

Eluate von belastetem Kugelfangmaterial

Verwitternde Projektile in Schiessanlagen belasten den Boden und gefährden das Grundwasser mit Metallen. Die komplexen Prozesse der Lösung der Metalle im natürlichen Boden können mit Laborversuchen nur ungenügend vorausgesagt werden. Die Bodenzusammensetzung, die Gesamtmetallkonzentration, das Wasser-zu-Feststoffverhältnis und die Kontaktzeit der Probe mit dem Wasser beeinflussen entscheidend das Ergebnis der Labortests. Die durchgeführten Versuchsserien ergaben, dass der wasserlösliche Anteil von Antimon, Blei und Kupfer mit Eluattests nur schlecht bestimmt werden kann. Zudem bestätigte sich, dass Antimon von den drei untersuchten Metallen das mobilste ist und nur ein geringer Anteil der Gesamtbleimasse in Wasser löslich ist.

VON MARLÈNE ZBINDEN, ROLF KEISER,
JEAN-MARC STOLL

In der Schweiz gelangen jährlich schätzungsweise 400 bis 500 Tonnen Blei und 10 bis 25 Tonnen Antimon in den Boden von Schiessanlagen [1, 2]. Die Projektile korrodieren im Boden, wobei Blei, Antimon und Kupfer im Bodenwasser löslich werden. Der wesentliche Teil der gelösten Metalle wird im Bodenkörper durch Adsorption und Fällung zurückgehalten. Der restliche Teil gelangt letztlich mit dem Sickerwasser ins Grundwasser.

Über die Transportprozesse von Blei und Antimon im Boden gibt es erst einige Untersuchungen [z.B. 3, 4, 5, 6]. Es wird davon ausgegangen, dass die in den obersten Bodenschichten gelösten Metalle in tieferen Schichten zum Teil wieder adsorbiert werden [7]. Eisen- und Manganoxide spielen hierbei eine wichtige Rolle. Erst wenn die Sorptionskapazität erreicht ist, kommt es zum Durchbruch ins Grundwasser. Präferenzielle Fliesswege senken die Zeitdauer bis zum Durchbruch.

Marlène Zbinden

Dipl. Umwelt-Natw., Mitarbeiterin am Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (Umtec) der HSR Hochschule für Technik in Rapperswil.

Rolf Keiser

Dipl. Erdw., Kompetenzzentrum Boden, Armassuisse Immobilien.

Jean-Marc Stoll

Prof. Dr. sc. nat., Dozent für Chemie, Fachstellenleiter am Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (Umtec) der HSR Hochschule für Technik in Rapperswil.

In Laborversuchen wurde bisher gezeigt, dass die Löslichkeit von Antimon im Boden hauptsächlich durch die Löslichkeit von Calciumantimonat begrenzt ist und dass 50 bis über 75% des Antimons gebunden an Eisen(hydr)oxiden vorliegen [8, 9].

In der Schweiz sind in der Altlasten-Verordnung (AltIV) und in der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) Labortests zur Beurteilung der Grundwassergefährdung durch belastete Böden beschrieben. In natürlichen Böden bestimmen sehr komplexe Prozesse das Gefährdungspotenzial für das Grundwasser. Diese Prozesse können mit Laborversuchen nur ungenügend nachgebildet und die Gefährdung schlecht vorhergesagt werden. Bisher durchgeführte Vergleiche ergaben, dass die Ergebnisse von Tests gemäss AltIV mit denjenigen gemäss TVA korrelierten [10]. Zu klären, wie stark die Ergebnisse der Labortests von den Versuchsparametern abhängen, war die Fragestellung der hier vorliegenden Studie.

Vorgehen

Bei den Labortests sind das Wasser-zu-Feststoff-Verhältnis (W/F-Verhältnis), die Konzentration der untersuchten Stoffe im Feststoff, die Elutionsdauer und die Bodenzusammensetzung inklusive des pH-Wertes und des Redoxpotenzials von besonderer Bedeutung.

Der Einfluss der Elutionsdauer wurde in einer Zeitreihe (4–8–24–48–72–336 h) bestimmt. Die Versuche wurden in zwei W/F-Verhältnissen (10 und 100) und mit zwei Belastungen im Feststoff (Standort S1 ca. 300 und S2 ca. 30 mg/kg Antimon) durchgeführt.

Zusätzlich zum Standard 24-h-Eluat-test gemäss TVA wurden Proben dreimal aufeinanderfolgend mit frischem Wasser eluiert.

Die Proben für die Eluatversuche stammten aus der Schiessanlage Emmen Hüslenmoos. An zwei Standorten, S1 und S2, wurden fünf Teilproben von je ca. 1 kg bis in eine Tiefe von 20 cm ausgestochen. Im Labor wurden die Proben bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Fraktion < 8 mm wurde mit dem Backenbrecher auf < 2 mm gebrochen und für die Eluat-tests in Teilproben geteilt.

Ergebnisse

Antimon Sb Die Antimonkonzentration zeigte eine starke Abhängigkeit von der Schütteldauer (Abbildung 1). In den ersten 72 h Schütteldauer wurde Antimon zuerst gelöst und danach wieder immobilisiert. Dieser Verlauf der Antimonkonzentration im Eluat in Abhängigkeit der Schütteldauer wurde bei beiden Bodenproben (Standort S1 und S2) trotz sehr unterschiedlicher Gesamtmetallbelastung festgestellt.

Bei der Wiederholung des 24-h-Eluats mit derselben Probe, aber frischem Wasser nahmen die Antimonkonzentrationen im Eluat mit jeder Wiederholung ab (Abbildung 2). Die Antimonkonzentration beim zweiten Eluieren desselben Materials betrug noch rund 40 bis 70% der ersten Elution.

Antimon war von den drei untersuchten Metallen am mobilsten. In der Summe lösten sich 1,7 bis 6,3% des gesamten Antimons aus dem Kugelfangmaterial (Tabelle 1).

Blei Pb Die Bleikonzentration zeigte keine signifikante Abhängigkeit

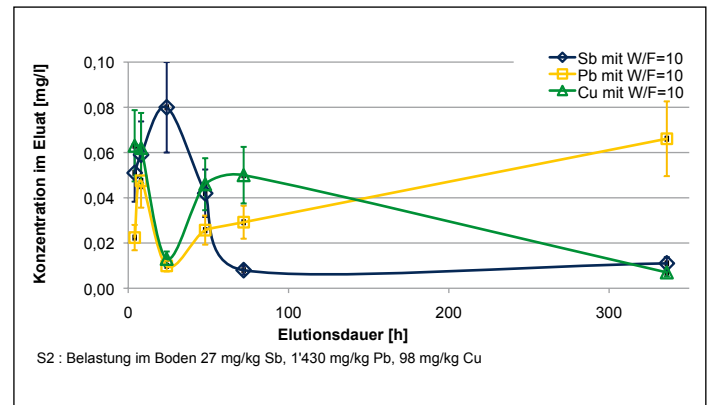
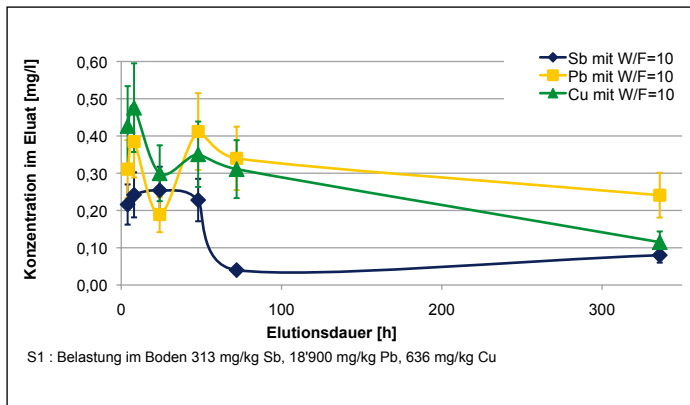


Abbildung 1: Konzentrationen im Eluat nach unterschiedlicher Schütteldauer, links für Standort S1 und rechts für S2. Die Punkte wurden zur besseren Lesbarkeit mit Linien verbunden. Die Fehlerbalken entsprechen der Genauigkeit der Analysen.

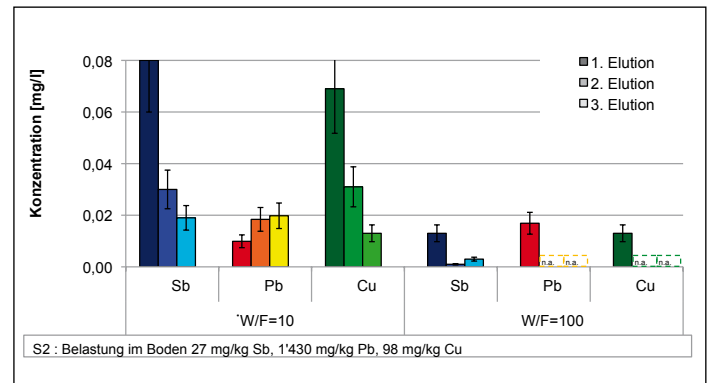
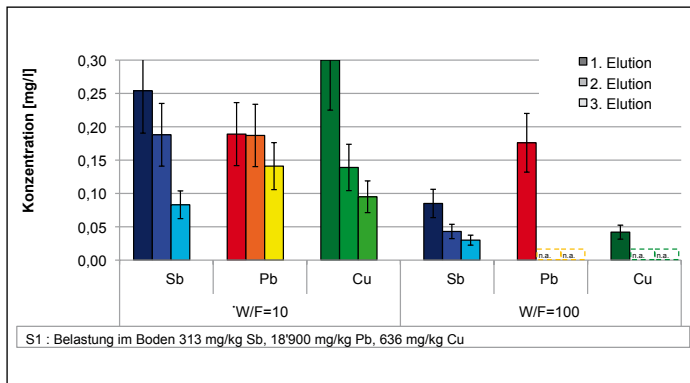


Abbildung 2: Konzentration im Eluat bei mehrmaliger Elution desselben Bodenmaterials. Die Fehlerbalken entsprechen der Genauigkeit der Analysen.

von der Schütteldauer (Abbildung 1). Die Bleikonzentration betrug in den Eluaten des stärker belasteten Standorts S1 durchschnittlich 0,3 mg/l und des weniger stark belasteten Standorts S2 durchschnittlich 0,03 mg/l. Um diesen Mittelwert wiesen die Eluate jedoch starke Schwankungen von bis zu 100% auf.

Die Bleikonzentration im Eluat blieb bei den Wiederholungen konstant (Abbildung 2).

Blei war von den drei untersuchten Metallen am wenigsten mobil (Tabelle 1). In der Summe löste sich 0,03 bis 0,19% des gesamten Bleis aus der Probe.

Kupfer Cu Die Kupferkonzentration nahm im Eluat mit zunehmender Schütteldauer ab (Abbildung 1). Die Immobilisierung des Kupfers im Verlauf der Zeit war beim stärker belasteten Standort S1 deutlicher als beim weniger stark belasteten Standort S2. Die Kupferkonzentration im Eluat von S2 wies grosse Schwankungen auf.

Die Kupferkonzentrationen zeigten bei der Wiederholung des 24-h-Eluats mit derselben Probe, aber frischem Wasser ein ähnliches Bild wie die Antimonkonzentrationen (Abbildung 2). Die Kupferkonzentration beim zweiten Eluieren desselben Materials betrug noch 40 bis 50% der ersten Elution.

In der Summe lösten sich 0,8 bis 2,4% des gesamten Kupfers aus dem Kugelfangmaterial (Tabelle 1).

Interpretation

Für die Interpretation der Resultate wird zuerst erläutert, in welcher Form die Metalle vorliegen und was passieren kann, wenn Proben verarbeitet und dann mit Wasser eluiert werden. Im Boden liegen die Elemente heterogen verteilt in verschiedenen Formen vor. Ein Teil, vor allem in stark belasteten Böden, liegt in metallischer Form vor. Andere Formen sind lösliche und unlösliche Oxidationsprodukte der Verwitterung oder an Eisen-, Manganoxide oder Tonmineralien adsorbierte Anteile. Im Gegensatz zur mechanischen Aufbereitung (Sieben und Trocknen) hat der Kontakt mit Wasser einen grossen Einfluss auf die Spezierung der Verbindungen.

Eine Zunahme der gelösten Konzentration kann durch die Oxidation von Metallteilen und Lösung der Verwitterungsprodukte oder durch die Freisetzung von Liganden erklärt werden. Die häufig organischen Liganden bilden mit den Metallionen lösliche Komplexe und stabilisieren die Metalle in Lösung [11, 12, 13]. Eine Abnahme der gelösten Konzentration kann durch die Adsorption oder durch die Neubildung von wenig löslichen Salzen verursacht werden.

Beispiel für eine mögliche Löslichkeitskontrolle durch die Bildung neuer Mineralien ist Blei. Die gemessenen Konzentrationen in den Eluaten von

Standort S1 entsprechen in etwa der Löslichkeit von Hydrocerussit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) [14].

Die gemessenen Kupferkonzentrationen liegen in etwa zwei Grössenordnungen über der Löslichkeitsgrenze von Kupferoxid [14]. Dies ist wahrscheinlich auf die grosse Affinität von Kupfer für gelöste organische Liganden zurückzuführen.

Bei Antimon deutet der zeitliche Konzentrationstrend auf die Bildung einer unlöslichen Phase hin (Abbildung 1). Möglicherweise wurde Eisenantimonat ($Fe[Sb(OH)]_3$) gebildet, für welches es keine Angaben zur Löslichkeit gibt [14].

Der Verlauf von Antimon in Lösung bei längerer Kontaktzeit (> 24 h in Abbildung 1) ist kaum durch Adsorption an bestehenden Partikeln zu erklären. Die Adsorption an Metall(hydr)oxiden oder organischen Stoffen verläuft schnell. Nach 24 h wurde in vergleichbaren Untersuchungen ein Gleichgewicht erreicht [9]. Zudem ist die Adsorptionskapazität im festen Bodenmaterial gemäss Abschätzung genügend gross (7 bis 19 g Sb pro kg Boden [9]), um sämtliches gelöste Antimon zu adsorbieren. Plausibel hingegen ist die Adsorption an die erst im Verlauf gebildeten Metall(hydr)oxide, wodurch daran adsorbiertes Antimon mitgefällt wird.

Durch dreimaliges Eluieren wur-

den maximal rund 6% der Metallmenge aus der Probe herausgelöst. Die Metallmasse, welche gesamthaft in Lösung gehen kann, ist aber auch bei dreimaligem Eluieren nicht abschätzbar. Bei hohen Gesamtkonzentrationen lassen sich, wie erwartet, auch grössere Metallmassen lösen. Gleichzeitig ist die Reproduzierbarkeit von Eluattests bei hohen Gesamtkonzentrationen am schlechtesten. Eluattests sind daher insbesondere für hohe Gesamtkonzentrationen wenig geeignet, um das Gefährdungspotenzial von Bodenmaterial für Gewässer zu beurteilen.

Bedeutung für die Beurteilung

Mehrmaliges Eluieren desselben Probenmaterials: Mit den Ergebnissen der Eluattests kann keine Aussage zu der absoluten in Wasser löslichen Metallmasse gemacht werden. Sehr viele komplexe Prozesse, die nur ungenügend mit Eluattests abgebildet werden können, beeinflussen die Löslichkeit der Metalle. Die Extraktion der Metalle ist vom Bodenmaterial, von der Belastung, vom W/F-Verhältnis und der Schütteldauer abhängig. Einzig wurde bestätigt, dass sich bei hohen Gesamtkonzentrationen und grossem W/F-Verhältnis (W/F=100) auch tendenziell grössere Metallmassen eluieren lassen. Die im Eluat gemessenen, durchschnittlichen Konzentrationen lagen für alle drei Metalle im gleichen Bereich (Tabelle 1). Da die Gesamtkonzentration der drei untersuchten Metalle im Boden sehr unterschiedlich war, wird ersichtlich, dass Antimon am mobilsten, Blei hingegen nur zu einem sehr geringen Anteil löslich ist.

Schütteldauer: Während den ersten 72 h Schütteln laufen verschiedene Lösungs-, Fällungs- und Adsorptionsprozesse ab, die die Interpretation der Eluatkonzentration erschweren. Insbesondere bei hoher Gesamtmetallbelastung im Erdmaterial, wie bei Standort S1 und W/F=10, war nach 24 h kein Gleichgewicht erreicht (Abbildung 1). Aus diesem Grund ist das 24-h-Eluat für eine Interpretation schlecht geeignet. Eine bessere Grundlage bildet das 72-h-Eluat.

Belastung des Erdmaterials: Die extrahierbare Masse der Metalle ist abhängig von der Belastung. Bei hohen Gesamtkonzentrationen werden tendenziell grössere Metallmassen eluiert. Weitere Studien belegen einen linearen Zusammenhang zwischen der Gesamtkonzentration und den löslichen Anteilen, wenn Metalle an Mineralien adsorbieren und keine neuen Mineralien gebildet werden [10].

Standort S1 wies eine sehr hohe Gesamtmetallbelastung im Erdmaterial auf. Liegen partikuläre Metalle vor, was bei Standort S1 der Fall war, liefern Eluattests keine aussagekräftigen Resultate. Bei solch hoher Belastung muss von einer potenziellen Gefährdung des Grundwassers ausgegangen werden. Für diesen Schluss braucht es keinen Eluattest. Eluattests werden sinnvollerweise zur Beurteilung von weniger belasteten Standorten eingesetzt.

W/F-Verhältnis: Bei grossem W/F-Verhältnis (W/F=100) gehen grössere Metallmassen in Lösung. Das W/F-Verhältnis von 10 entspricht eher den natürlichen Verhältnissen. Um jedoch eine Sättigung bezüglich Antimon zu vermeiden und das Belastungspotenzial von Antimon, Blei und Kupfer im Sickerwasser zu beurteilen, eignen sich die Eluatversuche mit W/F=100 besser (vgl. auch [9]).

Reproduzierbarkeit: Obwohl nur ein Bodentyp untersucht wurde und das Probenmaterial vor dem Eluieren homogenisiert wurde, wiesen die Eluatkonzentrationen eine starke Streuung auf. Vor allem bei grosser Gesamtmetallbelastung im Boden (vgl. Standort S1 in Abbildung 1) scheint kein Gleichgewicht erreicht und die Streuung betrug bis zu 100%.

Die grosse Streuung bedeutet, dass viele Prozesse ablaufen, die als Gesamtes nicht verstanden werden. Je nach Zeitpunkt der Analyse ist die Eluatkonzentration mehr oder weniger zufällig.

Die Reproduzierbarkeit ist somit nicht gegeben. Zur Beurteilung einer möglichen Belastung des Grundwassers ist deshalb (bei hoher Gesamtme-

tallbelastung im Bodenmaterial) die Durchführung eines Eluattests wenig geeignet. ●

Quellen

- [1] Dittmar, J., Johnson, C.A. «Antimony in Switzerland: a substance flow analysis.» BAFU. 2006.
- [2] BUWAL. «Wegleitung Bodenschutz und Entsorgungsmassnahmen bei 300 m Schiessanlagen. Generalsekretariat BMD.» 1997.
- [3] Jäger, F. «Einfluss des präferentiellen Wasserflusses auf die räumliche Verteilung von Blei und Antimon und deren Spezierung in einem Schiessplatzboden.» ETH Zürich, Diplomarbeit. 2003.
- [4] Knechtenhofer, L.A., Xifra, I.O., Scheinost, A.C., Flühler, H., Kretzschmar, R. «Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting range soil: Small-scale distribution and its relation to preferential water flow.» Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 166, pp. 84–92. 2003.
- [5] Desaulles, A., Dahinden, R. «Untersuchung von Blei- und Kupfergehalten in Bodenprofilen im Zielgelände von Schiessanlagen.» IUL Liebefeld. 1995.
- [6] Roulier, S., Robinson, B., Kuster, E., und Schulin, R. «Analysing the preferential transport of lead in a vegetated roadside soil using lysimeter experiments and a dual-porosity model.» European Journal of Soil Science, 59, 61–70. 2008.
- [7] Wersin, P. «Gefährdung von Grundwasser durch Schiessanlagen: Blei und Antimon.» BAFU. Bericht Nr. 00174.3. 2007.
- [8] Johnson, A.C., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P., Wenger, C. «Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges.» Journal of Environmental Quality. 34:248–254. 2005.
- [9] Leuz, A.K. «Redox reactions of antimony in the aquatic and terrestrial environment.» ETH Zürich, Dissertation. 2006.
- [10] Thut, D. «Antimonmobilität in Kugelfängen – Untersuchung der Antimonmobilität im Bereich von Schiessanlagen.» BAFU & UMTEC. 2003.
- [11] Cao, X., Ma, L.Q., Chen, M., Hardison, D.W.Jr., Harris, W.G. «Weathering of Lead Bullets and Their Environmental Effects at Outdoor Shooting Ranges.» Journal of Environmental Quality. 32:526–534. 2003.
- [12] Klitzke, S., Lang, F. «Mobilization of Soluble and Dispersible Lead, Arsenic, and Antimony in a Polluted, Organicrich Soil – Effects of pH Increase and Counterion Valency.» Journal of Environmental Quality. 38:933–939. 2009.
- [13] Zhou, L.X., Wong, J.W.C. «Effect of Dissolved Organic Matter from Sludge and Sludge Compost on Soil Copper Sorption.» 30:878–883. 2001.
- [14] Johnson, A.C. Mündliche Mitteilung. 2009.

	Antimon	Blei	Kupfer
Gelöste Metallmasse bei Mehrfachelution in mg pro kg Bodenmaterial	1,3–16	0,5–30	1,1–7,2
Gelöste Metallmasse bei Mehrfachelution in % des Gesamtgehalts im Boden	1,7–6,3	0,03–0,2	0,8–2,4
Konzentration im 24-h-Eluat in mg/l	0,01–0,25	0,01–0,19	0,01–0,30

Tabelle 1: Gelöste Metallmasse und durchschnittliche Konzentration im Eluat. Die angegebene Streuung der Messwerte ist bedingt durch die verschiedenen Versuchsparameter (Belastung, W/F-Verhältnis).