub>0</sub>\*100

bei den Prismen 1 und 2 wurde nach jedem Zyklus das Eluat komplett erneuert, bei den Prismen 3 und 4 lediglich 250 ml.

Tabelle A17: Statischer Standtest; eluierte Mengen an Spurenelementen; Mischung c

nach n Stunden	a <sub>0</sub> (Cr)		a <sub>n</sub> (Cr)		f <sub>e</sub>		a <sub>0</sub> (Cu)		a <sub>n</sub> (Cu)		f <sub>e</sub>		a <sub>0</sub> (Zn)		a <sub>n</sub> (Zn)		f <sub>e</sub>		a <sub>0</sub> (Pb)		a <sub>n</sub> (Pb)		f <sub>e</sub>	
	mg		mg		%		mg		mg		%		mg		mg		%		mg		mg		%	
187	4,91	0,017	0,35	24,57	0,003	0,01	945,9	0,070	0,01	76,78	0,016	0,02	941,6	0,076	0,01	76,43	0,016	0,02	939,5	0,042	0,01	76,26	0,049	0,06
187	4,89	0,016	0,33	24,46	0,004	0,02	941,6	0,076	0,02	76,43	0,016	0,01	932,9	0,043	0,01	75,73	0,052	0,07	932,9	0,043	0,01	75,73	0,052	0,07
355	4,88	0,014	0,29	24,40	0,006	0,03	939,5	0,042	0,03	76,26	0,049	0,06	932,9	0,043	0,01	75,73	0,052	0,07	932,9	0,043	0,01	75,73	0,052	0,07
355	4,85	0,017	0,35	24,26	0,006	0,03	932,9	0,043	0,03	75,73	0,052	0,07	932,9	0,043	0,01	75,73	0,052	0,07	932,9	0,043	0,01	75,73	0,052	0,07
673	4,89	0,013	0,27	24,47	0,025	0,10	942,1	0,022	0,10	76,47	0,06	0,08	932,9	0,023	0,002	76,47	0,06	0,08	932,9	0,023	0,002	76,47	0,06	0,08
673	4,85	0,014	0,29	24,23	0,003	0,01	932,9	0,023	0,01	75,73	0,052	0,07	932,9	0,023	0,002	75,73	0,052	0,07	932,9	0,023	0,002	75,73	0,052	0,07

**Tabelle A18:** Diffusionsflußberechnung aus dem kontinuierlichen Standtest der Mischung b

t s	lgt	$J_{(Na)}$ $\text{mmols}^{-1}\text{m}^2$	$\lg J_{(Na)}$	$J_{(K)}$ $\text{mmols}^{-1}\text{m}^2$	$\lg J_{(K)}$	$J_{(Ca)}$ $\text{mmols}^{-1}\text{m}^2$	$\lg J_{(Ca)}$	$J_{(Cl)}$ $\text{mmols}^{-1}\text{m}^2$	$\lg J_{(Cl)}$
14400	4.158	1.358E-03	-2.867	6.232E-03	-2.205	2.170E-05	-4.664	7.052E-05	-4.152
79200	4.899	2.683E-04	-3.571	2.088E-03	-2.680	6.250E-05	-4.204	2.333E-05	-4.632
245700	5.390	1.219E-04	-3.914	9.184E-04	-3.037	1.097E-04	-3.960	1.131E-05	-4.947
508200	5.706	7.605E-05	-4.119	5.373E-04	-3.270	1.268E-04	-3.897	6.327E-06	-5.199
956100	5.981	4.722E-05	-4.326	3.285E-04	-3.483	1.210E-04	-3.917	4.396E-06	-5.357
1545300	6.189	3.485E-05	-4.458	2.290E-04	-3.640	1.097E-04	-3.960	2.930E-06	-5.533
2258400	6.354	2.672E-05	-4.573	1.726E-04	-3.763	9.666E-05	-4.015	2.092E-06	-5.679
3885600	6.589	1.833E-05	-4.737	1.135E-04	-3.945	7.563E-05	-4.121	1.423E-06	-5.847

t s	lgt	$J_{(Cr)}$ $\text{mmols}^{-1}\text{m}^2$	$\lg J_{(Cr)}$	$J_{(Zn)}$ $\text{mmols}^{-1}\text{m}^2$	$\lg J_{(Zn)}$	$J_{(Cu)}$ $\text{mmols}^{-1}\text{m}^2$	$\lg J_{(Cu)}$
14400	4.158	2.671E-07	-6.573	1.434E-07	-6.843	2.732E-08	-7.563
79200	4.899	8.500E-08	-7.071	6.276E-08	-7.202	1.279E-08	-7.893
245700	5.390	4.306E-08	-7.366	3.424E-08	-7.465	2.602E-09	-8.585
508200	5.706	2.839E-08	-7.547	2.152E-08	-7.667	2.840E-09	-8.547
956100	5.981	2.012E-08	-7.696	1.499E-08	-7.824	1.492E-09	-8.826
1545300	6.189	1.556E-08	-7.808	1.353E-08	-7.869	1.293E-09	-8.888
2258400	6.354	1.235E-08	-7.908	1.163E-08	-7.934	1.133E-09	-8.946
3885600	6.589	8.168E-09	-8.088	8.058E-09	-8.094	8.374E-10	-9.077

**Tabelle A19:** Diffusionsflußberechnung aus dem kontinuierlichen Standtest der Mischung c

t s	lgt	$J_{(Na)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(Na)}$	$J_{(K)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(K)}$	$J_{(Ca)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(Ca)}$	$J_{(Cl)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(Cl)}$
14400	4.158	3.472E-03	-2.459	7.212E-03	-2.142	7.726E-05	-4.112	1.293E-03	-2.888
82200	4.915	1.164E-03	-2.934	2.386E-03	-2.622	3.771E-05	-4.424	3.792E-04	-3.421
248400	5.395	5.339E-04	-3.273	1.120E-03	-2.951	7.483E-05	-4.126	1.879E-04	-3.726
506100	5.704	3.179E-04	-3.498	6.688E-04	-3.175	1.059E-04	-3.975	1.265E-04	-3.898
963600	5.984	2.121E-04	-3.674	4.364E-04	-3.360	1.049E-04	-3.979	9.674E-05	-4.014
1545000	6.189	1.534E-04	-3.814	3.211E-04	-3.493	9.698E-05	-4.013	7.805E-05	-4.108
2322600	6.366	1.142E-04	-3.942	2.390E-04	-3.622	8.550E-05	-4.068	6.230E-05	-4.206
3285000	6.517	9.000E-05	-4.046	1.897E-04	-3.722	7.453E-05	-4.128	5.139E-05	-4.289

t s	lgt	$J_{(Cr)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(Cr)}$	$J_{(Cu)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(Cu)}$	$J_{(Pb)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(Pb)}$	$J_{(Zn)}$ $mmols^{-1}m^2$	$lgJ_{(Zn)}$
14400	4.158	4.675E-07	-6.330	4.918E-08	-7.308	1.089E-07	-6.963	3.452E-07	-6.462
82200	4.915	1.170E-07	-6.932	1.244E-08	-7.905	2.349E-08	-7.629	1.470E-07	-6.833
248400	5.395	5.033E-08	-7.298	5.069E-09	-8.295	1.175E-08	-7.930	7.943E-08	-7.100
506100	5.704	3.420E-08	-7.466	2.643E-09	-8.578	6.675E-09	-8.176	6.014E-08	-7.221
963600	5.984	2.296E-08	-7.639	1.633E-09	-8.787	4.232E-09	-8.373	4.143E-08	-7.383
1545000	6.189	1.681E-08	-7.775	1.681E-09	-8.774	3.202E-09	-8.495	3.242E-08	-7.489
2322600	6.366	1.284E-08	-7.892	1.254E-09	-8.902	2.307E-09	-8.637	2.809E-08	-7.552
3285000	6.517	1.025E-08	-7.989	9.821E-10	-9.008	1.763E-09	-8.754	2.202E-08	-7.657

**Tabelle A20: Steigungen in den lnJ-vs-lnt-Diagrammen und Diffusionskoeffizienten der Mischungen b und c**

	Mischung b			Mischung c		
	Steigung	$D_e$ [m <sup>2</sup> /s]	L	Steigung	$D_e$ [m <sup>2</sup> /s]	L
Na	-0,75	3.59 E-12	11,4	-0,66	3.54 E-16	15,5
K	-0,72	1.40 E-15	14,9	-0,66	7.31 E-16	15,1
Ca	-	-	-	-	-	-
Cl	-0,69	2.95 E-17	16,5	-0,57	2.91 E-19	18,5
Cr	-0,61	6.47 E-19	18,2	-0,68	7.25 E-18	17,1
Cu	-0,65	3.64 E-22	21,4	-0,71	5.14 E-22	21,3
Zn	-0,51	6.98 E-20	19,2	-0,49	2.58 E-19	18,6
Pb	-	-	-	-0,73	3.44 E-21	20,5

$D_e$ : effektiver Diffusionskoeffizient  
 $L$ : Auslaugindex ( $L = pD_e = -\log D_e$ )

**VERZEICHNIS DER BILDER IM ANHANG B**
**Seite**

Bild B1: lnJ-lnt-Diagramm von Na, Mischung b.....	B2
Bild B2: lnJ-lnt-Diagramm von K, Mischung b.....	B2
Bild B3: lnJ-lnt-Diagramm von Cl-, Mischung b.....	B3
Bild B4: lnJ-lnt-Diagramm von Ca, Mischung b.....	B3
Bild B5: lnJ-lnt-Diagramm von Cr, Mischung b.....	B4
Bild B6: lnJ-lnt-Diagramm von Zn, Mischung b.....	B4
Bild B7: lnJ-lnt-Diagramm von Cu, Mischung b.....	B5
Bild B8: lnJ-lnt-Diagramm von Na, Mischung c.....	B5
Bild B9: lnJ-lnt-Diagramm von K, Mischung c.....	B6
Bild B10: lnJ-lnt-Diagramm von Cl-, Mischung c.....	B6
Bild B11: lnJ-lnt-Diagramm von Ca, Mischung c.....	B7
Bild B12: lnJ-lnt-Diagramm von Cr, Mischung c.....	B7
Bild B13: lnJ-lnt-Diagramm von Zn, Mischung c.....	B8
Bild B14: lnJ-lnt-Diagramm von Cu, Mischung c.....	B8
Bild B15: lnJ-lnt-Diagramm von Pb, Mischung c.....	B9
Bild B16: Leitfähigkeits-Zeit-Diagramm, Mischung b.....	B10
Bild B17: Leitfähigkeits-Zeit-Diagramm, Mischung c.....	B10
Bild B18: pH-Zeit-Diagramm, Mischung b.....	B11
Bild B19: pH-Zeit-Diagramm, Mischung c.....	B11

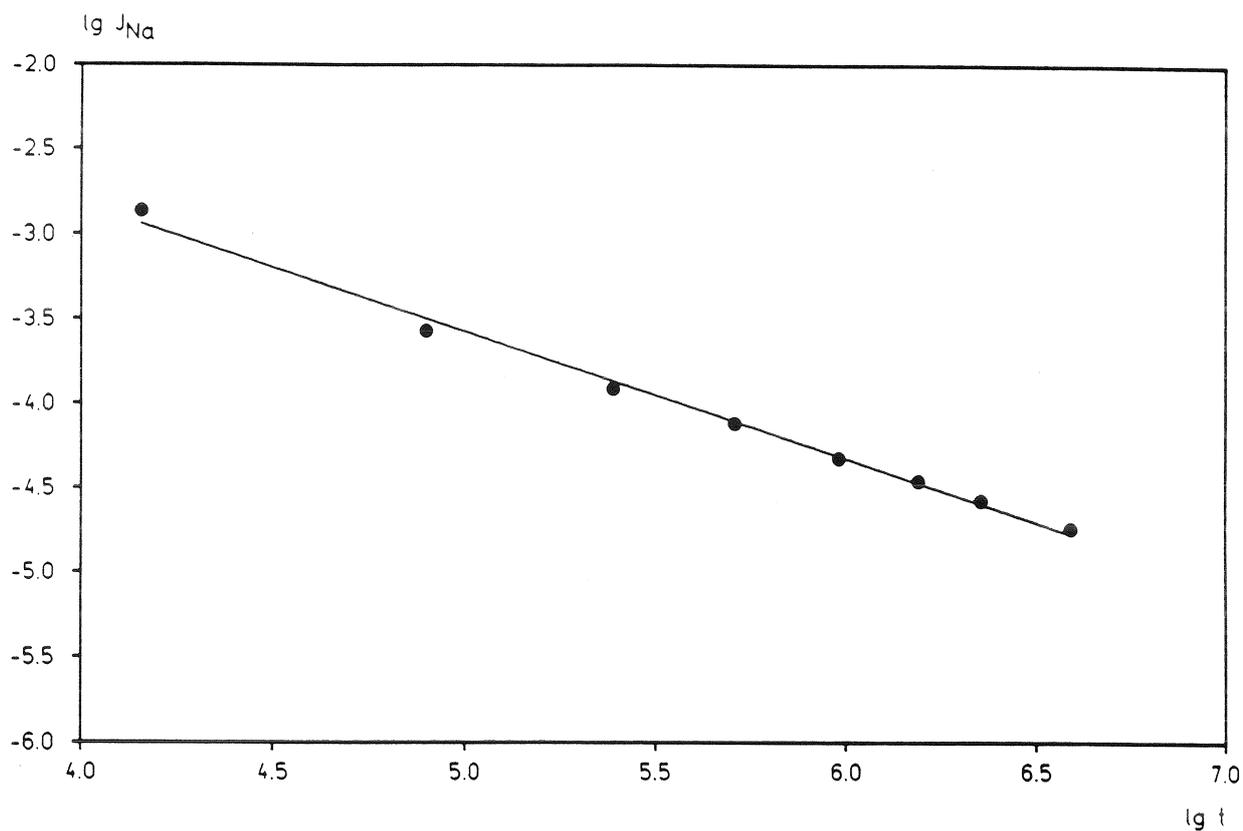


Bild B1: lnJ-lnt-Diagramm von Na, Mischung b

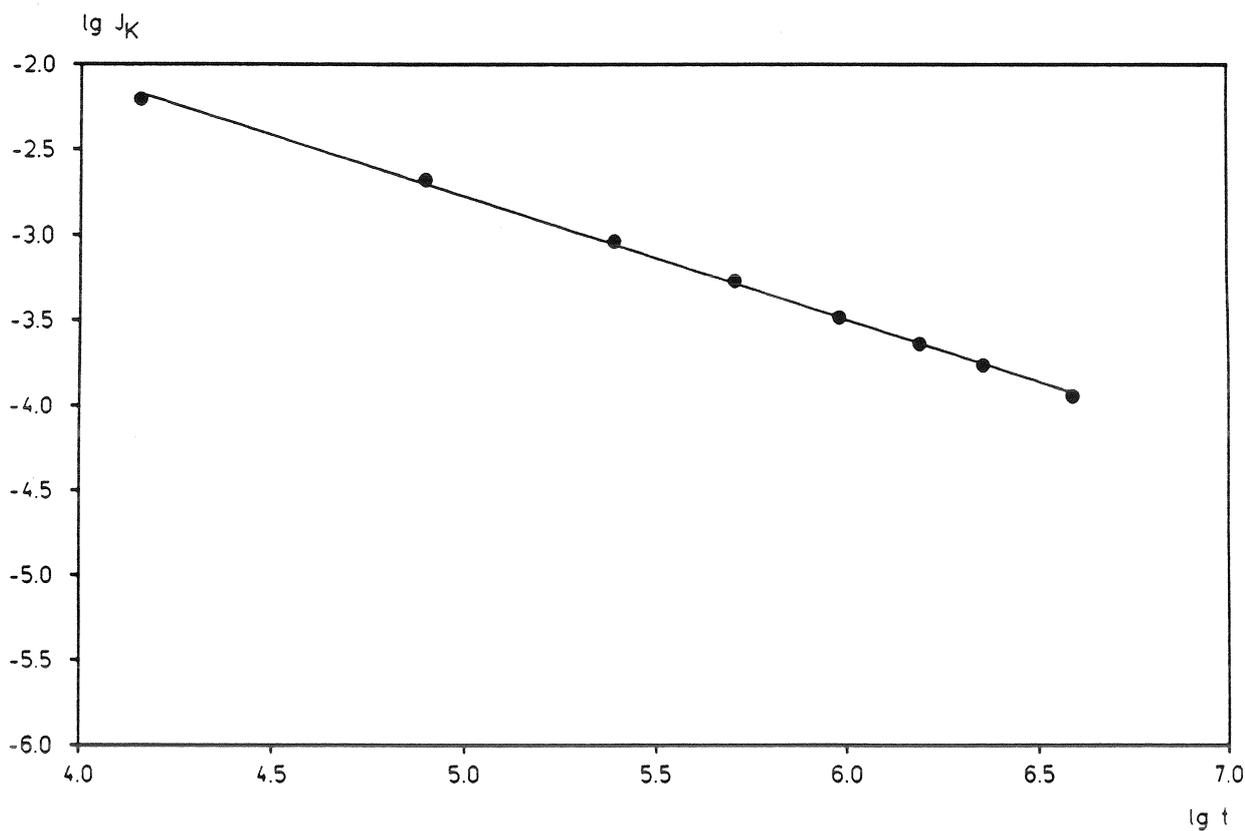
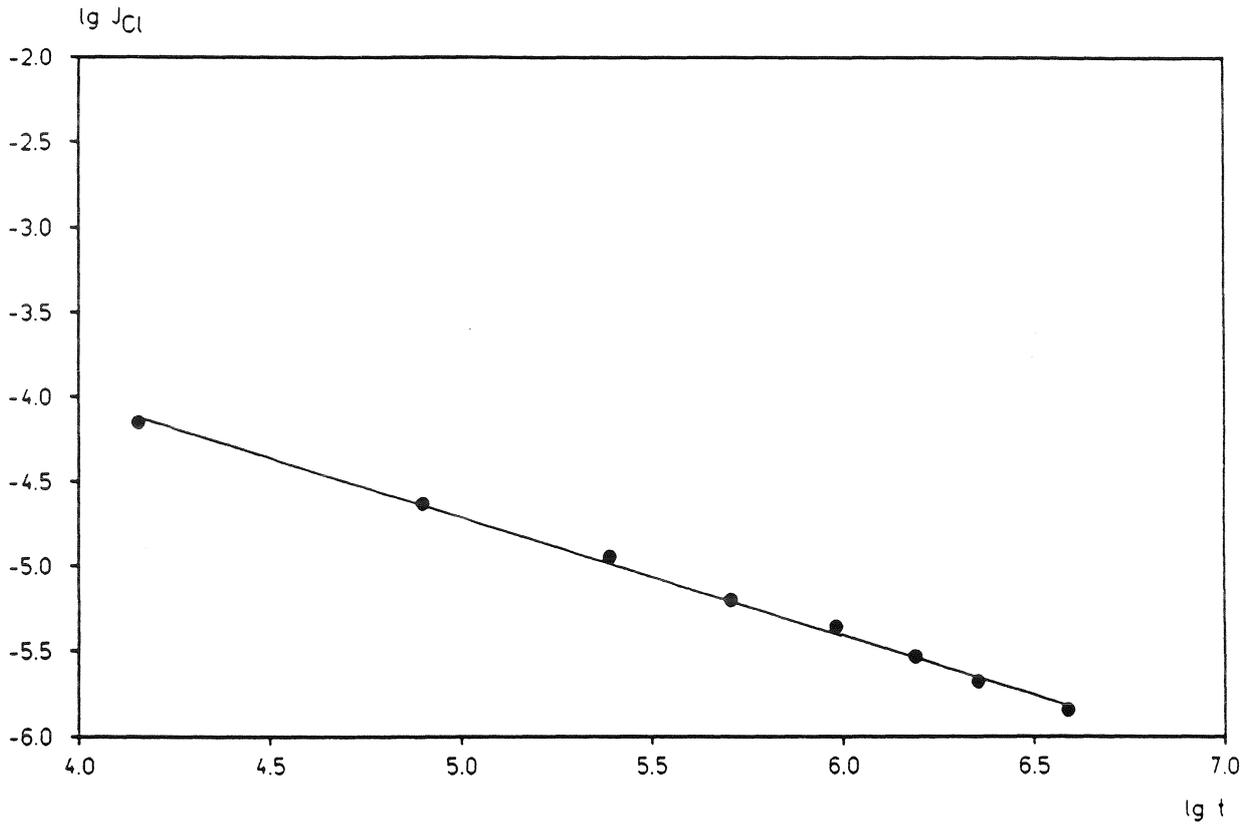
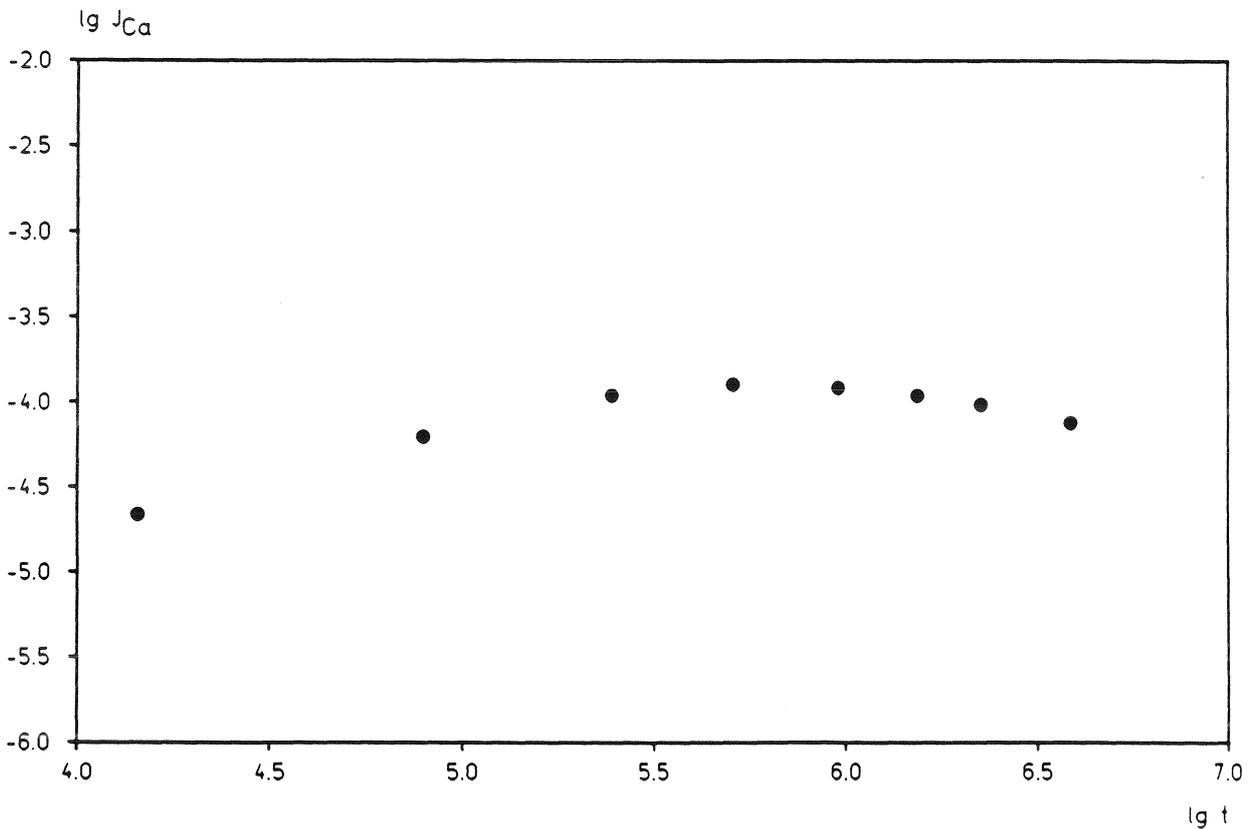


Bild B2: lnJ-lnt-Diagramm von K, Mischung b



**Bild B3:** lnJ-Int-Diagramm von Cl<sup>-</sup>, Mischung b



**Bild B4:** lnJ-Int-Diagramm von Ca, Mischung b

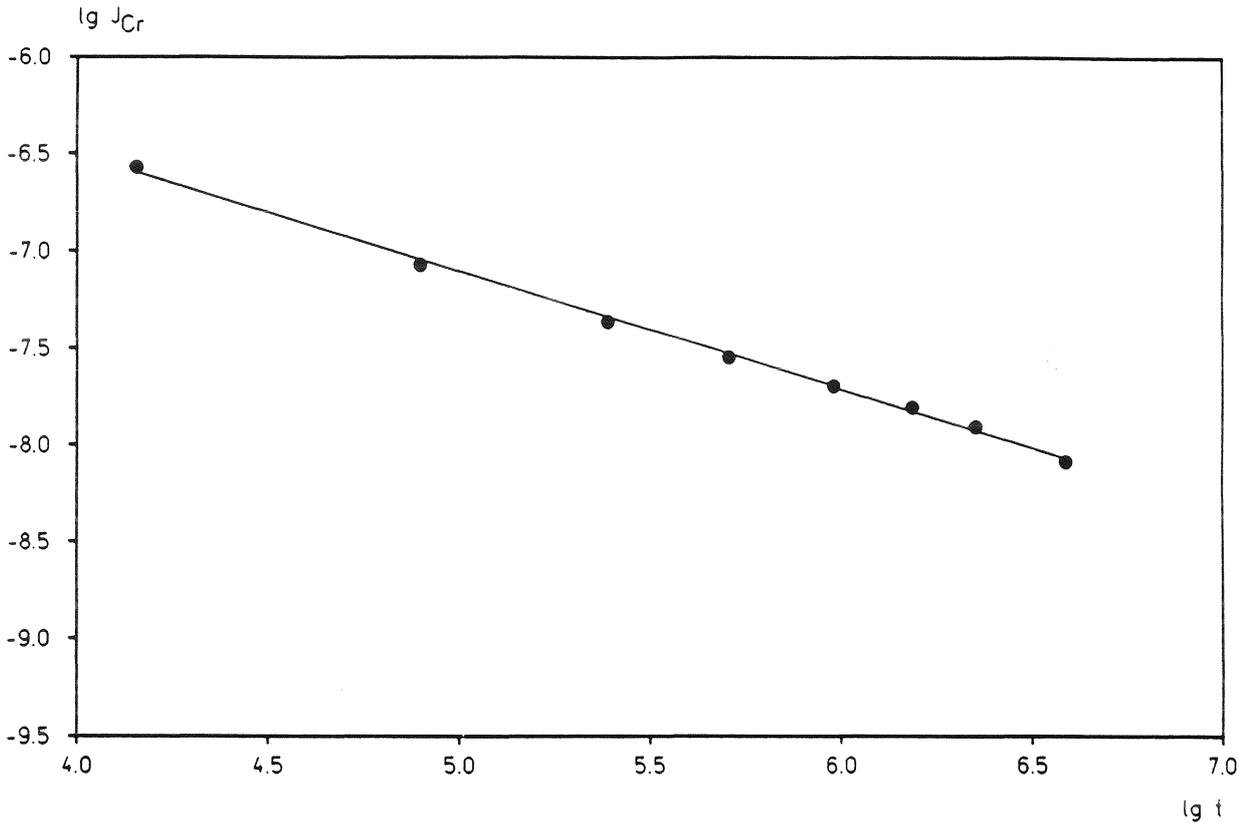


Bild B5: lnJ-lnt-Diagramm von Cr, Mischung b

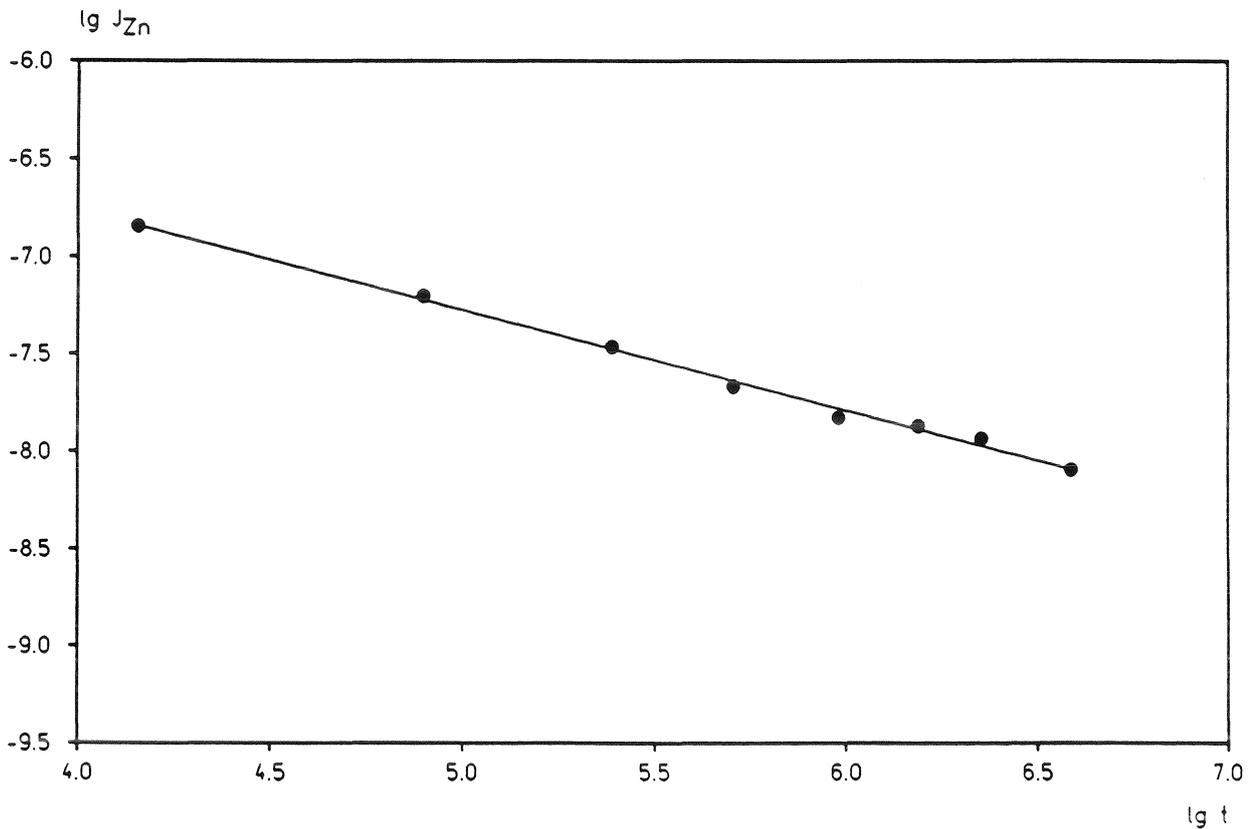


Bild B6: lnJ-lnt-Diagramm von Zn, Mischung b

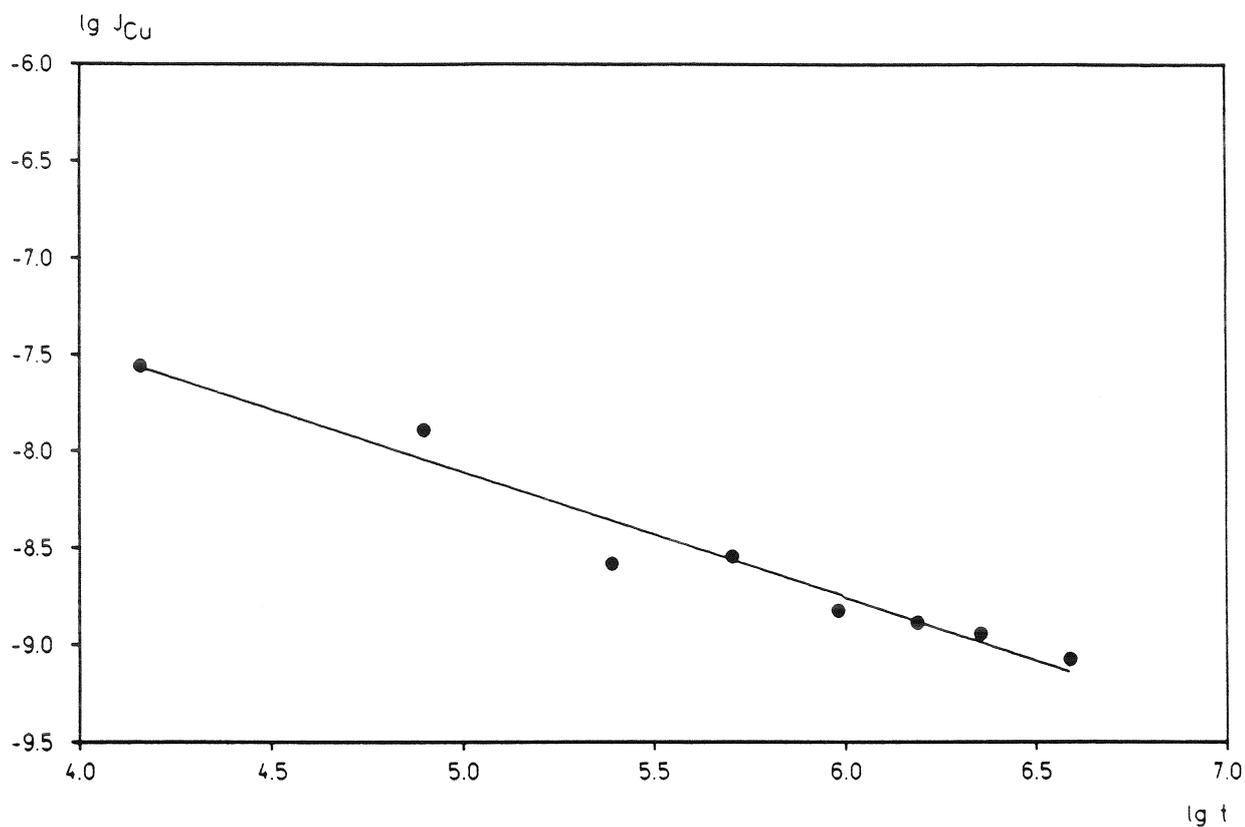


Bild B7: lnJ-lnt-Diagramm von Cu, Mischung b

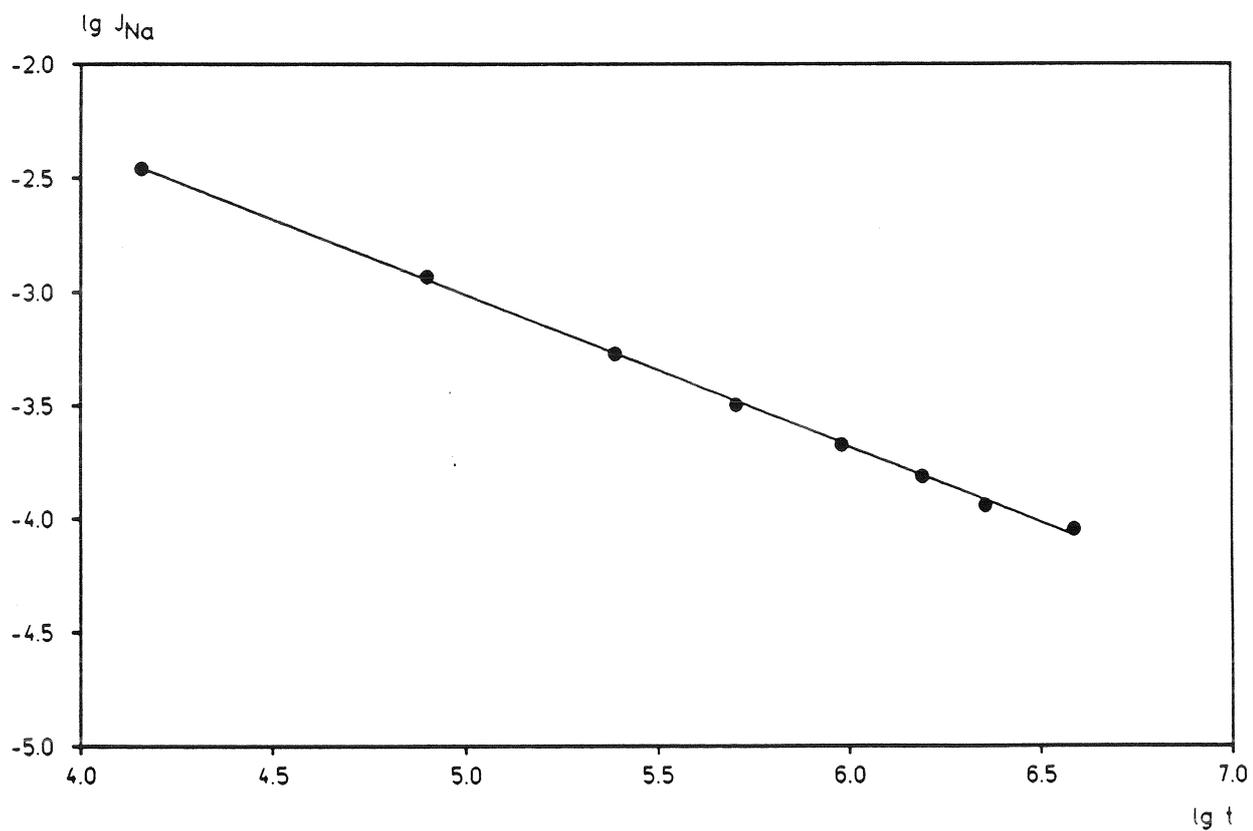


Bild B8: lnJ-lnt-Diagramm von Na, Mischung c

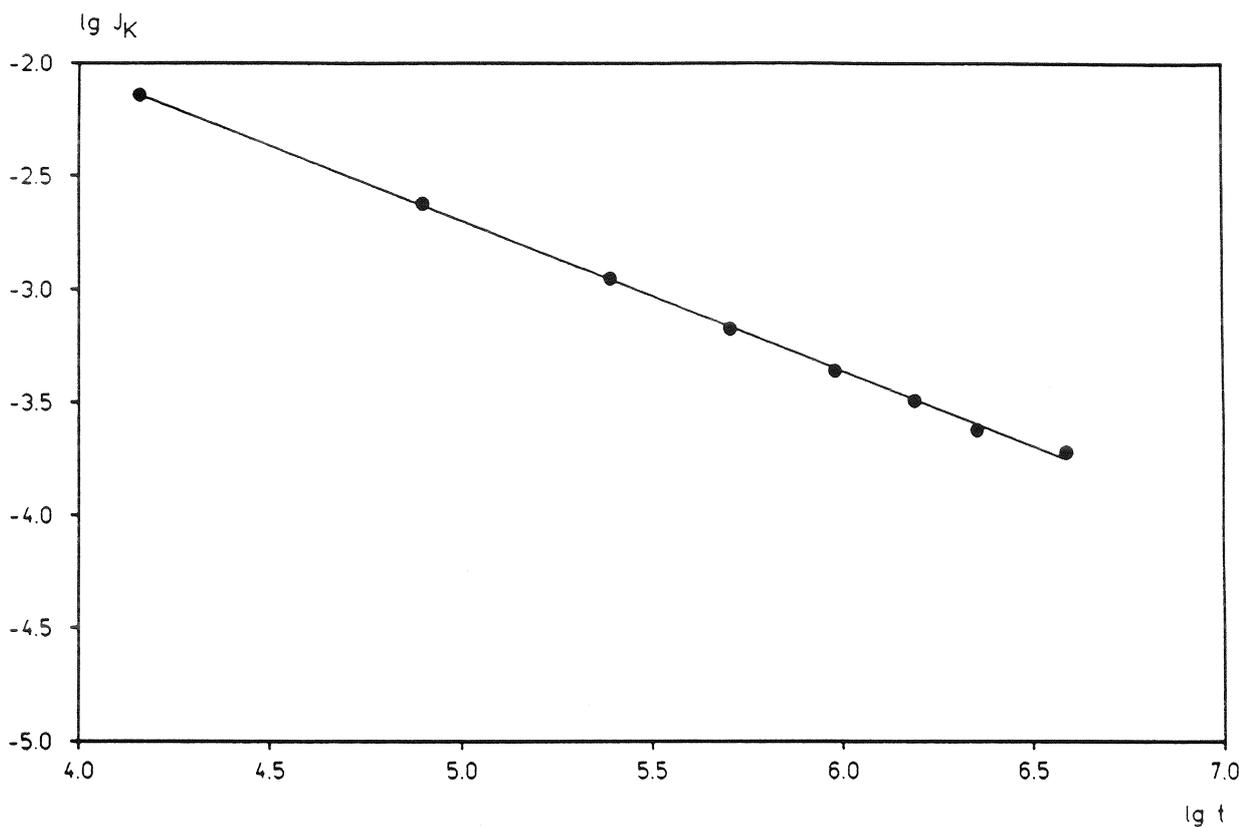


Bild B9: lnJ-Int-Diagramm von K, Mischung c

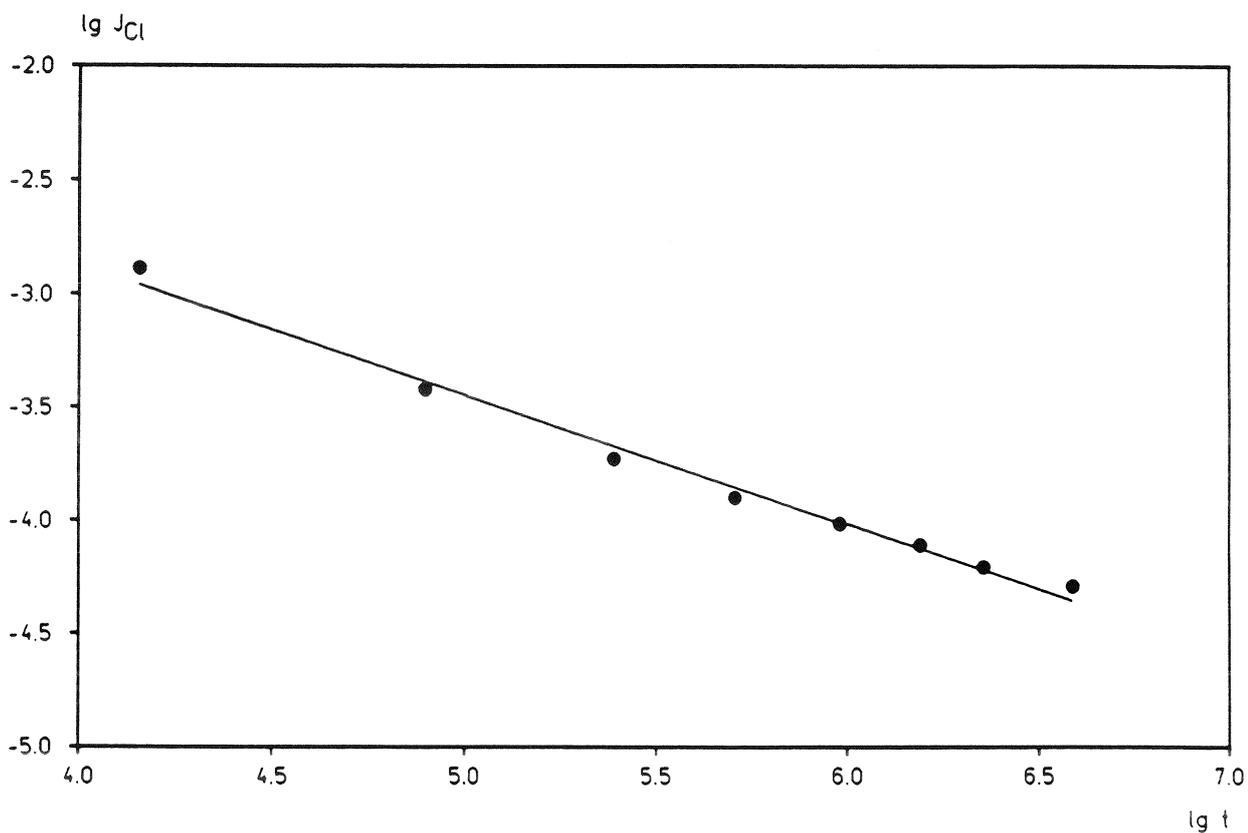


Bild B10: lnJ-Int-Diagramm von Cl-, Mischung c

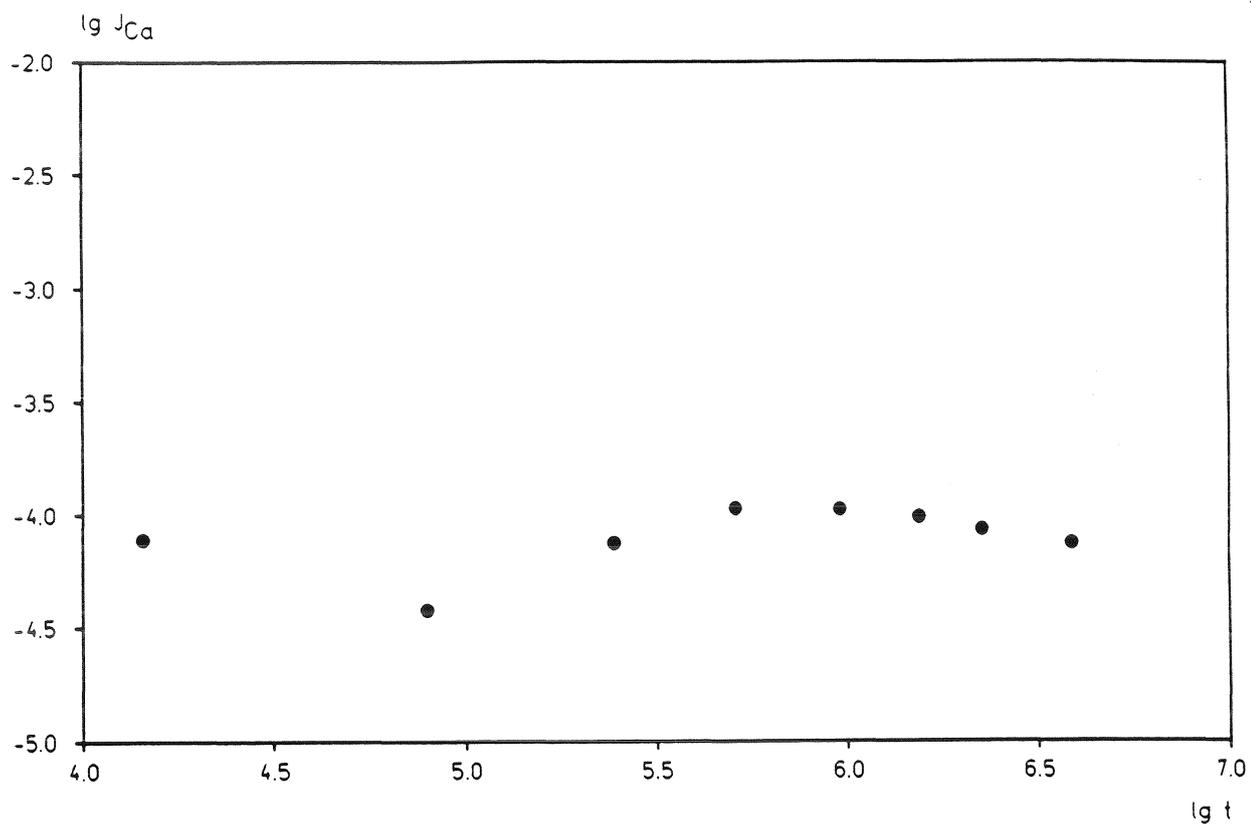


Bild B11: lnJ-lnt-Diagramm von Ca, Mischung c

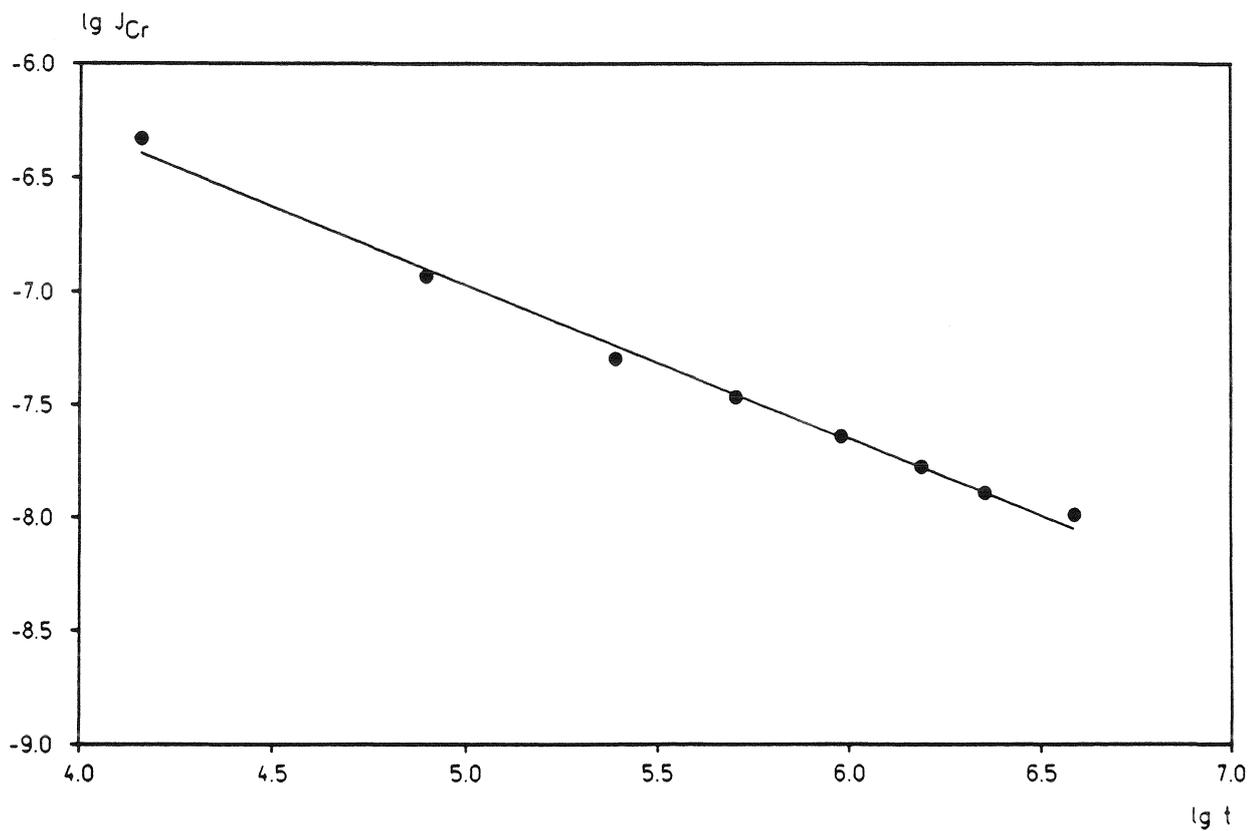


Bild B12: lnJ-lnt-Diagramm von Cr, Mischung c

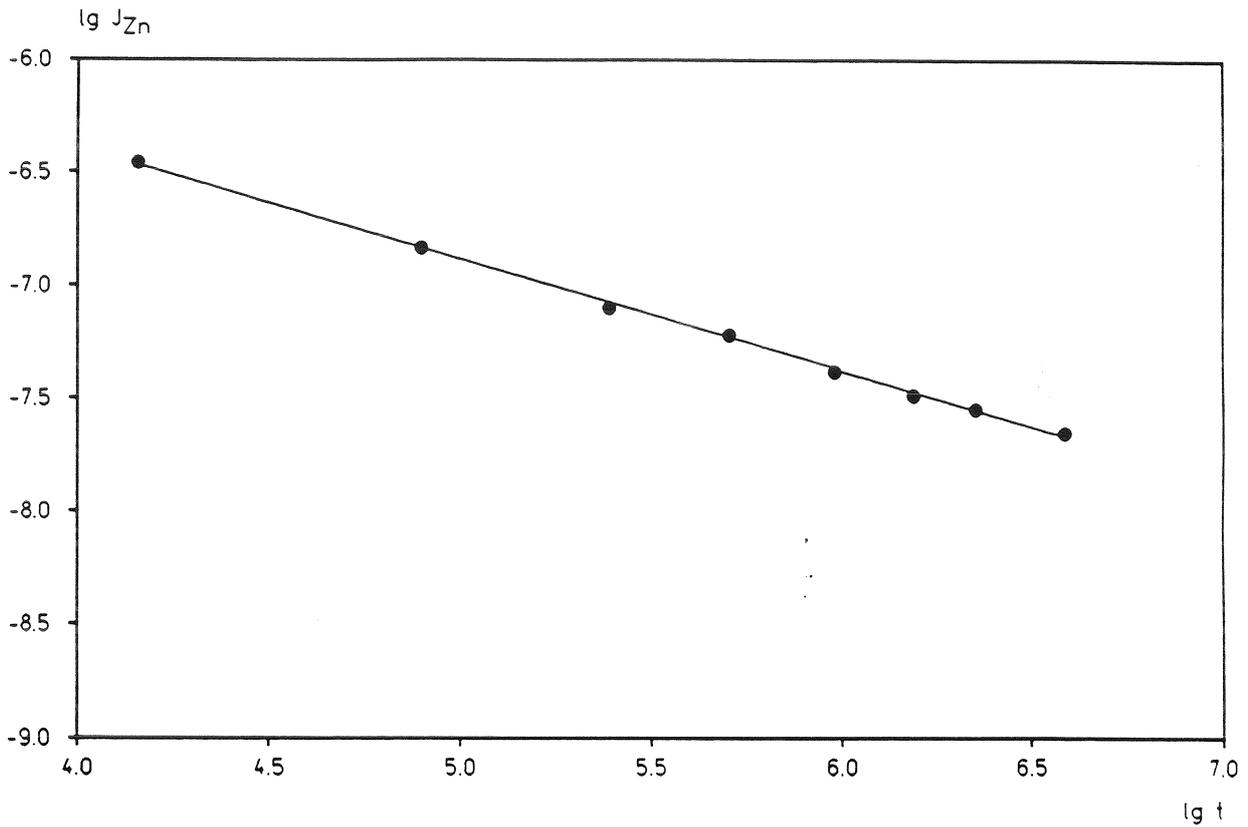


Bild B13: lnJ-lnt-Diagramm von Zn, Mischung c

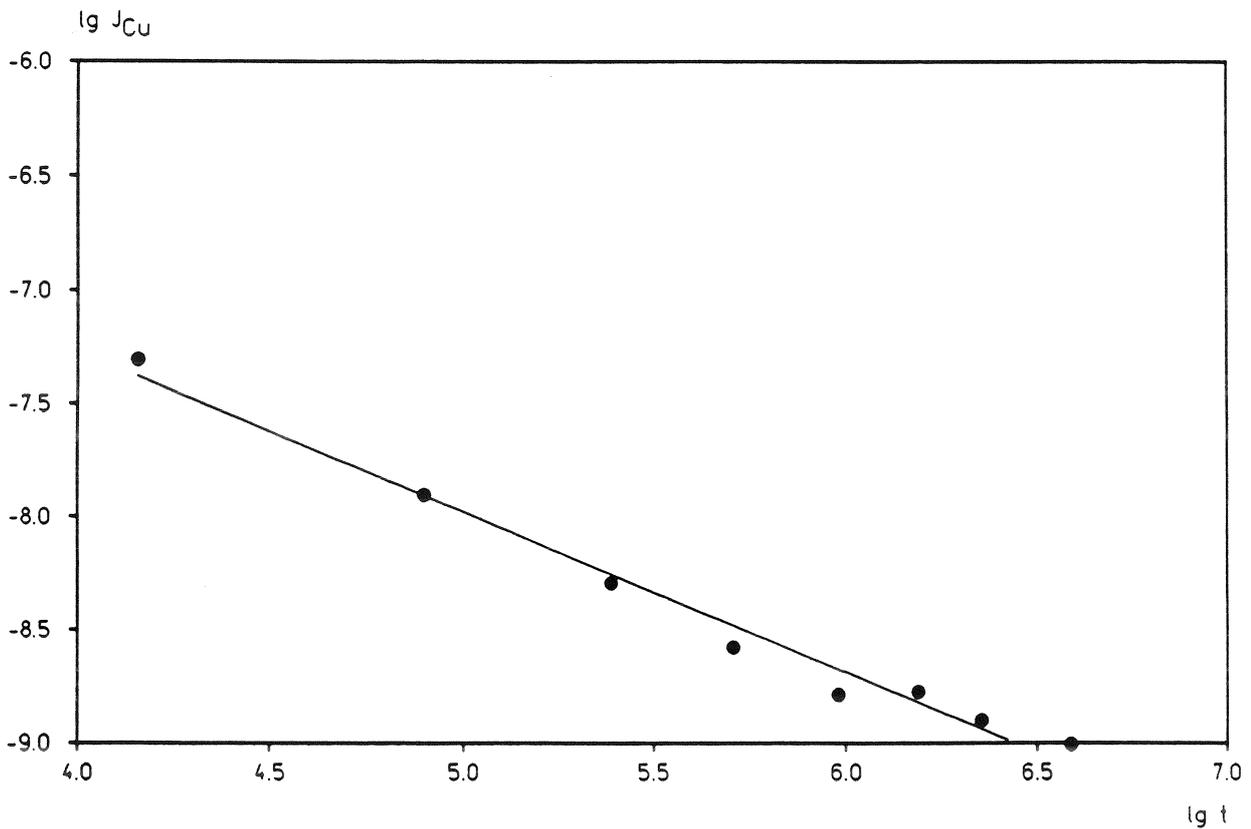


Bild B14: lnJ-lnt-Diagramm von Cu, Mischung c

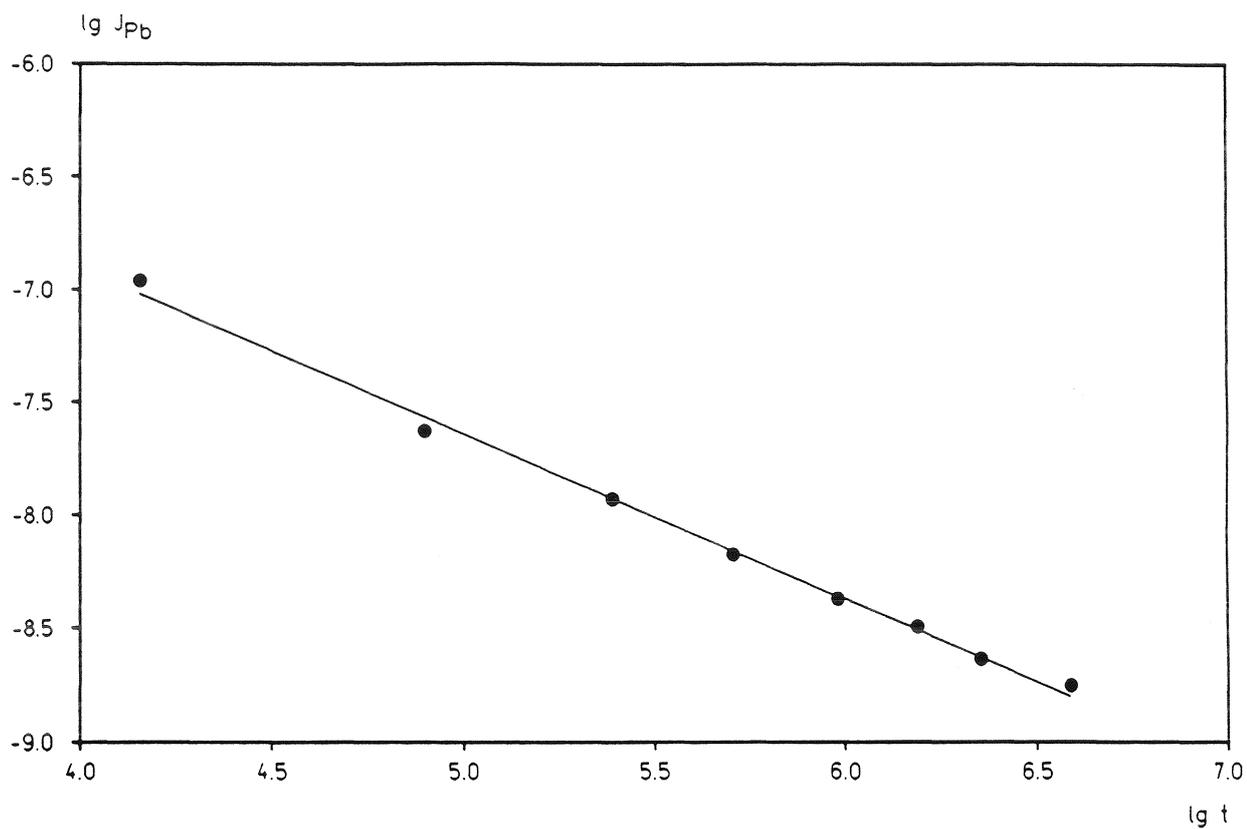


Bild B15: lnJ-lnt-Diagramm von Pb, Mischung c

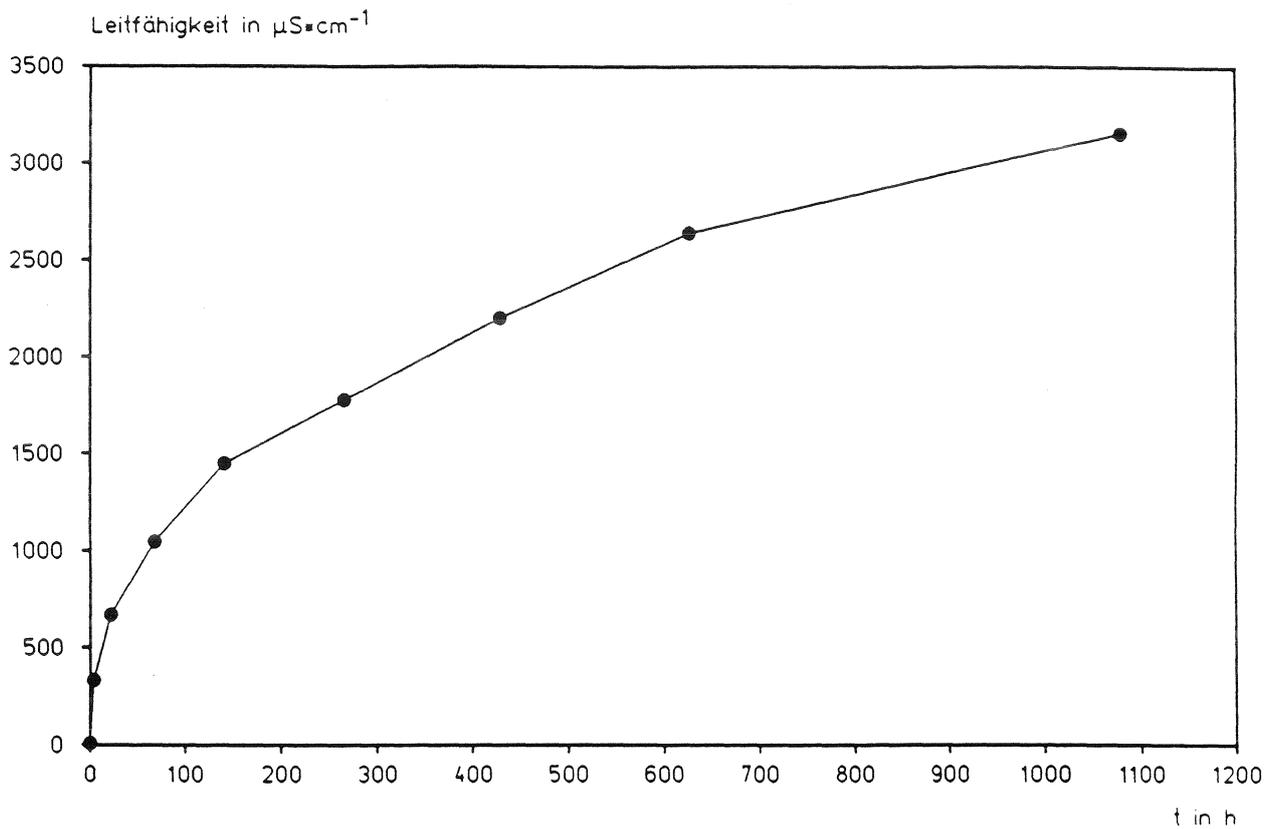


Bild B16: Leitfähigkeits-Zeit-Diagramm, Mischung b

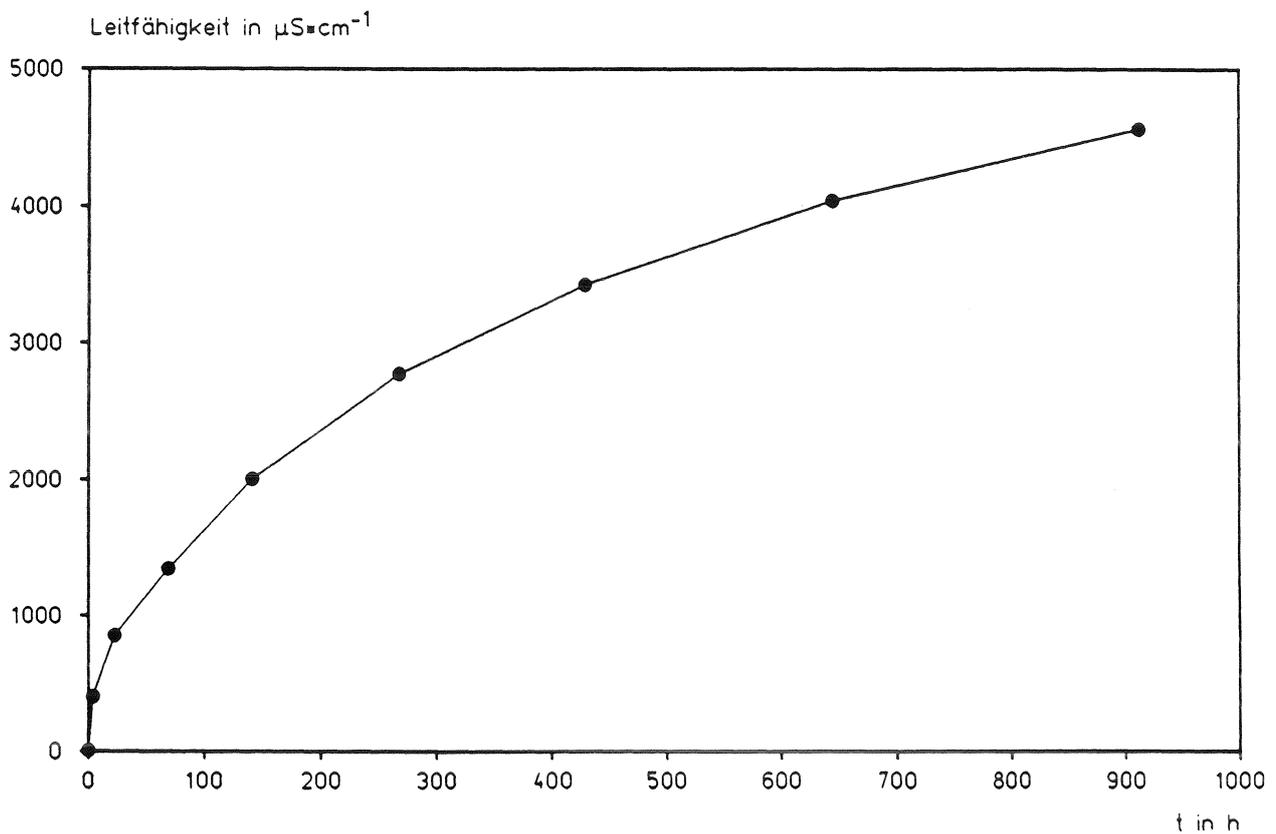


Bild B17: Leitfähigkeits-Zeit-Diagramm, Mischung c

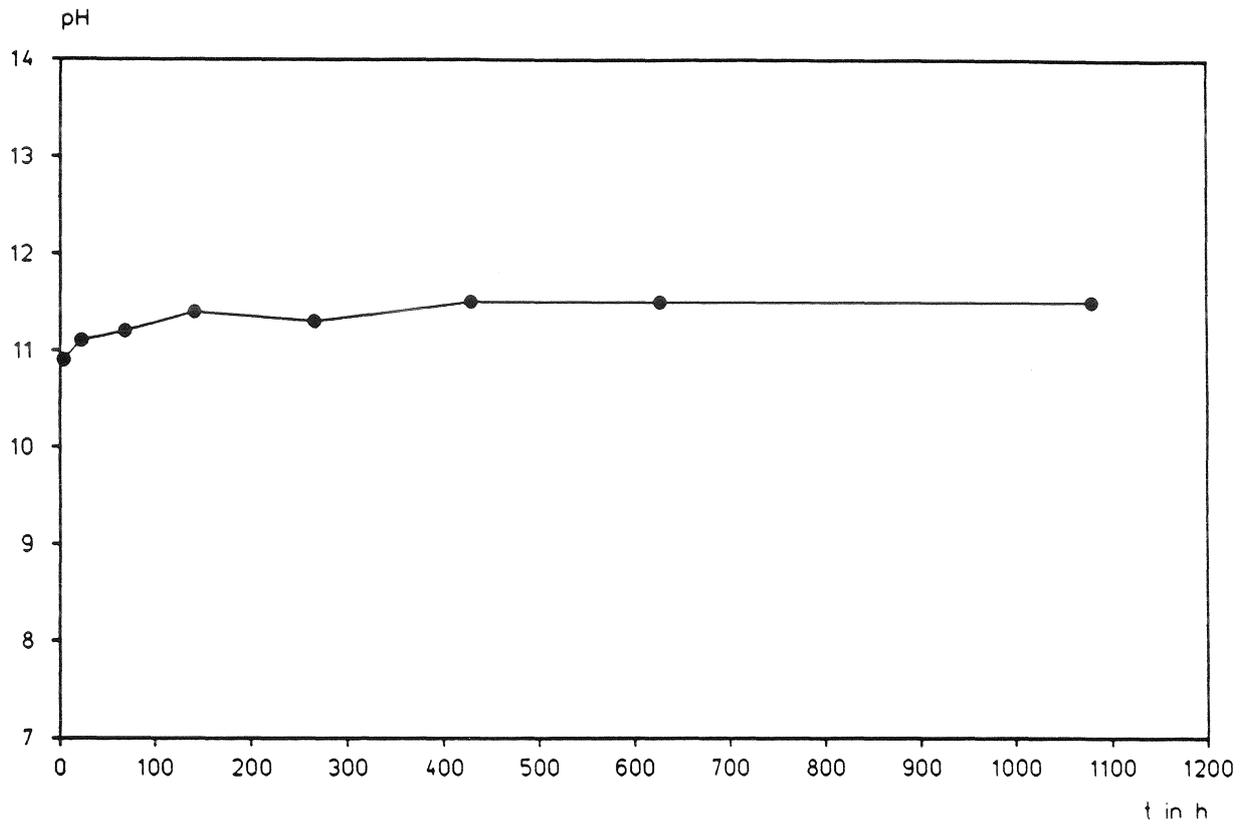


Bild B18: pH-Zeit-Diagramm, Mischung b.

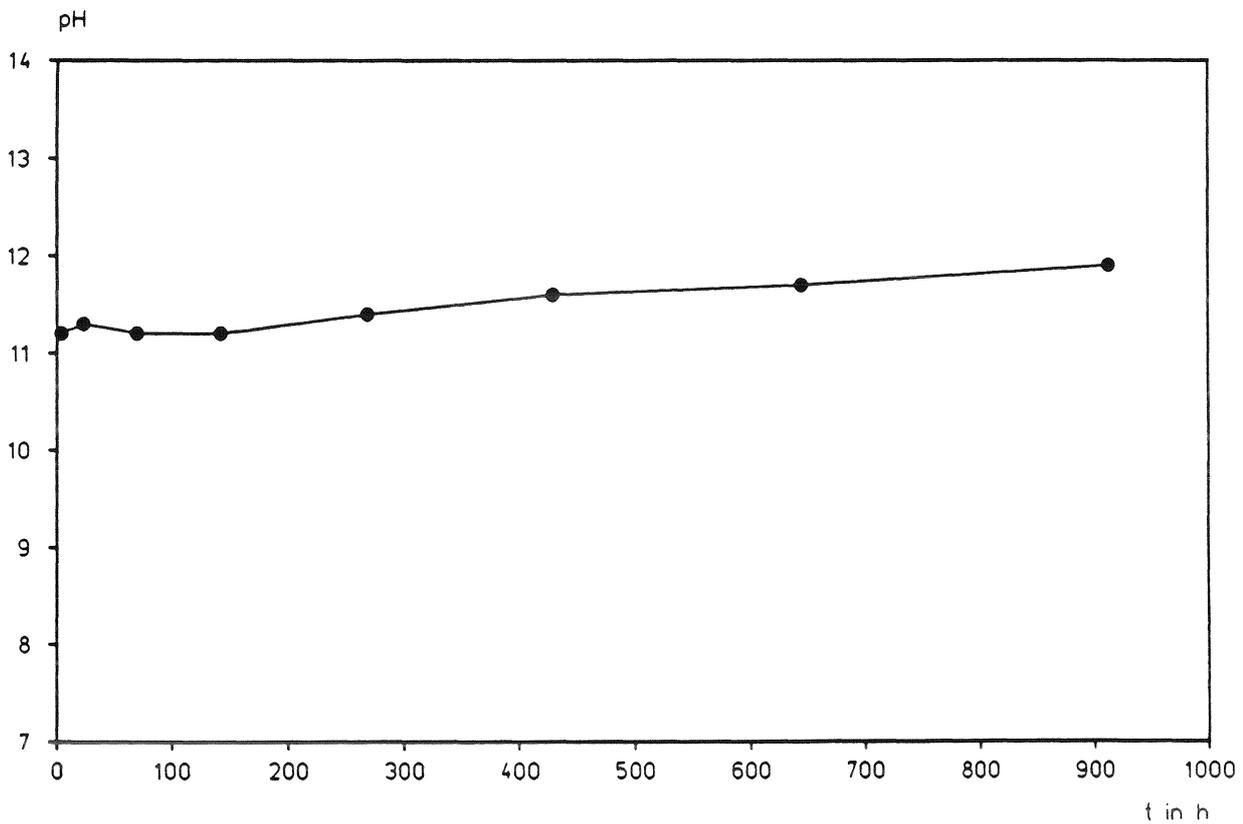


Bild B19: pH-Zeit-Diagramm, Mischung c