

Aus den Sektionen Chemie und Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig
und der Abteilung Geologie des Rates des Bezirkes Leipzig

Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte

14. Mitteilung: Beitrag zur Ablagerung von Chrom(VI)-Verbindungen
in einer gemischten Schadstoffdeponie

Von J. Tauchnitz, W. Mahrla, E. Goldberg, R. Schnabel, K. Schöne, V. Kunze,
K. Riedel, W. Pietsch, R. Zierath, G. Olszak und H. Hennig

Mit 15 Abbildungen und 14 Tabellen

(Eingegangen am 12. Februar 1980)

1. Einführung

Chrom (VI)-Verbindungen sind in den Abprodukten der Gerberei (Folachier 1978; Kick 1977) der chemischen, der Pigment- (U. S. EPA 1977; Tauchnitz u. a. 1980 a) und der metallverarbeitenden (Griffin u. a. 1977; Remy 1965) Industrie enthalten. Da Cr (VI)-Species physiologisch nicht unbedenklich sind (Ludewig 1975), wird die Beseitigung dieser Abfälle durch Entgiftung (Reduktion zu Cr(III)-Verbindungen) (Hattori u. a. 1978; Campbell 1978), durch Fixierung in Beton (Yoshinao 1977), in Glas (Toru 1977) und Bitumen (Wiles u. a. 1976) untersucht. Hinzu kommt, daß die Ablagerung von Cr(VI)-Species problematisch ist, da diese im Gegensatz zu anderen Schwermetallionen eine sehr geringe Adsorption an Bodenmaterialien zeigen (Ziglio u. a. 1978 a, b; Bartlett 1976 a, b; Griffin 1976, 1977 a, b; Kato 1978) und damit das Grundwasser verunreinigen können.

Die Adsorptionsfähigkeit der Cr(III)-Ionen an Boden- bzw. Lockergesteinsmaterialien ist im Vergleich dazu wesentlich größer, und die Löslichkeit von Cr(OH)₃ ist bedeutend kleiner (Sanks u. a. 1978; Bartlett u. a. 1976 a, b; El-Bassam u. a. 1975; Halderson 1976; Mavinic 1978; Kato 1978; Griffin 1976, 1977 a, b, 1978).

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen und den in dieser Arbeit angeführten eigenen Untersuchungsergebnissen an einem Deponiestandort für Cr(VI)-Verbindungen wird deshalb der Vorzug der Methode der gemischten Schadstoffdeponie (Tauchnitz u. a. 1979) bezüglich der Verhinderung der Kontamination durch Cr(VI)-Verbindungen gezeigt.

2. Deponie einer Schlacke, die Cr(VI)-Verbindungen enthält („reine Schadstoffdeponie“)

Mit einem geringfügigen Anteil ($\leq 1\%$) Asche wurde bis 1930 Cr(VI)-haltige Schlacke aus einem chromatproduzierenden Betrieb auf Halde gekippt (Abb. 1 und 2). Das Chromat wurde aus Chromeisenstein hergestellt (Remy 1965; Kato 1978).

Damit lassen sich die hohen Werte für die Na⁺-, K⁺-, Ca⁺⁺-, Fe^{2+/3+}-, Mn²⁺- und CO₃⁻⁻-Gehalte, die Werte für W, Pb und Ni sowie die erhöhten pH-Werte erklären (Tab. 1, 8, 9, 10). Mit dem pH-Wert des Abproduktes (pH \approx 12) läßt sich der hohe CO₃⁻⁻-Gehalt in den Oberflächenschichten erklären.

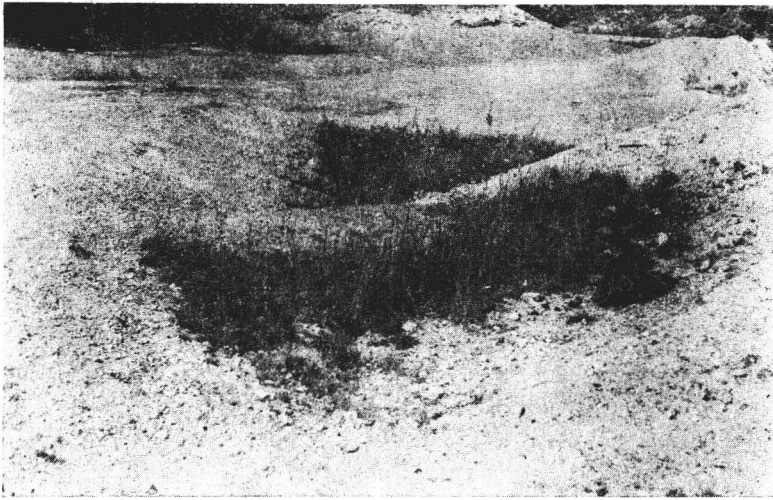


Abb. 1. Floristische Besiedlung der Oberfläche der Halde

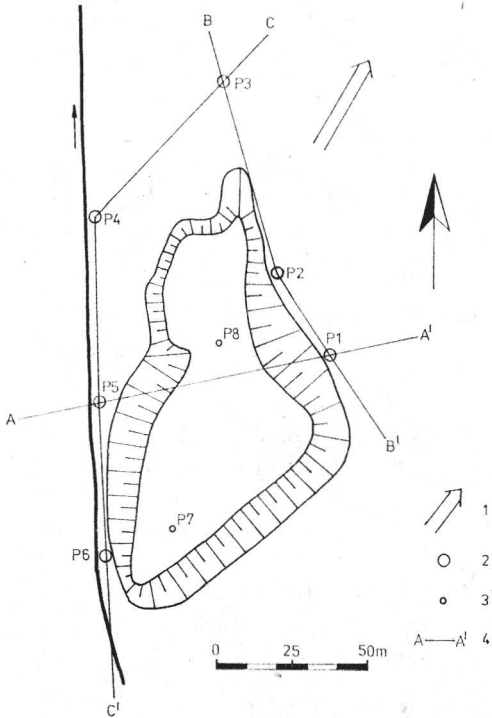


Abb. 2. Schematische Lageskizze. 1 - Grundwasserfließrichtung, 2 - Schurfgrube in der Peripherie der Kippe, 3 - Schurfgrube auf der Deponieoberfläche, 4 - Spuren geologischer Schnitte

Veranlassung für die Untersuchung dieser Deponie, insbesondere des Verhaltens der Cr(VI)-Species in einer Abfallhalde, waren die Beeinflussung der Grund- und Oberflächenwässer (gelbe Färbung), der fast vegetationslose Zustand und die gelben Ausblühungen an den Seitenhängen der Halde.

Tabelle 1. K^+ , Na^+ - und CO_3^{--} -Gehalte ausgewählter Bodenproben (Oberflächenproben: 1, 2, 4, 6, 8; Schurf P 8: Tiefenangabe [m])

Probe	CO_3^{--}		K^+		Na^+	
	1		1		1	
Oberfläche						
1	11,7	71	6,7	39	1,3	48
2	27,6	19	6,6	29	2,6	08
4	1,7	50	7,9	62	0,3	98
6	29,3	11	4,3	50	4,3	54
8	37,9	03	—	—	—	—
Schurf P 8						
0,0 – 0,1	28,7	230	4,5	50	1,3	00
0,1 – 0,2	25,7	320	—	—	0,7	25
0,2 – 0,3	4,9	544	4,9	09	0,3	51
0,3 – 0,4	4,9	380	—	—	0,3	68
0,4 – 0,5	4,7	247	—	—	—	—
0,5 – 0,6	9,6	024	—	—	0,7	27
0,6 – 0,7	6,5	333	—	—	—	—
0,7 – 0,8	6,5	669	—	—	—	—
0,8 – 0,9	8,8	837	—	—	—	—
1: (‰)						

2.1. Hydrogeologische Situation

Der Untergrund des Deponiekörpers und dessen Umgebung besteht aus grundwasserführenden Sanden und Kiesen. Es handelt sich vorwiegend um Mittel- und Grobsande. Untergeordnet treten Feinkiese und Feinsande auf. Aus Siebanalysen wurden k -Werte nach Beyer (1967) in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ m/s ermittelt (Abb. 4 bis 6). Im Schurf P 1 (Abb. 4) besteht der oberste Abschnitt des Deponieuntergrundes aus 0,15 m mächtigem Schluff.

Die Lagerungsverhältnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Die Grundwasseroberfläche liegt am Ost- und Nordrand der Deponie 2,5 bis 2,8 m unter Gelände, am Westrand etwa 1,5 m unter Gelände. Das Grundwasser fließt in nordöstliche Richtung.

Der den Westrand der Deponie begrenzende Abwassergraben gibt im Bereich der Deponie Infiltrat an das Grundwasser ab. Inhaltsstoffe kontaminieren mit dem Abwasser in das Grundwasser.

Der Deponiekörper liegt mit seiner Basisfläche, abgesehen von dem im Schurf P 1 nachgewiesenen geringmächtigen Schluffhorizont, ohne künstliche oder natürliche Abdichtung auf dem Grundwasserleiter. Der Deponiestandort ist dem Typ 1A1 (Mahrla u. a. 1980) zuzuordnen.

2.2. Deponieverhalten der Cr(VI)-Verbindungen und Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Um das Deponieverhalten der Cr(VI)-Verbindungen, die Bestandteil oben bezeichneter Schlacke sind, beschreiben zu können, wurden auf und um die Halde mehrere Schürfe (Abb. 2) nach TGL 11 456 niedergebracht. Die von der Schlacke, von dem „gewachsenen“ Untergrund und vom Grundwasser ermittelten Gehalte ausgewählter Inhaltsstoffe sind in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführt.

Wie erwartet (Bartlett 1976 a, b; Kato 1978) sind Cr(VI)-Ionen unter alkalischen Bedingungen selbst in Gegenwart verschiedener Reduktanten lange Zeit redoxbestän-

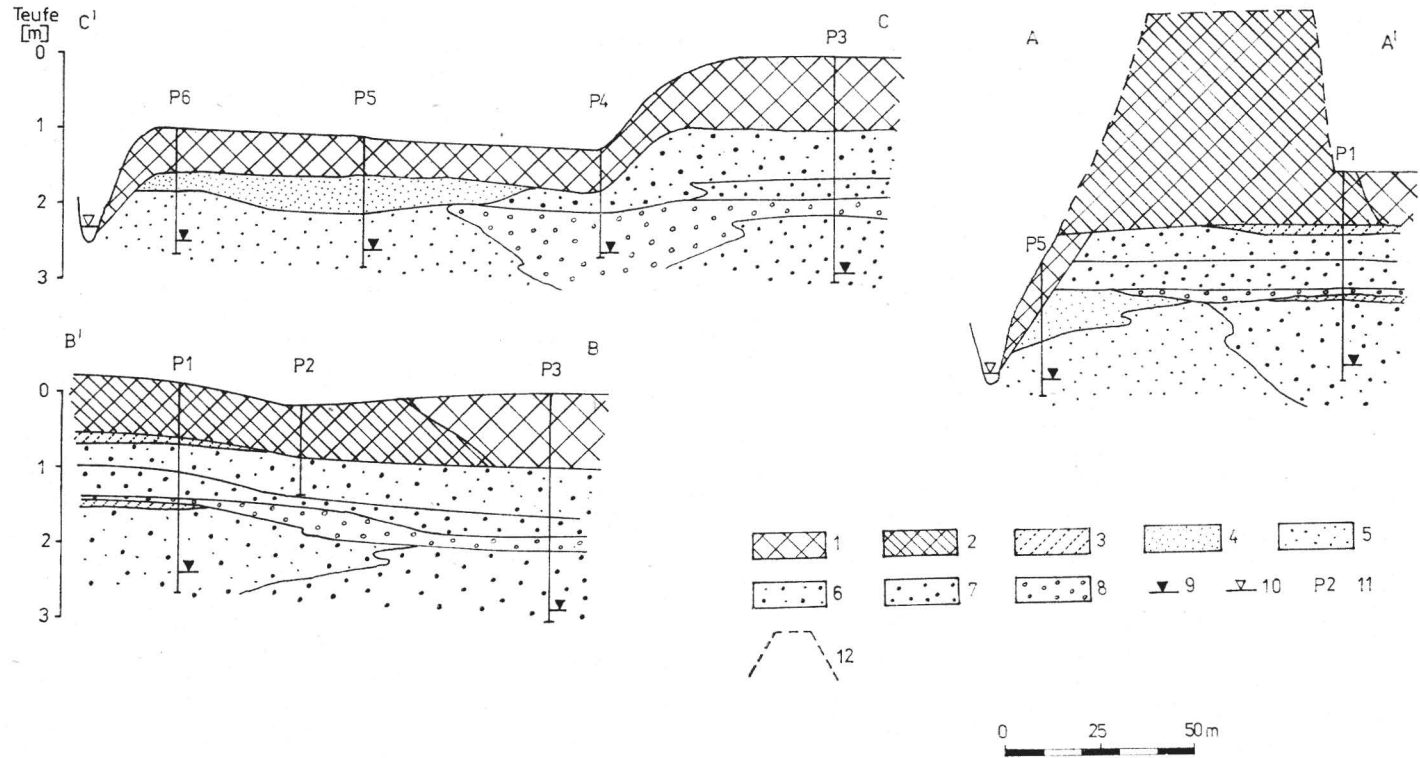


Abb. 3. Geologische Schnitte. 1 – Kommunalmüll, Bauschutt usw., 2 – Deponiematerial, 3 – Schluff, 4 – Feinsand, 5 – Mittelsand, 6 – Mittel- und Grobsand, 7 – Grobsand, 8 – Feinkies, 9 – Grundwasseroberfläche, 10 – Oberflächenwasserspiegel, 11 – Bezeichnung der Schürfe, 12 – schematische Kontur der Deponie

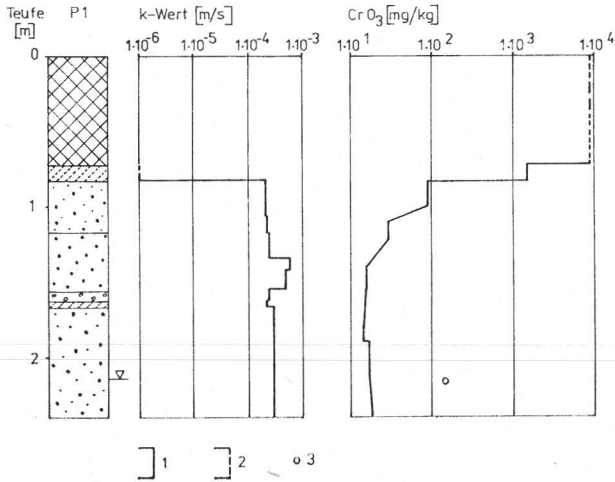


Abb. 4. Kontaminationsprofil des Schurfes P 1. 1 – analytisch ermittelt, 2 – geschätzt bzw. analogisiert, 3 – CrO_3 -Gehalt im Grundwasser in mg/l, Schichtsignaturen, 0–80 cm Deponiematerial – siehe Abb. 3

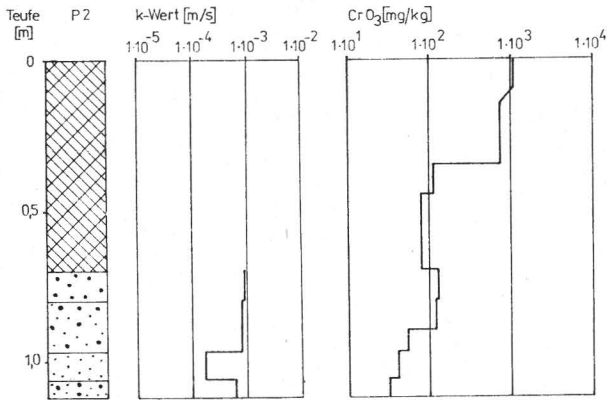


Abb. 5. Kontaminationsprofil des Schurfes P 2, siehe auch Abb. 3 und 4

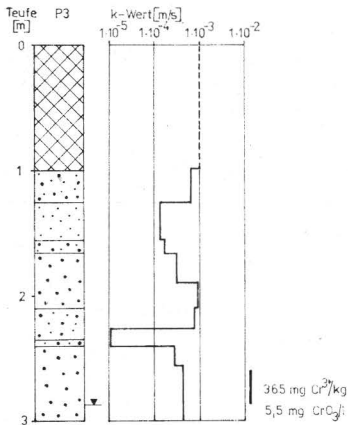


Abb. 6. Profil des Schurfes P 3. Siehe auch Abb. 2 und 3

dig. Sogar 49 Jahre nach Beendigung der Verkipfung sind Cr(VI)-Verbindungen in hohen Konzentrationen an allen Punkten auf und im Untergrund der Halde nachweisbar. Der mit zunehmender Tiefe innerhalb des Deponiekörpers steigende CrO₃-Gehalt (analog die Cr-Werte) ist auf Auswaschungen durch Niederschläge zurückzuführen. Besonders deutlich wird das an den Werten für das wasserlösliche CrO₃, die an der Oberfläche des Deponiekörpers wesentlich kleiner sind (Tab. 2, 4). Beeindruckend sind die gelbgefärbten Ausblühungen an den Böschungen der Halde mit CrO₃-Konzentrationen von 48 bis 125 g/kg (Tab. 4).

Tabelle 2. Schürfe auf der Deponieoberfläche

Tiefe (m)	xx Cr (%)	x Cr (%)	x CrO ₃ -t (%)	x CrO ₃ -w (%)	x Δ Cr (%)
0 - 0,1	0,73	1,435	0,71	0,0012	1,066
0,1 - 0,2	0,785	1,165	1,24	0,014	0,52
0,2 - 0,3	2,66	2,61	2,36	0,30	1,383
0,3 - 0,4	2,71	2,41	2,57	0,77	1,074
0,4 - 0,5	1,94	3,09	3,11	0,64	1,473
0,5 - 0,6	0,075	2,75	2,71	0,49	1,341
0,6 - 0,7	0,120	2,89	2,30	0,53	1,694
0,7 - 0,8	2,77	2,925	2,20	0,40	1,781
0,8 - 0,9	2,67	2,58	2,10	0,32	1,488
.
.
.
< 7,0 >		1,39	1,5	0,6	

x: Schurf P 7 CrO₃-t: Gesamt-CrO₃ Δ Cr = Cr^x - Cr^x (CrO₃-t)
 xx: Schurf P 8 CrO₃-w: wasserlösliches CrO₃

Tabelle 3. Schürfe in der Umgebung der Deponie

Tiefe (m)	P 1 CrO ₃ -t (%)	Tiefe (m)	P 2 CrO ₃ -t (%)
0,30 - 0,35	0,9570	0 - 0,1	0,1090
0,75 - 0,80	0,2460	0,15 - 0,35	0,0880
0,85 - 1,00	0,0096	0,35 - 0,45	0,0140
1,10 - 1,22	0,0052	0,45 - 0,60	0,0090
1,40 - 1,55	0,0027	0,60 - 0,70	0,0090
1,80 - 1,88	0,0024	0,70 - 0,80	0,0180
1,90 - 2,10	0,0030	0,81 - 0,90	0,0160
2,40	0,0032	0,90 - 0,97	0,0075
		0,97 - 1,06	0,0065
		1,06 - 1,12	0,0053

Aufgrund der grau-grünen Färbung der Schlacke war anzunehmen, daß diese auch Cr(III)-Ionen enthält. Wird der Cr-Gehalt, der aus der Gesamt-CrO₃-Konzentration berechnet wurde, verglichen mit dem Cr-Gehalt, der mittels der Atomabsorptionsspektroskopie erhalten wird, so sind die Cr-Werte (AAS) stets größer. Die aus beiden

Tabelle 4. CrO₃-Gehalte der Deponieoberfläche (Abb. 7)

Bezeichnung der Proben	CrO ₃ -t 1	Bezeichnung der Proben	CrO ₃ -t 1	CrO ₃ -w 1
B ₁	87	1	110	17
B ₂	82	2	230	22
B ₃	98	3	270	27
B ₄	89	5	350	31
F	101	6	420	55
G	119	7	1 300	87
H	102	8	1 600	240
L ₁	214	9	48 000	32 000
L ₂	178	10	125 000	109 000

CrO₃-t: Gesamt-CrO₃CrO₃-w: wasserlösliches CrO₃

1: mg/kg

Werten ermittelte Differenz Δ Cr (Tab. 2) muß den Cr(III)-Konzentrationen entsprechen. Die Cr(III)-Ionen können sowohl durch das Ausgangsprodukt der Chromatproduktion als auch durch die Reduktion der abgelagerten Cr(VI)-Species entstanden (durch Eintrag organischer Materialien) sein. Wie die Tabellen 3 und 5, Griffin et. al (1977 a, b, 1976, 1978) und Ziglio (1978 a, b) zeigen, verunreinigen abgelagerte Cr(VI)-Verbindungen im alkalischen Milieu mit Sicherheit vorhandenes Grundwasser. Das Grundwasser der im Unterstrom der Kippe angelegten Schürfgruben P 1 und P 3 weist CrO₃-Konzentrationen von 248 mg/l bzw. 5,5 mg/l auf.

Die Lockergesteinsproben (Grobsand) der Schürfgrube P 3 sind im Niveau der Grundwasseroberfläche blaugrau gefärbt. In den Proben wurden 365 mg/kg Cr(III)-Ionen nachgewiesen. Sehr wahrscheinlich ist, daß durch infiltrierte organische Inhaltsstoffe die im Grundwasser enthaltenen Cr(VI)-Ionen zu Cr(III)-Ionen reduziert wurden. Quellen der organischen Inhaltsstoffe können der Abwassergraben für kommunale Abwässer (siehe Abb. 2 und 3) und die über dem „gewachsenen“ Untergrund lagernden kommunalen Abfälle nördlich des Deponiestandortes sein (Abb. 3). In den Abb. 4 bis 6 ist die Kontaminationsintensität von CrO₃ ausgewählter Schürfe dem Durchlässigkeitsbeiwert für Wasser (*k*) gegenübergestellt. Die Betrachtung zeigt, daß keine Zusammenhänge zwischen *k*-Wert und Kontaminant erkennbar sind.

In den Grundwässern der Schürfe, außerhalb der Grundwasserfließrichtung, sind keine Cr(III, VI)-Ionen nachweisbar (Tab. 5).

Die Verunreinigung des Grundwassers durch weitere ausgewählte Schwermetallionen zeigt Tab. 5.

2.3. Pflanzliche Besiedlung der Deponieoberfläche

Neben der Art der Grundwasserverunreinigung, die von einer Deponie ausgehen kann, spielt deren Besiedlung durch Pflanzen und Mikroorganismen für die Einordnung als reine oder gemischte Schadstoffdeponie eine bedeutende Rolle.

2.3.1. Botanische Situation

Wie den Abbildungen 1 und 7 zu entnehmen ist, kann die Besiedlung der Deponieoberfläche mit Pflanzen als sehr dünn bezeichnet werden. Nur stellenweise ist eine größere Besiedlungsdichte (> 20 %) mit höheren Pflanzen beobachtbar.

Tabelle 5. Ausgewählte Inhaltsstoffe des Grundwassers

	P 1	P 5	P 4	P 3
pH	9,1	7,1	6,8	7,1
z	1	2,5	0,84	—
Zn ²⁺	2	0,15	—	—
Cu ²⁺	2	0,19	—	—
Pb ²⁺	2	0,60	—	—
Ni ²⁺	2	0,08	—	—
Cd ²⁺	2	0,05	—	—
Cr ³⁺	3	—	—	365
CrO ₃	2	248	0,5	5,5
Sg	2	1044	—	—

1: m S · cm⁻¹

2: mg/l

3: mg/kg (bezogen auf Trockenmasse Schlamm)

Sg: Abdampfrückstand

— nicht bestimmt

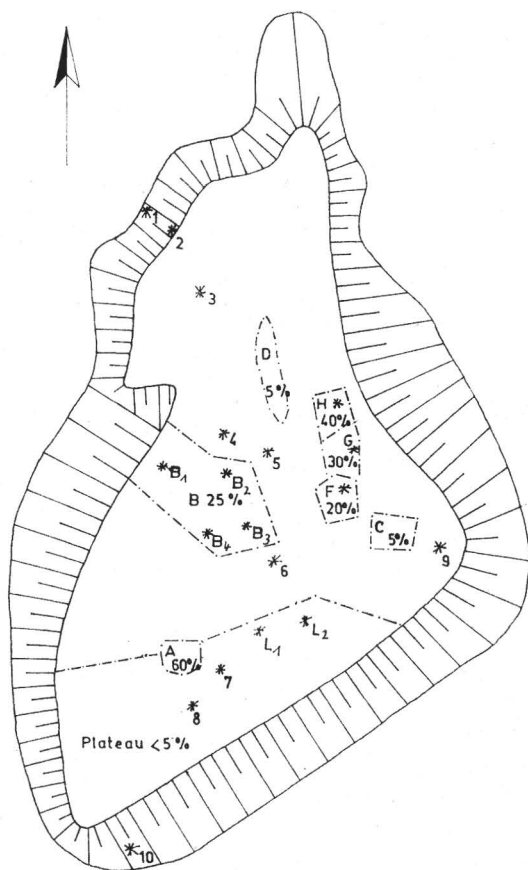


Abb. 7. Verteilung der Vegetation und Probenahmestandorte der Schürfe auf der Oberfläche der Deponie. 1 – Begrenzung der Vegetationszone, 2 – Vegetationszonen mit Angabe zur Besiedlungsdichte, 3 – Besiedlungsdichte, 4 – Probenahmestandorte

1: - - - - - 2: A,B,C,D,F,G,H 3: % 4: *

Die Tab. 6 enthält die vorkommenden höheren Pflanzen. Dagegen besiedeln die Moose mit geringer Deckung die Deponieoberfläche; die gefundenen Arten enthält Tab. 7.

Werden die Konzentrationen der Cr(VI)-Verbindungen in den Oberflächenproben der Deponie (Tab. 4) mit den durch höhere Pflanzen besiedelten bzw. nichtbesiedelten Standorten verglichen, so fällt auf, daß die Standorte mit Vegetation < 230 mg/kg und die ohne Vegetation > 270 mg/kg CrO_3 enthalten. Nicht nur Cr(VI)-Verbindungen, sondern auch andere Schwermetallionen und der erhöhte pH (Tab. 8, 9) beeinträchtigen das Wachstum der Pflanzen. Proben eines Schurfes von 0–0,9 m enthalten im Mittel (%): Mn $0,35 \pm 0,05$; Fe $3,67 \pm 1,04$; Ni $0,085 \pm 0,005$; W 0,02; Pb $0,03 \pm 0,01$ und die von drei Oberflächenstandorten: Mn $0,328 \pm 0,016$; Fe $4,33 \pm 0,14$; Ni $0,095 \pm 0,005$; W $0,035 \pm 0,05$ und Pb $0,06 \pm 0,01$. Es handelt sich in diesen Fällen um den Schurf P 7 und um die Oberflächenstandorte 4, 6 und 8.

Tabelle 6. Verteilung höherer Pflanzen auf der Deponieoberfläche

	Plateau	A	B	C	D	F	G	H
<i>Oenothera biennis</i> L.		2	2	1	+	1	+	1
<i>Festuca trachyphylla</i> (Hackel) Kraj.		3	2	1	1	2	3	3
<i>Festuca pratensis</i> Huds.		2	1					+
<i>Daucus carota</i> L.		1	1	r			+	+
<i>Silene vulgaris</i> (Moench) Garcke	+	2	+	1	r		1	1
<i>Hieracium pilosella</i> L.		2	2			1		1
<i>Achillea millefolium</i> L.		1	1					
<i>Taraxacum officinale</i> Wiggers		+	+	r	+	r		r
<i>Valeriana officinalis</i> L.		+				+	1	+
<i>Artemisia campestris</i> L.		+	1		r	r	+	1
<i>Melilotus officinalis</i> (L.) Pallas		r						
<i>Solidago canadensis</i> L.			r	+				+
<i>Arrhenatherum elatius</i> (L.) J. et C. Presl			+					
<i>Diplotaxis tenuifolia</i> (L.) DC.			+					
<i>Conyza canadensis</i> (L.) Cronquist			r					
<i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop.				r				
<i>Echinochloa crus-galli</i> (L.) P. B.				+				
<i>Humulus lupulus</i> L.					+			3
<i>Calamagrostis epigejos</i> (L.) Roth.						2	2	
<i>Acinos arvensis</i> (Lamk.) Dandy								r
<i>Acer platanoides</i> L.		r _{3-4a}			r _{2-3a}	r _{2a}	r _{3-4a}	+ _{2a}
<i>Quercus robur</i> L.		r _k		r _k				
<i>Sorbus intermedia</i> Spec.				r _{2a}				
<i>Pinus sylvestris</i> L.				r _{3a}				

Tabelle 7. Verteilung der niederen Pflanzen auf der Deponieoberfläche (Abb. 7)

Standort	Arten
1	<i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.; <i>Pleuroidium nitidum</i> (Hedw.) Rabenh.; <i>Bryum argenteum</i> L.; <i>Syntrichia ruralis</i> (L.) Brid.
2	<i>Encalypta contorta</i> (Wulfen) Lindb.; <i>Tortella tortuosa</i> (L.) Limpr.; <i>Pohlia nutans</i> (Schreber) Lindb.; <i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.
3	<i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.; <i>Bryum argenteum</i> L.; <i>Grimmia pulvinata</i> (L.) Sm.; <i>Funaria hygrometrica</i> (L.) Sibth.

Standort	Arten
4	<i>Tortula muralis</i> var. <i>ae.</i> Brid.; <i>Racomitrium canescens</i> (Timm) Brid.; <i>Ditrichum pallidum</i> (Schreber) Hampe; <i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.
5	<i>Bryum argenteum</i> L., <i>Racomitrium canescens</i> (Timm) Brid.; <i>Encalypta contorta</i> (Wulfen) Lindb.; <i>Syntrichia ruralis</i> (L.) Brid.; <i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.
6	<i>Ditrichum pallidum</i> (Schreber) Hampe; <i>Racomitrium canescens</i> (Timm) Brid.; <i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.; <i>Pohlia nutans</i> (Schreber) Lindb.; <i>Tortula muralis</i> (L.) Hedw.; <i>Encalypta contorta</i> (Wulfen) Lindb.; <i>Hypnum</i> spec.; <i>Funaria hygrometrica</i> (L.) Sibth.
7	<i>Bryum argenteum</i> L.; <i>Grimmia pulvinata</i> (L.) Sm.; <i>Pohlia nutans</i> (Schreber) Lindb.; <i>Racomitrium canescens</i> (Timm) Brid.; <i>Weisia viridula</i> (L.) Hedwig.
8	<i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.; <i>Funaria hygrometrica</i> (L.) Sibth.; <i>Grimmia pulvinata</i> (L.) Sm.; <i>Polytrichum juniperinum</i> Willd.; <i>Tortula muralis</i> (L.) Hedw.; <i>Syntrichia ruralis</i> (L.) Brid.
9	<i>Ceratodon purpureus</i> (L.) Brid.; <i>Syntrichia ruralis</i> (L.) Brid.; <i>Weisia viridula</i> (L.) Hedwig; <i>Encalypta contorta</i> (Wulfen) Lindb.; <i>Physcomitrium piriforme</i> (L.) Brid.

Tabelle 8. Agrochemische Parameter von Oberflächenproben (siehe Abb. 7) (0–3 cm)

Probe	Sg ($\frac{\%}{0}$ KCl)	pH (0,1 N KCl)	T-Wert 1	C _t ($\frac{\%}{0}$)	N _t ($\frac{\%}{0}$)
1	0,66	7,0	10,9	1,88	0,104
2	0,14	8,2	10,6	2,47	0,066
3	0,12	8,1	11,1	3,87	0,087
4	0,74	7,9	4,0	0,75	0,031
5	0,14	8,2	11,4	1,28	0,069
6	0,14	8,1	9,6	1,43	0,050
7	0,15	8,1	9,7	1,20	0,058
8 {9}	0,10	8,0	11,5	1,95	0,088

1: m val Ba/100 g Boden; H-Werte: 0,1 mval/100 g Boden Sg: Salzgehalt

P-Gehalt für alle Proben: $0,9 \pm 0,4$ mg/100 g Boden

Ca_{AL}-Gehalt für alle Proben: $12\,500 \pm 2000$ mg/100 g Boden

K-Gehalt für alle Proben: 3 — 9 mg/100 g Boden

Mg-Gehalt für alle Proben: 50 — 80 mg/100 g Boden

Für die Besiedlung einzelner Standorte mit höheren Pflanzen kann nicht nur der geringere Gehalt an Cr(VI)-Verbindungen im „Rohboden“ verantwortlich gemacht werden, sondern auch der höhere Gehalt an organischen Stoffen (C_t und N_t — siehe Tab. 8, 9, 10). Die Standorte der Proben 1, 2, 3, 5 und 9 (Tab. 8) und die der Tab. 9 (außer L₁ und L₂) sind wiederum durch die pflanzliche Besiedlung eindeutig beeinflusst. Die Standortverhältnisse begünstigen die pflanzliche Besiedlung.

Diese Vegetationsstandorte liegen meist in geschützten Lagen auf der Oberfläche (kleine Senken, Erosionsrinnen, windgeschützte Hänge etc.), so daß eine besondere Anreicherung organischer Materialien möglich war.

Aufgrund der Besiedlung mit Moosen (Tab. 7) ist generell auf der Oberfläche der Deponie eine Anreicherung organischer Materialien und eine Abnahme der pH-Werte zu beobachten (Tab. 8, 9, 10).

Tabelle 9. Agrochemische Parameter der Standorte mit Vegetation (Abb. 7)
Legende: siehe Tab. 8

Probe	Sg (% KCl)	pH (0,1 N KCl)	T-Wert	C _t (%)	N _t (%)
B ₁	0,72	8,1	12,6	1,43	0,117
B ₂	0,52	8,1	11,2	1,50	0,102
B ₃	0,73	8,1	11,8	1,20	0,097
B ₄	0,69	7,9	16,8	6,83	0,212
F	0,75	8,0	13,8	2,18	0,191
G	0,67	7,9	14,8	2,25	0,170
H	0,10	7,8	15,1	2,70	0,226
L ₁	0,08	7,7	9,4	0,53	0,065
L ₂	0,69	8,1	9,2	0,45	0,078

H-Wert für alle Proben: 0,1

P-Wert für alle Proben: 0,3 – 1,0 mg/100 g Boden

K-Wert für alle Proben: 3 – 7 mg/100 g Boden

Mg-Wert für alle Proben: 29 – 82 mg/100 g Boden

Ca_{AL}-Wert für alle Proben: 12 900 ± 500 mg/100 g Boden

Tabelle 10. Agrochemische Parameter des Schurfes P 7. Legende: siehe Tab. 8

Probe	Sg (% KCl)	pH (0,1N KCl)	T-Wert	H-Wert	Mg	C _t (%)	N _t (%)
0 — 0,1	0,08	8,1	10,6	1,2	36,8	0,55	0,043
0,1 — 0,2	0,11	8,5	9,6	0,1	90,0	0,01	0,013
0,2 — 0,3	2,21	12,0	16,5	0,1	0,1	0,01	0,030
0,3 — 0,4	2,22	12,1	19,2	0,1	0,1	0,01	< 0,010
0,4 — 0,5	2,16	12,1	18,9	0,1	0,1	0,01	0,011
0,5 — 0,6	2,21	12,1	17,1	0,1	0,1	0,01	< 0,010
0,6 — 0,7	2,22	12,1	19,4	0,1	0,1	0,01	< 0,010
0,7 — 0,8	2,22	12,1	21,6	0,1	0,1	0,01	< 0,010
0,8 — 0,9	2,22	12,0	18,6	0,1	0,1	0,01	< 0,010

Ca_{AL} für alle Proben: 10 000 – 11 000 mg/100 g Boden

2.3.2. Mikrobielle Situation

Anhand der Bestimmung der Keimzahl (KZ) für mesophile Bakterien soll die mikrobielle Situation auf und in der Deponie kurz charakterisiert werden.

Unabhängig, ob Standorte mit höheren Pflanzen oder Moosen ausgewählt wurden, zeigen die Oberflächenproben gleiche Keimzahlen (Tab. 14). Dagegen nimmt die Keimzahl in 20 cm Tiefe stark ab.

Die Besiedlung der Oberfläche (0–1 cm) durch Mikroorganismen (mesophile Keime) entspricht der Besiedlung mit Moosen.

3. Alternative zur reinen Schadstoffdeponie (die gemischte Schadstoffdeponie für Cr(VI)-Verbindungen)

Alle Erfahrungen zeigen, daß in reinen Schadstoffdeponien abgelagerte Cr(VI)-Verbindungen zur Verunreinigung des Deponieuntergrundes, des Grund- und Oberflächenwassers und zur Beeinträchtigung der Entwicklung von Mikroorganismen und Pflanzen führen. Die Suche nach Alternativen für die Cr(VI)-Ablagerung führte unter anderem zur Fixierung in Beton (Yoshinao 1977). Trotzdem sind Cr(VI)-Ionen auslaugbar.

Tabelle 11. Besiedlung durch Mikroorganismen (mesophile Keime), siehe Abb. 7

Probe	Standortcharakteristik		KZ / g TM
Nr.	Tiefe (cm)		
B ₁	0 – 1	mit Vegetation (höhere Pflanzen)	97 300
5	0 – 1	Erosionsrinne mit Moosen	98 500
6	0 – 1	mit Moosen	> 130 000
7-1	0 – 1	mit Moosen	105 600
7-2	5 – 6		21 500
7-3	20 – 21		560

TM: Trockenmasse; 7: Standort (Schurf) 7

Versuche zur gemeinsamen Ablagerung von Cr-haltigen Abfällen mit Kommunal-müll (Streng 1976) zeigten eine Verminderung der Cr-Auslaugung. (Es erfolgte leider keine Angabe des Oxidationszustandes der eingesetzten Cr-Ionen.)

Eine Alternative für die Ablagerung von Cr(VI)-Verbindungen enthaltenden Abprodukten ist die „gemischte Schadstoffdeponie“. Ziel der gemischten Schadstoffdeponie für die Cr(VI)-Verbindungen ist es, durch die in einem Kommunalmüllkörper ablaufenden anaeroben Prozesse zu Cr(III)-Ionen zu gelangen.

Bei $pH > 6$ existieren die Cr(III)-Ionen als $Cr(OH)_3$ - bzw. CrO_2^- -Species, die weniger toxisch sind; zwischen $pH 1,5-4,0$ haben Cr(III)-Ionen eine 30- bis 300mal größere Adsorption als Cr(VI)-Species an Lockergesteinen im gleichen pH -Bereich.

Cr(VI)-Ionenspecies werden bei $pH > 8,5$ weder von kaolinitischem noch von montmorillonitischem Ton adsorbiert (Griffin 1976, 1977 a, b, 1978).

Aufgrund dieser Tatsachen liegen die Vorteile einer gemischten Schadstoffdeponie für Cr(VI)-Verbindungen auf der Hand.

Hinweise für die Möglichkeit der landeskulturell optimalen Ablagerung von Cr(VI)-Species enthaltenden Abprodukten geben die Versuche von Bartlett u. a. (1976 b). Danach erfolgt eine Reduktion von Cr(VI)- zu Cr(III)-Ionen mit Kuhmist („cow manure“) ($pH 2 \dots 3$), Kuhmist mit Bodenmischungen ($pH 2 \dots 3$) und mit bodenorganischen Stoffen ($pH 6 \dots 7$). Keine Reduktion erfolgt bei Abwesenheit von bodenorganischen Stoffen. Durch Fe(II)-Ionen, verschiedene Kohlearten, Torf, Schwefel, Pyrit, Humate und andere organische Abfälle, die auch in den anaeroben Zonen von Kommunalmülldeponien vorhanden sind, werden Cr(VI)-Ionen reduziert (Kato 1978). Eigene Untersuchungen zum Verhalten der Cr(VI)-Ionen mit verschiedenen Abprodukten (Braunkohlenfilterasche, Hausbrandasche, Material aus dem anaeroben Bereich einer Deponie zeigen die in den Tabellen 12, 13, 14 dargestellten Ergebnisse. Bei dem Vergleich der Ergebnisse kann festgestellt werden, daß im allgemeinen die Cr(VI)-Verbindungen bei einer gezielten Ablagerung in einer gemischten Schadstoffdeponie zu Cr(III)-Verbindungen reduziert werden können und daß mit steigender Acidität und höherer Konzentration beider Reaktanten (vgl. Tab. 12 mit Tab. 14) die Reduktionskapazität größer wird.

4. Theoretische Betrachtungen

In der geologischen und hydrogeologischen Literatur ist die Anwendung von pE/pH -Diagrammen zur Beschreibung des Zustandes von chemischen Gleichgewichtssystemen üblich (Tischendorf 1964, 1965; Rösler und Lange 1975).

Tabelle 12. Umsatz der CrO_4^{2-} -Ionen bei Zusatz von Wasser

Probe	zugegebene Abfallmenge (g)	pH	$\text{CrO}_3\text{-r}$ (%)	$\text{CrO}_3\text{-u}$ (g/kg)
BFA	10,0	12,9	69	2,58
	10,0	12,5	65	2,92
	5,0	12,3	84	2,67
	5,0	12,3	83	2,83
HBA	10,0	10,2	63	3,08
	10,0	10,1	62	3,16
	5,0	10,0	79	3,50
	5,0	10,2	80	3,33
AM	10,0	— *	70	2,50
	10,0	—	58	3,50

* pH-Wert unterlag im Untersuchungszeitraum großen Schwankungen

$\text{CrO}_3\text{-r}$: Restgehalt an CrO_3 im Filtrat

$\text{CrO}_3\text{-u}$: reduzierte CrO_3 -Menge

BFA: Braunkohlenfilterasche

HBA: Hausbrandasche

AM: Anaerobes Material (Deponie Kn)

Tabelle 13. Umsatz der CrO_4^{2-} -Ionen bei Zusatz von 1N H_2SO_4

Probe	zugegebene Abfallmenge (g)	pH	$\text{CrO}_3\text{-r}$ (%)	$\text{CrO}_3\text{-u}$ (g/kg)
BFA	2,0	2,8	28	60
	2,5	1,20	21	51
	3,0	1,35	16	48
	3,9	1,55	16	36
HBA	2,5	0,95	32,5	45
	3,0	1,2	27,0	41
	3,5	1,55	21,0	32
AM	3,5	0,8	10,8	42,9
	4,0	0,9	7,5	38,5
	4,5	0,9	2,2	36,2
	5,0	1,0	2,0	32,7
	5,5	1,0	n. n.	27,8
	6,0	1,1	n. n.	25,6

Legende: Siehe Tab. 12

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in den Abb. 9–15 für das System $\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}$ gezeigten Diagramme neu berechnet, wobei im Gegensatz zu den bisher publizierten Diagrammen (Garrels 1965; Theis und Hayes 1978; Bartlett 1976 b) alle geochemisch wesentlichen, löslichen Species berücksichtigt wurden.

Tabelle 14. Umsatz von CrO_4^{2-} -Ionen bei verschiedenen Säurezugaben

Probe	zugegebene Abfallmenge (g)	CrO_3 -Z (mg)	Säure-zusatz (ml)	pH	CrO_3 -r (mg)	CrO_3 -u (g/kg)
BFA	1,9	234	12 (a)	2,35	129	58
	4,3	113	15 (a)	3,8	18	22
	1,6	160	12 (b)	4,8	117	27
	1,5	140	12 (b)	5,0	105	23
	1,2	201	12 (c)	5,3	172	24
	2,1	203	5 (c)	7,1	132	34
	2,35	292	5 (a)	9,0	203	39
	2,3	149	5 (a)	9,0	75	32
	2,0	194	5 (b)	9,2	134	30
	3,6	213	5 (c)	10,4	110	29
HBA	3,0	250	5 (a)	1,9	142	36
	3,0	213	5 (a)	2,0	106	36
	2,0	186	5 (b)	4,0	140	23
	3,0	200	5 (b)	4,3	143	19
AM	2,1	172	10 (a)	1,27	42	62
	3,0	191	15 (a)	1,28	44	49
	3,4	123	15 (a)	1,76	2	36
	1,6	150	5 (a)	2,8	86	40
	2,4	112	5 (a)	3,8	36	31,7
	2,3	144	10 (b)	4,25	47	42
	2,4	203	12 (c)	4,90	127	32
	3,0	150	5 (c)	5,2	88	21
	5,0	139	5 (c)	5,3	81	11,6

a: 1N H_2SO_4 b: 1N Essigsäure c: Acetatpuffer

CrO_3 -Z: CrO_3 -Zugabe; siehe auch Legende der Tab. 12

Um die Verhältnisse nicht zu komplizieren, wurden lediglich Mehrkernkomplexe außer acht gelassen, ebenso die Tatsache, daß im sauren Bereich Konzentrations- und pH-abhängige Gleichgewichte existieren, die zu kondensierten Cr(VI) -Anionen bzw. zu Isopolysäuren führen. In Abb. 8 ist zum Beispiel die Konzentrationsabhängigkeit der $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Bildung dargestellt. Wie man sieht, gewinnt diese bei $C_{\text{Cr}} > 1,995 \cdot 10^{-2}$ beträchtlich an Gewicht.

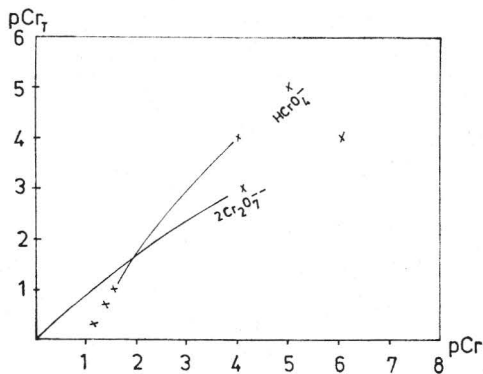


Abb. 8
Konzentrationsabhängigkeit
der $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Bildung

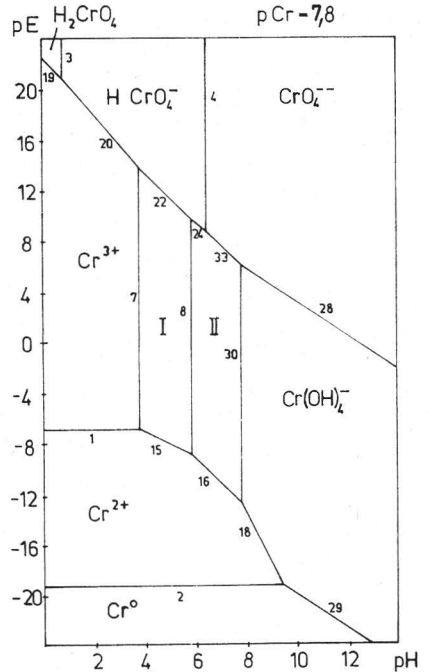
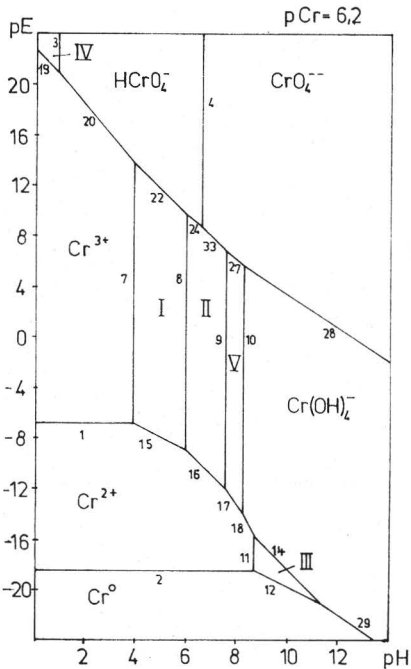
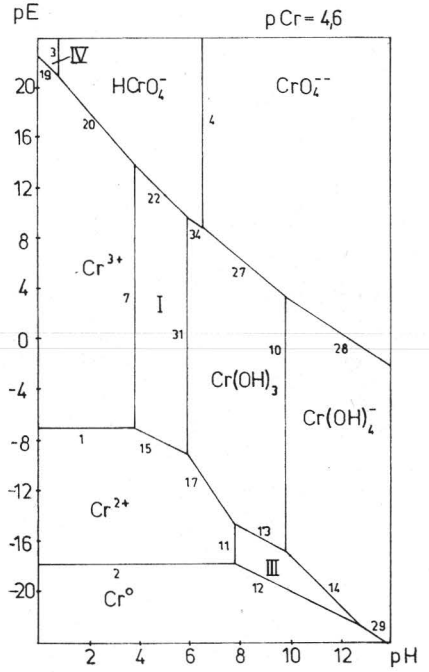
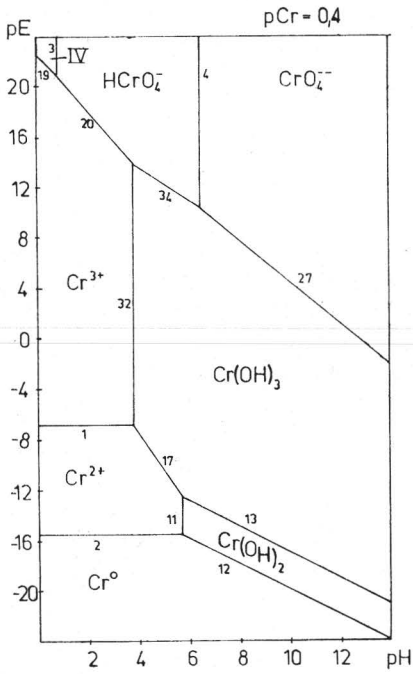


Abb. 9-12. E_h -pH-Diagramme des Cr/H₂O-Systems bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen

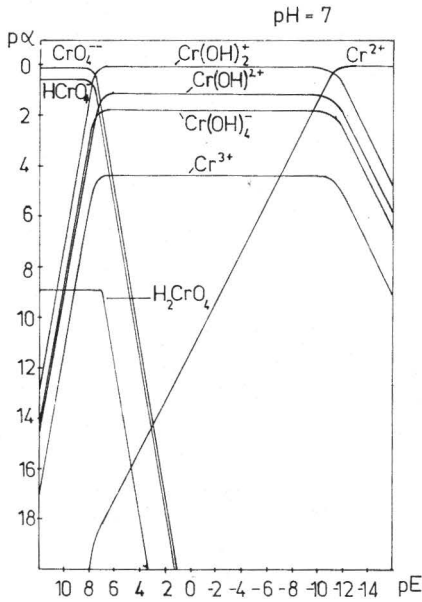


Abb. 13. Abhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte der Cr-Verbindungen von pE (bei $pH = 7$)

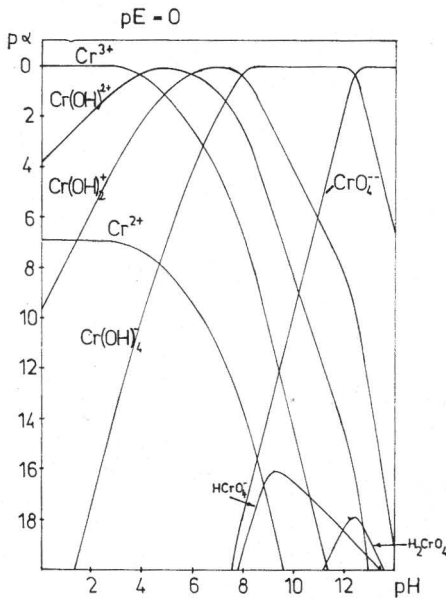


Abb. 14. Abhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte der Cr-Verbindungen vom pH (bei $pE = 0$)

Die Lage der pE -abhängigen Kurvenzüge wird dadurch jedoch nur unwesentlich beeinflusst, da sich zum Beispiel die Redoxpotentiale von $HCrO_4^-/Cr^{3+}$ und $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ nicht sehr unterscheiden.

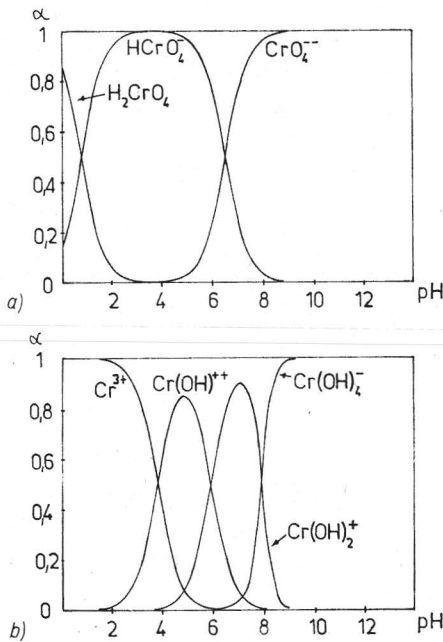


Abb. 15. Protolysegleichgewichte der Cr-Verbindungen

Die zur Konstruktion der Abb. 9–12 verwendeten Gleichungssysteme sind in der Tafel 3 aufgeführt.

pE/pH-Diagramme eignen sich gut zur Ableitung der für einen gewünschten Systemzustand erforderlichen Bedingungen bzw. zur Beurteilung des Zustandes in Abhängigkeit von gegebenen bzw. zu erzielenden Bedingungen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die angegebenen Konzentrationen keine Totkonzentrationen, sondern die Gleichgewichtskonzentrationen der betreffenden Species darstellen, das heißt die an den Phasengrenzlinien vorliegenden Konzentrationen.

Genauere Aussagen über die mengenmäßige Verteilung der einzelnen Species bei beliebiger Totkonzentration in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen lassen diese Diagramme daher nicht zu.

Für die Beantwortung solcher Fragestellungen sind andere Diagrammformen zweckmäßiger, die eine Auswertung der folgenden Gleichung (I) für die Totkonzentration aller löslichen Cr-Verbindungen darstellen.

$$(I) \quad C_T = C_{\text{Cr}^{2+}} + C_{\text{Cr}^{3+}} + C_{\text{Cr(OH)}_2^+} + C_{\text{Cr(OH)}_2^{2+}} + C_{\text{Cr(OH)}_4^-} \\ + C_{\text{H}_2\text{CrO}_4} + C_{\text{HCrO}_4^-} + C_{\text{CrO}_4^{2-}} ;$$

daraus folgen allgemein für die einzelnen Ionen:

$$(II) \quad C_T/C_i = 1/\alpha_i = C_1/C_i + C_2/C_i + \dots + C_n/C_i = \sum_{n=1}^n C_n/C_i$$

und

$$(III) \quad \alpha_i = 10^{\lg \alpha_i} = 10^{-p} \alpha_i.$$

Die speziellen Beträge für die Ausdrücke $\frac{C_n}{C_i}$ erhält man durch Umformung der in Tafel 1 tabellierten Gleichungssysteme für die betreffenden Gleichgewichte.

Gleichung (III) führt damit zu 8 Gleichungssystemen, die in Tafel 2 angeführt sind. Für eine zweidimensionale Darstellung dieser Gleichung muß man entweder pE oder pH konstant halten. In den Diagrammen (Abb. 13 und 14) wurde dies für die Fälle $pE = 0$ bzw. $pH = 7$ durchgeführt.

Man kommt damit zu Konzentrationsprofilen, die gewissermaßen Querschnitte durch pE/pH -Diagramme darstellen, wenn man diese längs einer beliebig gewählten Abszissen- oder Ordinatenparallele durchwandert. Selbstverständlich ließe sich Gleichung (III) auch zur Darstellung der Konzentrationsverteilung längs einer Diagonale im pE/pH -Diagramm heranziehen. Der mathematische Aufwand für eine derartige Behandlungsweise ist zwar beträchtlich, aber bei gleichzeitigem Vorliegen von pH - und Redoxgleichgewichten unumgänglich.

Zum Vergleich sind in den Abb. 15 a und 15 b die Protolyse- bzw. Hydrolysegleichgewichte von $Cr(VI)$ - bzw. $Cr(III)$ -Ionen in der aus der analytischen Chemie bekannten Weise gezeigt, das heißt ohne Berücksichtigung von Redoxgleichgewichten. Es handelt sich also hier um Darstellungen der Funktionen

$$p^{\alpha}_i = \lg \left(C_{H_2CrO_4}/C_i + C_{HCrO_4^-}/C_i + C_{CrO_4^{2-}}/C_i \right)$$

bzw.

$$p^{\alpha}_i = \lg \left(C_{Cr^{3+}}/C_i + C_{Cr(OH)^{2+}}/C_i + C_{Cr(OH)_2^+}/C_i + C_{Cr(OH)_4^-}/C_i \right).$$

Es sei noch bemerkt, daß im Rahmen dieser Arbeit auf den physikalischen Unterschied zwischen Konzentrationen und Aktivitäten keine Rücksicht genommen wurde.

5. Schlußfolgerungen

Nach Griffin u. a. (1978) wird die Adsorptionsfähigkeit der $Cr(VI)$ -Verbindungen durch die Lage der Protolysegleichgewichte der Cr -Verbindungen beeinflusst. Danach nimmt die Adsorption an Ionen für die $Cr(VI)$ -Ionen in folgender Reihe ab:



Die Protolyse- bzw. Hydrolysegleichgewichte zeigen, daß bei $pH > 7$ die CrO_4^{2-} -Ionen dominieren (Abb. 15 a). $Cr(VI)$ -Verbindungen wandern sogar durch Lockergesteine wie Ton, Lehm und Geschiebemergel und durchdringen somit bei konventionell ausgewiesenen Schadstoffdeponien („reine“ Schadstoffdeponie) die Deponiesohle. Daraus resultiert auch die in den Abb. 4 bis 6 erkennbare Zusammenhanglosigkeit zwischen k -Wert des Deponieuntergrundes und Kontaminationsintensität.

Ursache dafür ist der bei solchen Lockergesteinen meist auftretende $pH > 7$.

Die von uns untersuchten mit $Cr(VI)$ -Verbindungen verunreinigten Deponiestandorte und die in der Literatur beschriebenen Beispiele von Grundwasser- und Lockergesteinsverunreinigungen durch CrO_4^{2-} -Ionen zeigen eine Langzeitstabilität für CrO_4^{2-} -Ionen.

Erklärungen für diese Erscheinung ist die Verringerung des Redoxpotentials mit größer werdendem pH und die Abnahme des Redoxpotentials in folgender Reihe



Die pH -Werte der Lockergesteine sind im allgemeinen > 7 .

Da die Theorie der gemischten Schadstoffdeponie davon ausgeht, Schadstoffe in Nichtschadstoffe und leichtlösliche Verbindungen in schwerlösliche zu überführen, kommt dem Verhalten von $Cr(III)$ -Verbindungen Bedeutung zu.

$Cr(OH)_3$ ist mit einem Löslichkeitsprodukt von $pK_L = 31$ als sehr schwer löslich zu bezeichnen. Erst bei Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes bzw. wie die pE/pH -Diagramme zeigen, wenn die Gleichgewichtskonzentration für Cr $pCr \geq 6,6$ ist, verschwindet $Cr(OH)_3$ aus dem Gleichgewichtssystem. Das heißt, die $Cr(III)$ -Verbin-

dungen wandern in den Untergrund, falls sie nicht adsorbiert werden. Doch durch das große Adsorptionsvermögen an Lockergesteinen können die Cr(III)-Ionen im Deponiekörper oder von den anstehenden Lockergesteinsmaterialien im Deponieuntergrund adsorbiert werden. Deshalb sind Cr(VI)-Verbindungen so abzulagern, daß diese zu Cr(III)-Verbindungen reduziert werden.

Wenn sich keine technischen Entgiftungen für die Cr(VI)-Species anbieten bzw. nicht möglich sind und eine Ablagerung unumgänglich ist, sollten daher solche Abprodukte nur auf einer gemischten Schadstoffdeponie durch gezielte Ablagerung beseitigt werden.

Es ist dabei folgendermaßen zu verfahren:

1. Es sind Deponien auszuwählen, die den Prinzipien einer gemischten Schadstoffdeponie (Tauchnitz u. a. 1979) entsprechen.
2. Vor Ablagerung ist die Reduktionskapazität des anstehenden Deponiematerials bezüglich der Cr(VI)-Species zu bestimmen (siehe Punkt 3).
Die Reduktionskapazität ist nicht zu überschreiten, sondern sollte maximal bis 90 % ausgelastet werden.
3. Zur Erhöhung der Reduktionskapazität des anstehenden Deponiematerials kann dieses vor der Verkipfung mit geeigneten anderen Abprodukten angesäuert werden.
4. Das Abprodukt ist ähnlich dem „land farming“-Verfahren (Huddleston u. a. 1976) flächenmäßig auf der Deponieoberfläche auszubringen.
5. Angestrebt werden sollte, daß auf die nach Punkt 4 behandelten Flächen stark organisch belastete Materialien (Sickerwasser der Deponie [Pohland 1975; Tauchnitz u. a. in Vorbereitung], Gülle, Abwasserschlamm, Sulfidlauge oder Fäkalien), Eisen(II)-enthaltende Laugen und Kohleabfälle, Reste der Nahrungsmittelproduktion, Kompost, Lignitabfälle etc. aufgebracht werden. Dabei sollte die Menge des zugesetzten Materials nicht zu unzulässigen Auswaschungen führen.

6. Experimenteller Teil

6.1. Cr-Bestimmung mit der Flammenatomabsorption (Tab. 2)

100 bzw. 200 mg der feinpulverisierten und bei 120 °C getrockneten Bodenproben wurden eingewogen und in 10 ml konzentrierter HNO₃ unter Erwärmen gelöst. Als unlöslicher Rückstand blieben sehr geringe Mengen silikatisches Material, das hinsichtlich des Cr-Gehaltes vernachlässigbar war.

Die Aufschlußlösung wurde in einem 100-ml-Meßkolben überführt und diente als Ausgangslösung für die Messungen.

Die Cr-Messung erfolgte in einer schwach leuchtenden Azetylen-Luft-Flamme bei 357,9 nm. Die Eichkurve wurde im Bereich von 0,5–30 µg/ml aufgenommen. Zur Beseitigung von Interferenzen erfolgte ein Zusatz von 2 % NH₄Cl zur Proben- bzw. Eichlösung (Welz 1975).

Generell wurden alle Proben doppelt bearbeitet (Aufschluß und Messung). Die relative Standardabweichung $V = 2,8\%$ und wurde nach Kaiser et al. (1956) berechnet.

Als Flammenatomabsorptionsspektrometer wurde ein AAS-1 des VEB Carl Zeiss JENA verwendet.

6.2. CrO₃-Bestimmung (Tab. 2, 3, 4, 5)

6.2.1. CrO₃-reiche Proben

6.2.1.1. Wasserlösliches CrO_3

100 bis 500 mg Bodenproben wurden mit 25 ml H_2O versetzt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt.

Nach Abkühlung wurde filtriert, das Filtrat mit 5 ml 4 M NaOH versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. Je nach Farbigkeit der vorliegenden Lösung wurde ein aliquoter Teil direkt oder nach entsprechender Verdünnung bei Einhaltung der Alkalität polarographiert (siehe 6.2.3.).

6.2.1.2. Säurelösliches CrO_3

100 bis 500 mg Bodenproben wurden mit 10 ml 2 M H_2SO_4 versetzt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde verdünnt und filtriert und auf 50 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung wurden mit 6 ml 4 M NaOH versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil davon wurde polarographiert (siehe 6.2.3.).

6.2.2. CrO_3 -ärmere Proben

5 bis 10 g der getrockneten und gesiebten Proben wurden genau gewägt, mit 25 ml H_2O angerührt, kurz zum Sieden erhitzt und filtriert. 10 ml des Filtrats wurden in der polarographischen Zelle mit 1 ml 4 M NaOH versetzt und zwischen -0,6 und -1,2 V (SCE) polarographiert.

6.2.3. Polarographische Bestimmung des CrO_4^{--}

Es wurden Versuche zur CrO_4^{--} -Bestimmung in schwachsaurer, neutraler, carbonat- und NaOH-alkalischer Lösung durchgeführt. Am geeignetsten erwies sich eine relativ stark alkalische Lösung $> 0,4$ M NaOH als Leitelektrolyt. Das Halbstufenpotential der CrO_4 -Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode liegt dann bei etwa -0,85 V (SCE). Die Konzentrationsbestimmung erfolgt aus einer unter gleichen Bedingungen erhaltenen Kalibriergeraden.

6.3. Reaktion von CrO_4^{2-} -Ionen mit ausgewählten Materialien (Tab. 12, 13, 14)

6.3.1. Versuchsreihe 1: Reaktion ohne Säurezusatz (Tab. 12)

25 ml 0,1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und 25 ml H_2O wurden mit den in Tabelle 13 angegebenen Mengen Braunkohlenfilterasche, Hausbrandasche und anaeroben Material einer Deponie (Tauchnitz u. a. in Vorbereitung) verrührt, mehrfach durchgeschüttelt und 24 h stehengelassen. Dann wurde filtriert, der Rückstand mit H_2O gewaschen und im Filtrat der CrO_3 -Restgehalt bestimmt.

6.3.2. Versuchsreihe 2: Reaktion mit Säurezusatz (Tab. 13)

Die in Tabelle 13 angegebenen Mengen von Abfällen wurden mit jeweils 25 ml 0,1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und 25 ml 1 N H_2SO_4 versetzt. Nach mehrfachem Durchschütteln wurde die Mischung 16 h stehengelassen, dann filtriert, der pH-Wert gemessen und der Rückstand ausgewaschen. Im Filtrat wurde der Restgehalt von CrO_3 bestimmt.

6.3.3. Versuchsreihe 3: Reaktion mit verschiedenem Säurezusatz (Tab. 14)

Zu genauen Einwaagen von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurden bestimmte Einwaagen der Proben zugefügt und mit definierten Mengen verschiedener Säuren versetzt und gerührt. Die Gemische wurden nach mehrfachem Durchrühren 8 h stehengelassen und wie unter 6.3.4. beschrieben weiterbehandelt.

6.3.4. CrO₃-Bestimmung

Für die Kontrolle von Deponien etc. ist eine einfache und schnell durchzuführende Analytik unerlässlich. Wir führten zu diesem Zweck umfangreiche grundlegende Untersuchungen zum polarographischen Verhalten des CrO₄²⁻ durch (Schöne u. a., im Druck).

Von Bedeutung für die Wahl des analytischen Verfahrens ist der pH-Wert. Er wurde in der überstehenden Lösung unserer Versuchsreihen mit einer Einstabglasmeßkette und dem pH-Meßgerät MV 88 des VEB Präcitronic Dresden gemessen.

In Lösungen mit pH < 4 muß beachtet werden, daß neben verbleibendem CrO₄²⁻, auch Cr(III) und Fe(III) sich in der Lösung befinden.

Bei pH > 4 tritt Fe(III) und Cr(III) nicht in der Lösung auf. Erst im stark alkalischen Medium (NaOH-alkalisch) löst sich Cr(III) wieder auf und stört die Cr(VI)-Bestimmung (Schöne u. a., im Druck).

In den überstehenden Lösungen unserer Versuchsreihen wurde das Restchromat jodometrisch bestimmt, wenn seine Konzentration noch beträchtlich und kein Fe(III) vorhanden war, also in schwachsaure Lösung. Bei Anwesenheit von Fe(III) und Cr(III) wurde die Bestimmung polarographisch durchgeführt. Als vorteilhaft erwies sich dabei, die Bestimmung in NH₃/NH₄Cl-Puffer vorzunehmen.

6.3.4.1. Polarographische Bestimmung des Chromats

Je nach vorliegender Konzentration werden 0,1 bis 1,00 ml der überstehenden Lösung mit Pufferlösung (2 M NH₃/0,4 M NH₄Cl) auf genau 10,00 ml aufgefüllt, in der polarographischen Zelle mit Reinststickstoff entlüftet und dann zwischen 0 und -0,5 V (SCE) an der Quecksilbertropfenelektrode polarographiert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt aus einer Kalibriergeraden, die unter gleichen Bedingungen mit Standardkonzentrationen an Chromat aufgenommen wurde. Die Standardabweichung des Verfahrens beträgt 10 % für 0,1 µg · l⁻¹ Chromat und 2,5 % für 15 µg · l⁻¹ an Chromat bei 6 Messungen, liegt also wesentlich günstiger als die Probleme der Probenahme es zulassen, so daß die Fehlerhaftigkeit der Werte keinesfalls analytisch bedingt ist.

6.4. Bestimmung der Konzentration ausgewählter Metallionen

Die Ermittlung der Konzentration ausgewählter Schwermetallionen erfolgte mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse, wie durch Bothe (1976) beschrieben.

6.5. Bestimmung von Na⁺- und K⁺-Ionen (Tab. 1)

Aus einem salzsauren Aufschluß (HCl_{pA}-konzentriert) wurden die Na⁺- und K⁺-Ionen flammenphotometrisch bestimmt.

6.6. Agrochemische Parameter (Tab. 8, 9 und 10)

Die agrochemischen Parameter wurden von der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Institut für Pflanzenernährung Jena, Bereich Agrochemische Untersuchung und Beratung, bestimmt. Die Methoden wurden von Tauchnitz u. a. (1980 b) in einer früheren Arbeit angegeben.

6.7. Bestimmung der Karbonatkonzentration im Boden (Tab. 1)

Die Bestimmung des Gehaltes an CO₃²⁻-Ionen in dem Deponiematerial erfolgte durch Verdrängung mit HCl und anschließender Adsorption des entwickelten CO₂ in einer Apparatur nach Orsat.

6.8. Keimzahlbestimmung (Tab. 11)

Die Keimzahlen wurden nach den Ausgewählten Bodenhygienischen Untersuchungsmethoden bestimmt (Autorenkollektiv 1976).

6.9. Bestimmung der Pflanzen

Die höheren Pflanzen wurden nach Rothmaler (1976) und die niederen nach Gams (1949) bestimmt. In der Tab. 6 wurden die Bedeckungsgrade nach Braun-Blanquet (1964) angegeben.

6.10. Konstruktion der pE/pH -Diagramme

Die für die Konstruktion der pE/pH -Diagramme (Abb. 9–15) notwendigen Parameter (E_0 - und K -Werte) wurden den Arbeiten von Ringbohm (1963), Garrels (1965), Theis (1978), Latimer (1952), Latimer, Hildebrand (1954) entnommen. Gleiches gilt für die ΔG - bzw. ΔF -Werte, die für die Berechnung nicht auffindbarer E_0 -Werte verwendet wurden. Die Gleichungen der Tafeln 1–3 sind bei den Autoren erfragbar.

Schrifttum

- Autorenkollektiv: Referenzlaboratorium für Bodenhygiene, Bezirks-Hygieneinspektion und -institut Potsdam. Ausgewählte Bodenhygienische Untersuchungsmethoden. Berlin 1976.
- Bartlett, R. J., und J. M. Kimble: Behavior of Chromium in Soils: I Trivalent forms. *J. Environ. Qual.* 5 (1976 a) 379–383.
- Bartlett, R. J., und J. M. Kimble: Behavior of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms. *J. Environ. Qual.* 5 (1976 b) 383–386.
- Beyer, W.: Zur Analyse der Grundwasserfließbewegung. *Wiss. Z. TU Dresden* 16 (1967) 1043–1048.
- Bothe, K.-H.: Einsatzmöglichkeiten der Röntgenfluoreszenzanalyse im Rahmen des Umweltschutzes. *Technik und Umweltschutz* 15 (1976) 208–232.
- Braun-Blanquet, J.: Pflanzensoziologie. Wien – New York 1964.
- Campbell, H. J., jr., und N. C. Scrivner: Evaluation of chromium removal from a gighly variable waste water stream. *Proc. Ind. Waste Conf.* 1977 (Pub. 1978) 32, 102–115.
- El-Bassam, N., P. Poelstra und M. J. Frissel: Chromium and Mercury in a soil after 80 years of treatment with urban sewage water. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 3 (1975) 309–316.
- Folachier, A., M.-C. Carré et B. Vulliermet: Toxicité et biodegradabilité des effluents de tannerie. *Technicuir* 12 (1978) 27–35.
- Gams, H.: Kleine Kryptogamenflora von Mitteleuropa. Bd. 1: Die Moos- und Farnpflanzen (Archegonisten). 2. Aufl. Jena 1949.
- Garrels, R. M., und C. L. Christ: *Solutions, minerals and equilibria*. New York 1965.
- Griffin, R. A., R. R. Frost und N. F. Shimp: Effect of pH on Removal of Heavy Metals from Leachates by Clay Minerals. In: *Residual Management by Land Disposal. Proc. Hazardous Waste Research Symp.*, U. S. Environmental Protection Agency. EPA – 600/9 – 76 – 015, 259–268, 1976.
- Griffin, R. A., R. R. Frost, A. K. Au, G. D. Robinson und N. F. Shimp: Attenuation of Pollutants in Municipal Landfill Leachate by Clay Minerals. Part 2. Heavy – Metal Adsorption. *Environmental Geology Notes (Illinois State Geological Survey)* 79 (1977 a) 1–47.
- Griffin, R. A., A. K. Au und R. R. Frost: Effect of pH on Chromium form Landfill-Leachate by Clay Minerals. *J. Environ. Sci. Health: A* 12 (8) (1977 b) 431–449.
- Griffin, R. A., und N. F. Shimp: Attenuation of Pollutants in Municipal Landfill Leachate by Clay Minerals. EPA – 600/2 – 78 – 157. Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development. U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio.

- Halderson, J. L., und J. R. Peterson: Environmental Monitoring et Agricultural Sites for Sludge Utilization. Amer. Soc. Agricultural Eng. 1976, 1-11.
- Hattori, M., und K. Yaku: Treatment of the sludge containing chromium and calcium by heating with silica. Environmental Science & Technology 12 (1978) 1431-1434.
- Huddleston, R. L., und L. W. Cresswell: The Disposal of Oily Wastes by Land Farming. Presented to the Management of Petroleum Refinery Wastewaters Forum in Tulsa, Oklahoma, 26.-29. Jan. 1976.
- Kaiser, H., und H. Specker: Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. Z. Anal. Chem. 149 (1956) 47-58.
- Kato, C.: Improvement of Cr(VI) Contamination Place by Clays. J. Clay Sci. Soc. Jap. 18 (1978) 75-85.
- Kick, H.: Die Wirkung von chromhaltigen Gerbereischlämmen auf das Wachstum und Chromaufnahme bei verschiedenen Nutzpflanzen. Landwirt. Forsch. 30 (1977) 160-173.
- Latimer, W. L.: Oxidation Potentials. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1952.
- Latimer, W. M., und J. H. Hildebrand: Reference Book of Inorganic Chemistry. 4rd Ed. New York 1954.
- Ludewig, R., und K. H. Lohs: Akute Vergiftungen, 5. durchgesehene Aufl. Jena 1975.
- Mahrla, W., J. Tauchnitz und H. Hennig: Die Untersuchung von Deponiestandorten unter Berücksichtigung der Wechselwirkung von Auslaugungen in Deponiekörpern im bzw. mit dem Deponieuntergrund. Hercynia N. F., Leipzig 17 (1980) 462-477.
- Mavinic, D. S., und V. C. Uloth: Fate of Heavy Metals in Bio-Treatment of Leachate. Proc. ASCE Natl. Conf. on Environmental Eng., Kansas City, Missouri, 10. - 17. 7. 1978, 391-396.
- Pohland, F. G.: Sanitary Landfill Stabilization with Leachate Recycle and Residual Treatment. EPA - 600/2 - 75 - 043. U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio.
- Remy, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bd. II, 11. Aufl. Leipzig 1965.
- Ringbom, A.: Complexation in Analytical Chemistry. New York 1963.
- Rösler, H. J., und H. Lange: Geochemische Tabellen. Leipzig 1975.
- Rothmaler, W.: Exkursionsflora, Kritischer Band. Berlin 1976.
- Sanks, R. L., und E. F. Gloyna: Clay Beds for Storing Solid Industrial Wastes - A Survey. Proc. Ind. Waste Conf. 1977 (Pub. 1978) 32, 116-26.
- Schöne K., u. a.: Polarographische Bestimmung von CrO_4^{--} -Ionen in verschiedenen Bodenmaterialien. Mikrochim. Acta, im Druck.
- Streng, D. R.: The Effects of the Disposal of Industrial Waste within a Sanitary Landfill Environment. In: Residual Management by Land Disposal. Proc. Hazardous Waste Res. Symp., U. S. Environmental Protection Agency. U. S. EPA - 600/9 - 76 - 015, 1976, 51-70.
- Tauchnitz, J., H. Böhm, W. Mahrla, K. Riedel, W. Schiller, R. Schnabel, H. Scholz und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 2. Mitteilung: Abgrenzung reiner Schadstoffdeponien von gemischten Schadstoffdeponien. Hercynia N. F., Leipzig 16 (1979) 81-93.
- Tauchnitz, J., R. Schnabel, W. Mahrla, K. Riedel und H. Scholz: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 1. Mitteilung: Untersuchung über die Kultivierungsmöglichkeit von Deponien industrieller Abprodukte. Hercynia N. F., Leipzig 15 (1978) 422-436.
- Tauchnitz, J., R. Schnabel, V. Kunze, D. Bense und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 8. Mitteilung: Beitrag zur Ablagerung von Abprodukten aus dem Bereich der Farbindustrie. Hercynia N. F., Leipzig 17 (1980 a) 303-316.
- Tauchnitz, J., R. Schnabel, K. Riedel, W. Mahrla, W. Pietsch und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 7. Mitteilung: Beitrag zur Kultivierung einer Gießereialsanddeponie. Hercynia N. F., Leipzig 17 (1980) 178-212.

- Tauchnitz, J., R. Schnabel, W. Mahrla, H. Müller, K. Schöne, R. Mahrwald und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 22. Mitteilung: Beschreibung einer Deponie mit potentiell anaeroben Standortbedingungen. In Vorbereitung.
- TGL 11 456 Baugrunduntersuchungen, Bohr- und Schürfarbeiten – Probenahme, DDR-Standard Ausg. 1963, verbindlich ab 1. 10. 1963.
- Theis, Th. L., und Th. D. Hayes: Chemistry of Heavy Metals in Anaerobic Digestion. In: Chemistry of Waste water Technology, Ann Arbor, Mich. 1978.
- Tischendorf, G., und H. Ungethüm: Zur Anwendung der Eh-pH-Beziehungen in der geologischen Praxis. Z. f. angew. Geologie 11 (1965) 57–65.
- Tischendorf, G., und H. Ungethüm: Über die Bedeutung des Reduktions-Oxydations-Potentials (Eh) und der Wasserstoffionenkonzentration (pH) für Geochemie und Lagerstättenkunde. Geologie 13 (1964) 125–158.
- Toru, I., et al.: Treatment chromium-containing wastes. Japan. Kokai 77, 150, 784 (Cl. B 01J1/00) 14. Dec. 1977, Appl. 76. Cit. in: CA 89 (1977) 48507 k.
- United States Environmental Protection Agency: Alternatives for Hazardous Waste Management in the Inorganic Chemicals Industry. U. S. EPA 1977, No. 68 – 01 – 4190, Washington.
- Welz, B.: Atom-Absorptions-Spektroskopie. Weinheim 1975.
- Wiles, C. C., und H. R. Lubowitz: A Polymeric Cementing and Encapsulating Process for Managing Hazardous Waste. In: Residual Management by Land Disposal. Proc. Hazardous Waste Res, Symp. U. S. Environmental Protection Agency. EPA – 600/9 – 76 – 015, 139–150.
- Yoshinai, H.: Treatment of wastes containing hexavalent chromium. Japan. Kokai 77, 152, 651 (Cl. C O 2 C 3 / 00) 19. Dec. 1977, Appl. 76. Cit. in: C. A. 89 (1977) 79 793 e.
- Ziglio, G., G. Del Corno und A. Giovanardi: Comportamento del Cromato Immesso in Colonne di Terreno in Diverse Condizioni Sperimentali: Nota prima. L' Igiene moderna LXXI 1978 a) 117–141.
- Ziglio, G., G. Del Corno und A. Giovanardi: Comportamento del Cromato Immesso in Colonne di Terreno in Differenti Condizioni Sperimentali: Nota seconda. L' Igiene moderna LXXI (1978 b) 731–748.

Dr. rer. nat. J. Tauchnitz
 Dipl.-Chem. E. Goldberg
 Dipl.-Chem. R. Schnabel
 Dipl.-Chem. V. Kunze
 Dipl.-Chem. R. Zierath
 Dr. rer. nat. K. Schöne
 Dr. sc. nat. W. Pietsch
 Dipl.-Biol. K. Riedel
 Prof. Dr. sc. H. Hennig
 Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie
 DDR - 7010 Leipzig
 Liebigstraße 18

Prof. Dr. sc. G. Olszak
 Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Physik,
 Wissenschaftsbereich Geophysik
 DDR - 7010 Leipzig
 Talstraße

Dipl.-Geol. W. Mahrla
 Rat des Bezirkes Leipzig, Abteilung Geologie
 DDR - 7010 Leipzig
 Querstraße 26