

Diplomarbeit

Untersuchungen zur Charakterisierung einer Vulkanerde aus Chile in Hinblick auf umwelttechnische Anwendungen

erstellt am

Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE) Montanuniversität Leoben

Vorgelegt von: Georg Hafner, 9735104

Betreuer: O. Univ. Prof. DI Dr. Karl E. Lorber DI Rodrigo Navia

Leoben, September 2004

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zur Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die hervorragende Betreuung und die Möglichkeit eines Auslandsaufenthaltes in Chile möchte ich mich besonders bei O. Univ. Prof. DI Dr. Karl E. Lorber bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch DI Rodrigo Navia für die tatkräftige Unterstützung und Betreuung. Ganz besonders möchte ich mich auch bei Dr. DI Georg Raber und seinem Team für die Unterstützung bei den Laboranalysen bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei O. Univ. Prof. Dr. Walter Vortisch für die Hilfe und Zusammenarbeit bedanken. Des weiteren gilt mein Dank Dr. Reinhard Gratzer für die Unterstützung bei den Siebanalysen und für die Benutzung des Labors.

Weiters gilt ein nicht minderer Dank Dr. Maria de la Luz Mora, Dr. Maria Christina Diez und deren Mitarbeitern an der Universidad de la Frontera für die herzliche Zusammenarbeit während der Zeit in Chile.

Ich danke auch meiner Freundin Elke für die Hilfe und Unterstützung bei der Diplomarbeit und während der gesamten Studienzeit. Ebenfalls möchte ich mich auch bei Elkes Familie bedanken, die jederzeit hilfreich zur Seite stand.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle noch meiner Familie aussprechen, speziell meinen Eltern und meiner Oma, die mir so viel Vertrauen geschenkt, mich nie unter Druck gesetzt und während meiner gesamten Studienzeit stets unterstützt haben, wo sie nur konnten.



Kurzfassung

Die untersuchte Vulkanerde stammt aus dem Süden von Chile und nimmt ca. 4 % der gesamten Fläche des Landes ein. Es werden spezielle Eigenschaften von der Vulkanerde erwartet, die in dieser Arbeit charakterisiert werden sollen. Des weiteren sollen die Eigenschaften der Vulkanerde mit Zeolith verglichen werden.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der genauen chemischen und physikalischen Charakterisierung der Vulkanerde. Dabei werden unter anderem die chemische Zusammensetzung, die Fähigkeit der Vulkanerde Anionen und Kationen auszutauschen und auch physikalische Kennwerte bestimmt. Zu den wichtigsten physikalischen Kennwerten zählen die Proctordichte und der Durchlässigkeitsbeiwert.

Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgt ein Ausblick über mögliche Anwendungsgebiete der Vulkanerde. So wurde festgestellt, dass die Vulkanerde ausgezeichnete Adsorptionseigenschaften aufweist und deshalb in der Abwasserreinigung Anwendung finden kann. Einerseits zur Abwasserreinigung in der Zellstoffindustrie (hier im speziellen zur Reduzierung der Färbung des Abwassers) und andererseits auch als Einsatzmaterial in Reaktiven Wänden zur Grundwasserreinigung bei Altlastensanierungen.

Eine weitere wichtige Anwendung der Vulkanerde wäre als mineralische Deponiebasisabdichtung aufgrund ihrer ausgezeichneten Durchlässigkeitsbeiwerte.

Ein Teil der Arbeit wurde in Temuco / Chile durchgeführt, wo mögliche Abbauflächen der Vulkanerde gefunden wurden. Des weiteren wurde eine Kostenabschätzung für den Einsatz der Vulkanerde in Chile als Deponiebasisabdichtung durchgeführt. Hier zeigt sich, dass die Vulkanerde durchaus mit Zeolith konkurrieren kann.

Abstract

The investigated volcanic soil is from the southern part of Chile and covers approximately 4% of the complete area of the country. Special properties are expected from the volcanic soil and shall be characterized in this work. Furthermore the properties shall be compared with zeolite.

The first part of the work deals with the exact chemical and physical characterization of the volcanic soil. Among other things, the chemical composition, the capacity of the volcanic soil to exchange anions and cations and also physical data are determined, such as Proctor – density and the permeability coefficient.

Based on these results, a review is carried out for possible application areas of the volcanic soil. It was noticed that the volcanic soil shows excellent adsorption characteristics and therefore could be applied in the purification of waste water. On the one hand for the purification of waste water from the pulp and paper industry (in this case especially for the reduction of the color) and on the other hand as a reagent – material in reactive walls for groundwater cleaning.

A further important application is the base sealing of landfills due to its excellent permeability – coefficient.

A part of the work was carried out in Temuco / Chile, where possible areas for the exploitation of the volcanic soil were found. Furthermore the costs were estimated for the use of the volcanic soil as a base sealing material for landfills. Here it turns out that the volcanic soil can compete with the zeolite, as far as technical properties and costs are concerned.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	EIN	ILEI	TUNG	4
	1.1	Pro	blemstellung	4
	1.2	Zie	lsetzung	4
	1.3	Sta	nd der Technik	5
	1.4	Vul	kanerde aus Chile	6
2	ME	тно	DDENBESCHREIBUNG	8
	2.1	Ges	samter organischer Kohlenstoff (TOC)	8
	2.1.	.1	Begriffe	8
	2.1.	.2	TOC – Indirektbestimmung	8
	2.1.	.3	TOC – Direktbestimmung	12
	2.2	Kat	ionen- und Anionenaustauschkapazität	13
	2.3	рΗ	– Wert und Pufferkapazität	17
	2.4	Pro	ctordichte	21
	2.5	Dur	rchlässigkeitsbeiwert k _f	24
3	PR	ΑΚΤ	ISCHE DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE	28
	3.1	Bes	stimmung der Korngrößenverteilung	28
	3.1.	.1	Versuchsdurchführung	29
	3.1.	.2	Versuchsauswertung	32
	3.2	ТО	C – Bestimmung	38
	3.3	Bes Flai	stimmung der Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na und Si mittels mmen – AAS	39
	3.3.	.1	Versuchsdurchführung	39
	3.3.	.2	Versuchsauswertung	40
	3.4	Bes	stimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität	41
	3.4.	.1	Versuchsdurchführung	41
	3.4.	.2	Versuchsauswertung	42
	3.5	Bes	stimmung der Anionenaustauschkapazität	44



7	ZU	SAM	IMENFASSUNG	117
6	LO VU DE	GIST LKA PON	TIK UND KOSTENABSCHÄTZUNG FÜR EINEN ABBAU DER NERDE IN CHILE ZUR NUTZUNG ALS IIEBASISABDICHTUNG	109
	5.3	Eins	satz der Vulkanerde als Deponiebasisabdichtungsmaterial	104
	5.2	.2	Füllmaterialien Reaktiver Wände	99
	5.2	.1	Reaktionswandtypen	98
	5.2	Eins	satz der Vulkanerde in Reaktiven Wänden zur Grundwasserreinigung.	95
	5.1	Eins	satzmöglichkeit zur Abwasserreinigung in der Zellstoffindustrie	87
-	AU	S CI	11LE	87
5	MÖ	GLI	CHE ANWENDUNGSGEBIETE DER UNTERSUCHTEN VULKANER	DE
	4.10	Dur	chlässigkeitsbeiwert	83
	4.9	Pro	ctordichte	78
	4.8	3 pH – Wert und Pufferkapazität		74
	4.7	Bes	timmung der Anionenaustauschkapazität	73
	4.6	Bes	timmung der effektiven Kationenaustauschkapazität	71
	4.5	Asc	heschmelzverhalten der Vulkanerde	69
	4.4	Cha	arakterisierung im Dreistoffdiagramm	67
	4.3	Bes Flar	timmung der Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na und Si mittels nmen – AAS und Röntgenfluoreszenzanalyse	63
	4.2	то	C – Bestimmung	62
	4.1	Kor	ngrößenanalyse	54
4	ER	GEB	NISSE UND DISKUSSION	54
	3.8	.2	Versuchsauswertung	53
	3.8	.1	Versuchsdurchführung	51
	3.8	Bes	timmung des Durchlässigkeitsbeiwertes k _f	51
	3.7	.2	Versuchsauswertung	50
	3.7	.1	Versuchsdurchführung	47
	3.7 Bestimm		timmung der Proctordichte	47
	3.6 pH		– Wert und Pufferkapazität	46
	3.5.2		Versuchsauswertung	45
	3.5.1		Versuchsdurchführung	44



8	3 VERZEICHNISSE							
8	3.1	Literatur	118					
8	3.2	Tabellen	121					
8	3.3	Abbildungen						
AN	IHAI	IG						



1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Im Süden von Chile kommt eine Vulkanerde vor, von der spezielle Adsorptions- und Dichteigenschaften erwartet werden. Die Vulkanerde bedeckt in Chile eine Fläche von rund 3,3 Millionen ha und würde bei entsprechenden Eigenschaften eine wirtschaftliche Nutzung vor Ort möglich machen. In manchen Gebieten Chiles entspricht der Deponiebau noch nicht dem Stand der Technik, da entsprechende Richtlinien fehlen. Demzufolge könnte die Vulkanerde hier als günstiges Basisabdichtungsmaterial Einsatz finden.

Des weiteren geht man von guten Adsorptionseigenschaften der Vulkanerde aus, wobei auch hier mögliche Anwendungsfälle in Chile gefunden werden können. So z.B. zur Abwasserreinigung in der Zellstoffindustrie.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll nun die Vulkanerde charakterisiert werden, wobei ein breites Spektrum von Analysemethoden zum Einsatz kommen soll. In einem weiteren Schritt sollen die Eigenschaften der Vulkanerde mit denen von Zeolith verglichen werden. Zeolith gilt als besonders gutes natürlich vorkommendes Adsorptions- und Dichtmaterial.

Die Charakterisierung der Vulkanerde gliedert sich dabei in folgende Punkte:

- Korngrößenverteilung
- chemische Zusammensetzung
- Kationenaustauschkapazität
- Anionenaustauschkapazität
- pH Wert
- Pufferkapazität
- Proctordichte
- Durchlässigkeitsbeiwert

In einer weiteren Diplomarbeit erfolgt die geologische – mineralogische Charakterisierung der Vulkanerde [1].

Aufgrund der Eigenschaften der Vulkanerde und aus den Vergleichen mit Zeolith sollen mögliche Anwendungsgebiete der Vulkanerde beschrieben werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt dieser Arbeit stellt die Auffindung möglicher Abbauflächen vor Ort in Chile dar. Dazu sollen verschiedene Testfelder kartiert, beprobt und mittels Korngrößenanalyse charakterisiert werden.



1.3 Stand der Technik

In mehreren Südamerikanischen Ländern wird seit einigen Jahren an neuen Umweltbestimmungen gearbeitet. Aufgrund dieser neuen Bestimmungen sind Unternehmen aufgefordert, Investitionen im Bereich der Abwasser-, Abfallwirtschaft und des Grundwasserschutzes zu tätigen. Einerseits sollen die Umweltauswirkungen durch Schadstoffe so minimal wie möglich ausfallen und andererseits sollen auch die Kosten für die Einhaltung der Bestimmungen nicht zu hoch liegen. Zu diesem Zweck ist man in diesen Ländern auf der Suche nach alternativen Materialien im Umweltbereich. Mit der Vulkanerde wurde ein Material gefunden, dass als Adsorptionsmaterial Anwendung in verschiedensten Bereichen finden könnte.

Dazu wurden erstmals Versuche mit der Vulkanerde durchgeführt, die im folgenden aufgelistet sind:

- Bestimmung des Adsorptionsverhaltens der Vulkanerde in Bezug auf Abwässer aus der Zellstoffindustrie.
- Bestimmung des Adsorptionsverhaltens der Vulkanerde in Bezug auf Chlorphenole im Grundwasser.
- Bestimmung des Adsorptionsverhaltens der Vulkanerde in Bezug auf Schwermetalle.

Die Ergebnisse aus den Versuchen zeigen, dass die Vulkanerde in diesen Bereichen sehr gute Adsorptionseigenschaften besitzt und so als Adsorptionsmaterial verwendet werden kann. Im Vergleich mit den üblich eingesetzten Adsorptionsmaterialien (wie z.B. Aktivkohle und Zeolith) hat die Vulkanerde das Potential eine kostengünstige Alternative, vor allem für Entwicklungsländer, darzustellen [2].

Weiterführende Untersuchungen sollen nun die chemisch / physikalischen und geologisch / mineralogischen Eigenschaften der Vulkanerde charakterisieren.



1.4 Vulkanerde aus Chile

Der vulkanische Ascheboden, der im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht wurde, stammt aus Süd – Chile, aus der Gegend um Temuco etwa 675 km südlich der Hauptstadt Santiago de Chile. Chile erstreckt sich zwischen 67° und 76° westlicher Länge sowie zwischen 17°15' und 56° südlicher Breite. Mit etwa 760000 km² ist Chile eines der kleineren Länder Südamerikas, jedoch aber 10 mal so groß wie Österreich. Die Nord – Süd Ausdehnung beträgt mehr als 4300 km und die durchschnittliche Ost – West Ausdehnung etwa 180 km. Im Osten trennt die bis zu 7000 m hohe Kette der Andengipfel Chile von den Nachbarn Argentinien und Bolivien. Im Norden liegt Peru und im Westen der Pazifik. Chile wird traditionell in 5 Teilräume untergliedert. Es sind dies der Große Norden, der Kleine Norden, die Zentralzone, der Kleine Süden und der Große Süden [3]. Jede dieser Teilzonen verfügt über eigene klimatische und geographische Bedingungen. Senkrecht zu diesen 5 Teilzonen, durchgehend in Nord-Süd Richtung, verlaufen die unterschiedlichen Großformen des Landes: die Hochkordillere der Anden, die von Norden nach Süden an Höhe und Breite abnimmt, die Längssenke, die in Mittelchile südlich der Hauptstadt Santiago am deutlichsten ausgeprägt ist, sowie die Küstenkordillere. Im Süden laufen Hochkordillere und Küstenkordillere zusammen und letztere zerfällt in Tausende kleiner Inseln [4].

Für diese Diplomarbeit ist die Region des Kleinen Süden von Interesse. Der Kleine Süden umfasst ein Siebtel des Landes und reicht von Concepción bis nach Puerto Montt und dem Kanal von Chacao, der die Insel Chiloé von Festlandchile trennt. Zu ihm gehören die Regionen Biobio (VIII. Region), Araucania (IX. Region) und Los Lagos (X. Region). Das Gebiet ist relativ dicht besiedelt – Städte wie Valdivia, Temuco, Osorno und Puerto Montt sind bedeutende Wirtschaftszentren [4]. Das Klima ist, im Gegensatz zum Norden Chiles, kühl und niederschlagsreich. Die Jahresmitteltemperaturen bewegen sich etwa zwischen 6 und 14 °C und die jährlichen Niederschlagsmengen liegen meist zwischen 500 und 1000 mm [5].

In diesem Teil des Landes liegt ein rezent aktives Stratovulkangebiet, welches zum pazifischen Feuerring gehört und als junger andesitischer – basaltischer Vulkanismus charakterisiert ist. Das Gebiet umfasst rund 200 Vulkane und liegt im Osten des Landes an der Grenze zu Argentinien. Die höchsten und markantesten Vulkane in dieser Region sind von Norden nach Süden: Vulkan Chillán (3212 m), Vulkan Antuco (3585 m), Vulkan Lonquimay (2890 m), Vulkan Llaima (3125 m), Vulkan Villarrica (2840 m), Vulkan Choshuenco (2415 m) und Vulkan Osorno (2660 m). Hier fällt auf, dass die Höhe von Norden nach Süden im allgemeinen abnimmt [4]. Abbildung 1.1 zeigt zur Orientierung eine Landkarte von Chile mit den wichtigsten Städten des Landes.





Abbildung 1.1: Landkarte von Chile

Der Begriff "vulkanische Ascheböden" wird häufig benutzt, um Böden zu bezeichnen, die von pyroklastischem Ausgangsmaterial stammen. Vulkanische Ascheböden bedecken mehr als 120 Millionen ha oder fast 1 % der Erdoberfläche [6]. Die Verteilung der vulkanischen Ascheböden ist geographisch natürlich vorhersehbar, weil sie mit der weltweiten Verteilung aktiver und erloschener Vulkane korreliert. Allein in Chile sind ca. 7 % der gesamten Fläche mit Vulkanerde bedeckt, dies entspricht immerhin 5 Millionen ha. Der in Temuco vorkommende Vulkanerdtyp nennt sich "Trumaos" und stellt mit ca. 3,3 Millionen ha den am häufigst auftretenden Vulkanerdtypen in Chile dar.



2 Methodenbeschreibung

2.1 Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)

Die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs gibt einen Hinweis auf den Gehalt an organischen Inhaltsstoffen in der zu untersuchenden Probe. In jeder natürlichen Probe sind organische Stoffe enthalten. Aufgrund der vielen möglichen Verbindungen ist die quantitative Bestimmung aller organischen Einzelkomponenten nicht möglich und man ist auf die Messung summarischer Größen angewiesen. Die Grundlage der Verfahren zur Feststoffen Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in ist die Oxidation der Kohlenstoffverbindungen zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und im folgenden die Infrarotdetektion des gebildeten CO₂.

2.1.1 Begriffe

TC (total carbon, gesamter Kohlenstoff)

Der TC – Wert ist ein Maß für den gesamten Gehalt des Elements Kohlenstoff in einer Probe. Er umfasst die Summe des organisch und anorganisch gebundenen Kohlenstoffs in gelösten und ungelösten Verbindungen. Der TC – Wert wird definiert als derjenige Anteil an Kohlenstoff, der unter bestimmten Bedingungen zu CO_2 umgewandelt wird.

TIC (total inorganic carbon, gesamter anorganischer Kohlenstoff)

Darunter versteht man die Summe des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs in gelösten und ungelösten Verbindungen, also Karbonate und Hydrogenkarbonate bzw. gelöstes CO₂.

TOC (total organic carbon, gesamter organischer Kohlenstoff)

Der TOC gibt die Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs an. Er kann mittels TOC – Analysator entweder durch die Indirektmethode oder die Direktmethode bestimmt werden. Elementarer Kohlenstoff, wie Graphit oder Aktivkohle, wird als organischer Kohlenstoff bestimmt.

2.1.2 TOC – Indirektbestimmung

Bei der Indirektbestimmung wird der TOC aus der Differenz der Ergebnisse der TC – und der TIC – Messung ermittelt.

Ein **TOC – Analysator** setzt sich zusammen aus Verbrennungseinheit, Einrichtung zur TIC – Bestimmung, Analysator und dem Computer zur Steuerung des Systems. Die Verbrennungseinheit (Abbildung 2.1) besteht aus zwei hintereinander geschalteten Öfen, einem Infrarot – Klappofen und einem Widerstandsofen. Die Wärme wird im wassergekühlten Infrarot – Ofen durch Strahlung erzeugt, welche an der elliptisch geformten



goldbeschichteten Oberfläche reflektiert und in der Position des Verbrennungsrohres fokussiert wird.

Innerhalb von 30 Sekunden heizt der Ofen von Zimmertemperatur auf 950°C auf und wird nach Ende der Analyse mittels Wasserkühlung wieder schnell abgekühlt.

Der nachgeschaltete Widerstandsofen wird mit einer stationären Temperatur von 850° C betrieben, um durch die Verlängerung der Aufenthaltszeit der Verbrennungsgase eine vollständige Oxidation zu gewährleisten. Die Probe gelangt bei der **TC – Bestimmung** auf einem Quarzschiffchen durch ein Quarzrohr in den Infrarot – Klappofen, wo sie bei ungefähr 950°C verbrennt. Die Verbrennungstemperatur muss hoch genug sein, um sämtlichen Kohlenstoff vollständig in Kohlenstoffdioxid umzuwandeln. Die Verbrennung erfolgt bei Sauerstoffüberschuss, um die CO₂ Bildung zu ermöglichen.



Abbildung 2.1: Verbrennungseinheit des TOC – Analysators

Vom Verbrennungsofen gelangt das Verbrennungsgas über eine Kühlfalle in den Analysator. Der Analysator enthält die zur Förderung und Detektion des Messgases benötigten Elemente wie Gasförderpumpe, Massendurchflussregler und Gasanalysator (Infrarot – Detektor). Bevor das Messgas in den Infrarot – Detektor gelangt, muss es eine Zinkpatrone, eine Magnesiumperchloratpatrone und einen Staubfilter passieren. Am Zinkpulver, welches sich in der Zinkpatrone befindet, werden Halogenide adsorbiert. Das Magnesiumperchlorat in der zweiten Patrone dient hingegen der Absorption von H₂O. Wasser muss aus dem Gas entfernt werden, da das Infrarotspektrum von H₂O nahe dem des CO₂ liegt und es sonst zu einer Verfälschung des Messwertes kommen würde. Wie in Abbildung 2.2 erkennbar, befindet sich noch eine weitere Patrone an der Frontplatte. Diese Patrone ist mit Natriumhydroxid und Silicagel gefüllt und reinigt den Sauerstoff, der am Eingang zur Verbrennung benutzt wird, von CO₂.

Der Infrarot – Detektor besteht aus einem Infrarot – Strahler, einem Infrarot – Sensor und einer Küvette, die sich im Strahlengang zwischen Strahler und Sensor befindet.



Die Küvette ist ein innen vergoldetes Metallrohr, das an den Enden mit optischen Linsen abgeschlossen ist. Durch diese Küvette wird das Reaktionsgas, das bei der Verbrennung der Probe freigesetzt wird, geleitet. Der Infrarot – Strahler emittiert einen spektral breitbandigen, räumlich gebündelten Strahl, der nach Passieren der Küvette fokussiert wird und auf die Oberfläche des Infrarot – Sensors trifft. Die Konzentration des Messgases ergibt sich aus der Durchlässigkeit [7].

Die Messung folgt streng dem Lambert – Beer – Gesetz, so dass die Konzentration vom natürlichen Logarithmus der Transmission abhängt. Das Lambert – Beer – Gesetz gilt für die Intensität einer Absorption in den bekannten Spektralbereichen.

Lambert – Beersche Gesetz [8]:

$$E = \lg \frac{I_0}{I}$$

E.....Extinktion (Optische Dichte)

I₀.....Anfangsintensität

I.....durchgelassene Intensität

Eine andere Größe ist die Transmission (Durchlässigkeit) D in % :

$$D = \frac{I}{I_0} * 100$$

Im Analysator kann zwischen zwei CO_2 – Detektoren gewählt werden, einem Low – Detektor (50 – 400 ppm) und einem High – Detektor (400 – 5000 ppm). Abschließend wird das Messsignal vom Computer integriert und ausgewertet.

Das Ergebnis für den TC wird als Prozentwert erhalten.



Abbildung 2.2: Analysator des TOC – Analysators



Für die **TIC – Bestimmung** wird die Probe direkt in das Strippgefäß nach der Verbrennungseinheit eingewogen, wobei die Öfen nicht verwendet werden (Abbildung 2.3). Die geschlossene Apparatur wird mit Sauerstoff gespült bis kein Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft mehr vorhanden ist. Durch Einspritzen von Phosphorsäure (H_3PO_4) wird der anorganische Kohlenstoff freigesetzt und somit wird CO_2 aus den anorganischen Bestandteilen im Analysator detektiert.

Der organische Kohlenstoff bleibt in der Probe und wird von der Phosphorsäure nicht angegriffen. Abbildung 2.4 veranschaulicht die TIC – Bestimmung.



Abbildung 2.3: Einrichtung zur TIC – Bestimmung



Abbildung 2.4: Schema zur TIC – Bestimmung



2.1.3 TOC – Direktbestimmung

Die TOC – Direktbestimmung erfolgt mit derselben Apparatur wie die TC – Bestimmung, der Unterschied liegt nur in der Probenvorbehandlung. Bei der TOC – Direktbestimmung werden die Karbonate vor der Verbrennung der Probe durch Säurebehandlung entfernt.

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow CO_2 \uparrow + 3H_2O$$

Aufgrund des Prinzips von "Le Chatelier" bildet sich CO₂ welches ausgast.

Somit verbleibt nur noch organischer Kohlenstoff in der Probe, wenn diese in das Verbrennungsrohr gelangt. Abbildung 2.5 zeigt das Schema der TOC – Direktbestimmung. Ein Nachteil der TOC – Direktbestimmung liegt in der hohen Aggressivität der HCI, welches die Apparatur von innen angreift [7].



Abbildung 2.5: Schema zur TOC – Bestimmung



2.2 Kationen- und Anionenaustauschkapazität

Die Matrix eines Bodens besteht aus Mineralien, Wurzeln und Bodenorganismen. Der Porenraum des Bodens ist gefüllt mit einer gasförmigen Phase, der Bodenluft, und einer wässrigen Phase, der Bodenlösung. An den Grenzflächen zwischen Fest-, Gas- und Lösungsphase finden chemische Reaktionen statt, die das Verhalten vieler Stoffe im Boden kontrollieren. Viele feste Stoffe des Bodens (wie z.B. Tonminerale, Huminstoffe) sind in der Lage, gasförmige und gelöste Stoffe an ihre Oberfläche anzulagern (zu adsorbieren). Adsorbiert werden sowohl geladene Atome und Moleküle (Kationen und Anionen) als auch neutrale Moleküle, wie z.B. Wasser. Ein weit verbreiteter Typ der Adsorption in Böden ist die Adsorption von Kationen an negativ geladenen Bodenbestandteilen. Sie ist stets mit der Desorption einer äquivalenten Menge anderer Kationen verbunden, die in die Bodenlösung übertreten. Dieses Phänomen nennt man Kationenaustausch und lässt sich wie folgt skizzieren:



Abbildung 2.6: Kationenaustausch [9]

In diesem Beispiel werden Ca^{2+} und K^{+} Ionen gegen Al^{3+} Ionen ausgetauscht und gehen in die Bodenlösung über. Ca^{2+} , K^{+} , Al^{3+} und natürlich auch andere Kationen sind somit austauschbare Kationen [9].

Tonminerale, Sesquioxide (diese Gruppe von Mineralen besteht aus Oxiden und Hydroxiden von Eisen und Aluminium, wie z.B. Gibbsit Al(OH)₃, Goethit (FeOOH) und Hämatit (Fe₂O₃)) und Huminstoffe tragen an ihren Oberflächen elektrische Ladungen. Einige Tonminerale sind permanent negativ geladen, wobei die negative Ladung durch isomorphen Ersatz von höherwertigen durch niederwertigere Kationen in der Kristallstruktur entsteht. Die permanente negative Ladung dieser Tonminerale ist somit von äußeren Bedingungen unabhängig, da sie eine unveränderliche Eigenschaft in der Kristallstruktur ist. Dadurch können solche Tonminerale nur austauschbare Kationen an ihrer Oberfläche binden.

Bei Sesquioxiden gibt es im Kristall keinen Ersatz durch Ionen anderer Ladung und daher keine permanente Ladung. Sie besitzen jedoch die Eigenschaft in Abhängigkeit vom pH – Wert der sie umgebenden Lösung Wasserstoffionen zu adsorbieren bzw. zu desorbieren. So entwickelt sich eine pH – abhängige variable Ladung.



Die Ladungen werden immer von Ionen, die von der Mineraloberfläche angezogen werden, ausgeglichen. Bei hohen pH – Werten werden somit Kationen und bei niedrigen pH – Werten Anionen angezogen. Des weiteren tragen auch Huminstoffe negative Ladungsplätze, die mit steigendem pH – Wert zunehmen. Alle diese Bestandteile tragen zur Gesamtladung des Bodens bei. Böden kann man bezüglich ihrer Ladung in drei Gruppen einteilen:

1. Gruppe: Mineralböden, in denen die permanente negative Ladung von Tonmineralen bestimmt wird;

2. Gruppe: Humose Böden, in denen die variable Ladung von Huminstoffen dominiert wird;

3. Gruppe: Mineralböden, in denen die variable Ladung von Sesquioxiden und Allophanen bestimmt wird.

Zwischen den einzelnen Gruppen besteht jedoch keine eindeutige Abgrenzung, sodass die Gesamtladung des Bodens vom jeweiligen Anteil der drei Typen abhängig ist. Elektrostatische Kräfte binden immer eine ausreichend große Anzahl an Kationen auf den Partikeloberflächen, um die negative Oberflächenladung auszugleichen. Unter der Kationenaustauschkapazität versteht man also im bodenchemischen Sinn die Summe der von den Bodenpartikeln adsorbierbaren austauschbaren Kationen. Bei den Kationen, die häufig auf diese Weise festgehalten werden, handelt es sich um Aluminium (Al³⁺), Calcium (Ca²⁺), Magnesium (Mg²⁺), Kalium (K⁺), Ammonium (NH₄⁺) und Natrium (Na⁺) [10].

Die Fähigkeit zum **Anionenaustausch** hingegen findet man in Böden, die Fe- und Al- Oxide und / oder Allophan enthalten. Chlorid (Cl⁻) und Nitrat (NO₃⁻) werden von positiv geladenen Oberflächen durch elektrostatische Anziehungskräfte angezogen und können frei ausgetauscht werden. Andere Anionen in der Bodenlösung, wie Phosphat (PO₄³⁻), Sulfat (SO₄²⁻) und Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) können ebenfalls adsorbiert werden [9].

Die Bindung von Anionen hat zur Folge, dass z.B. Sesquioxide in Böden bei einem bestimmten pH – Wert mehr negative Ladung tragen, als dies ansonsten der Fall wäre. Außerdem verschiebt sich der Ladungsnullpunkt in Richtung niedrigeren pH – Wert. Da auch Tonminerale und Huminstoffe zur negativen Ladung beitragen, verschiebt sich der Ladungsnullpunkt des gesamten Bodens noch weiter in Richtung niedrigeren pH – Wert. In Abbildung 2.7 ist zur Veranschaulichung ein Oxisol aus Brasilien dargestellt. Man erkennt, dass sich beim Ladungsnullpunkt in 100 – 200 cm Tiefe ein pH – Wert von 6,5 einstellt, was die Eigenschaften der Sesquioxide und die Anwesenheit von gebundenen Anionen, sowie von geringen Mengen organischer Substanz in diesem Boden widergibt. Die Bodenschicht von 0 – 20 cm weist eine ähnliche Mineralzusammensetzung und ähnlichen Tongehalt auf, und daher ist der höhere Humusgehalt vermutlich die Hauptursache für die erhöhte negative Ladung und somit für die Absenkung des Ladungsnullpunktes auf einen pH – Wert von 3,8.





Abbildung 2.7: Einfluss des pH – Wertes auf die Ladung eines brasilianischen Oxisols [10]

In Böden "konkurrieren" die verschiedenen Kationen miteinander um die Austauschplätze. Ihre Konkurrenzfähigkeit ist je nach ihren Eigenschaften und nach der Art der Austauscher sehr unterschiedlich, deshalb ist der Einfluss der Wertigkeit und der Größe der Kationen ein wichtiger Punkt. So nimmt die Eintauschstärke der Kationen mit steigender Wertigkeit, wie z.B. Na⁺ < Mg²⁺ < Al³⁺, zu. Bei gleicher Wertigkeit nimmt die Eintauschstärke mit steigendem Ionenradius ebenfalls zu, also Li⁺ < Na⁺ < Rb⁺ < Cs⁺. Dies erklärt sich daraus, dass die Anziehung des Kations durch die negative Ladung der Austauschoberfläche mit steigender Kationenladung anwächst. Der Einfluss der Ionengröße lässt sich darin begründen, dass bei gleicher Ladung ein Kation um so fester gebunden wird, je weiter es sich der Oberfläche nähern kann, weil es dann in ein immer stärkeres elektrostatisches Feld gerät. Somit werden Ionen mit größerem Ionenradius eher ausgetauscht als Ionen mit kleinerem Ionenradius.

Bei der **Bestimmung der Kationenaustauschkapazität** unterscheidet man grundsätzlich zwischen der effektiven (KAK_{eff}) und der potentiellen Kationenaustauschkapazität (KAK_{pot}). Die KAK_{eff} wird beim jeweiligen Boden pH – Wert gemessen und die KAK_{pot} bei einem eingestellten pH – Wert von 7. Grundsätzlich liegt die KAK_{eff} um so mehr unterhalb der KAK_{pot}, je tiefer der Boden pH – Wert und je höher der Anteil an variabler Ladung ist. Der Unterschied ist daher besonders groß bei sauren, humosen Sandböden und bei allophanreichen Böden. Wird der pH – Wert saurer Böden erhöht, so steigt je nach dem Anteil an variabler Ladung die KAK_{eff} und damit die Menge austauschbarer Kationen an. In Tabelle 2.1 sind Beispiele von verschiedenen Böden und die dazugehörigen effektiven und potentiellen Kationenaustauschkapazitäten, sowie die pH – Werte angeführt [9].



Bodentypen	pH – Wert	KAK _{pot} [cmol _c +/kg]	KAK _{eff} [cmol _c +/kg]
Böden unter Acker (Mitteleuropa)			
Parabraunerde (D, Straubing)	6,3	17	14
Schwarzerde (D, Hildesheim)	7,2	18	18
Podsol (D, Bonn)	2,5	3	0
Böden unter Wald (Mitteleuropa)			
Podsol (D, Bayrischer Wald)	2,6	-	7
Braunerde (D, Vogelsberg)	2,9	60	12
Böden anderer Klimate			
Andisol (Hawaii)	4,5	53	13
Oxisol (Brasilien)	3,5	13	3
Ultisol (Puerto Rico)	3,5	26	7
Aridisol (Arizona, USA)	9,9	36	-

Tabelle 2.1: Kationenaustauschkapazität verschiedener Böden [9]

16



2.3 pH – Wert und Pufferkapazität

Der pH – Wert eines Bodens, der mit vielen Eigenschaften der Böden in mehr oder weniger enger Beziehung steht und überdies leicht gemessen werden kann, ist eine der wichtigsten und am häufigsten verfügbaren Kenngrößen von Böden. Nach der chemischen Definition ist der pH – Wert der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration.

Wasser dissoziiert unter Freisetzung von Wasserstoff – und Hydroxid – Ionen:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$$

In reinem Wasser ist der Neutralpunkt $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$; der pH – Wert beträgt 7. Wird Säure zugegeben, steigt die H⁺ - Konzentration, was zur Vereinigung einiger H⁺ - und OH⁻ - Ionen zu Wasser führt. Infolgedessen ergibt sich eine OH⁻ - Konzentration < 10^{-7} mol/l, eine H⁺ - Konzentration > 10^{-7} mol/l und ein pH < 7.

Basenzugabe verursacht ebenfalls Vereinigung von H^+ - und OH^- - Ionen, sodass sich eine OH^- - Konzentration > 10⁻⁷ mol/l, eine H^+ - Konzentration < 10⁻⁷ mol/l und ein pH > 7 einstellt. Säuren in Lösung sind somit H^+ - Donatoren, Basen dagegen H^+ - Akzeptoren [10]. Wichtig ist, dass diese Bedingungen nur bei 20°C und bei atmosphärischem Druck gültig sind.

Die Einteilung des pH – Wertes in sauer, neutral und basisch ist in Tabelle 2.2 genau aufgelistet.

pH – Wert	Bezeichnung
< 3	extrem sauer
3,93,0	sehr stark sauer
4,94,0	stark sauer
5,95,0	mäßig sauer
6,96,0	schwach sauer
7,0	neutral
7,18,0	schwach basisch
8,19,0	mäßig basisch
9,110,0	stark basisch
10,111,0	sehr stark basisch
>11,0	extrem basisch

Tabelle 2.2: Einteilung des pH – Wertes [10]



Die Bedingungen im Boden verändern sich ständig: Der Boden wird nass und trocknet aus, die Temperatur schwankt, Pflanzen nehmen Nährstoffe auf und organische Substanz wird mineralisiert. Doch aufgrund bestimmter Reaktionen wird die Zusammensetzung der Bodenlösung in engen Grenzen gehalten. Diese Steuerung der Zusammensetzung der Bodenlösung kann man im weitesten Sinn als **Pufferung** bezeichnen.

Pufferlösungen sind Lösungen die in der Lage sind, die Zugabe von Säuren oder Basen bis zu einer bestimmten Konzentration auszugleichen. Somit ist die Pufferkapazität die Fähigkeit eines Stoffes plötzliche Verschiebungen im Säure – Basen Gleichgewicht abzupuffern oder auszugleichen. Im Boden wirken verschiedene Puffersysteme, die H⁺ – Ionen reversibel oder irreversibel binden und damit den pH – Wert stabilisieren können. Der pH – Wert wird auf einem bestimmten Niveau gehalten, bis die Puffersubstanz verbraucht ist. Die Puffersysteme der Böden sind nach Art, Menge und Reaktionsrate sehr verschieden [9].

Die verschiedenen Puffersysteme werden im folgenden kurz erläutert [9,10]:

1.) Karbonat – Puffer

In einem karbonathaltigen Boden werden H⁺ – Ionen nach folgender Reaktion abgepuffert:

 $CaCO_3 + H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$

Die H^+ – Ionen reagieren also mit dem CO_3^- – Anion des Carbonats unter Bildung des HCO_3^- – Anions (Hydrogencarbonat). Für den häufigsten Fall, dass die H^+ – Ionen aus der Kohlensäure stammen:

 $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$

lautet die Reaktion vereinfacht:

 $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$

Solange fein verteiltes Karbonat vorhanden ist, sinkt der pH – Wert nicht unter pH 7.

2.) Pufferung durch Silikat – Verwitterung

Die Pufferung durch Silikate besteht in der Protonierung der Si – O – Me – Gruppen. Dabei bilden sich Silanol (Si – OH) – Gruppen und Metallkationen werden aus silikatischer Bindung freigesetzt. Als Beispiel gilt:

 $-(SiO)Me + H^+ \Rightarrow -(SiOH) + Me^+$ pH Bereich < 7 ¹⁾

¹⁾ Me⁺ = Metallkation z.B. K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺



Unterhalb von ca. pH 5 werden auch Si - O - AI - Bindungen in den Silikaten gesprengt und dabei AI - Ionen freigesetzt:

 $-(SiO)_3AI + 3H^+ \Rightarrow -(SiOH)_3 + AI^{3+}$ pH Bereich < 5

Der Haupt – pH – Bereich der Silikatpufferung liegt bei pH < 5. Die Geschwindigkeit der Pufferung hängt u.a. von der Art des Silikats, seiner Korngröße und dem pH – Wert ab. Generell ist die Pufferrate deutlich geringer als die durch Karbonate verursachte.

3.) Pufferung durch Auflösung von Oxiden, Hydroxiden und Hydroxysalzen

Diese Pufferung besteht in der Protonierung von OH – Gruppen am Aluminiumhydroxid und seiner Auflösung. Wird Letzteres in den Zwischenschichten von Schichtsilikaten aufgelöst, erhöht sich die Kationenaustauschkapazität. Wie bei Tonmineralen führen auch diese Pufferreaktionen zu austauschbaren oder löslichen AI – Ionen.

 $AI(OH)_3 + 3H^+ \Rightarrow AI^{3+} + 3H_2O \qquad \qquad pH \text{ Bereich } 4,8 \text{ bis } 3$

In gleicher Weise reagieren AI – Hydroxysalze wie AIOHSO₄, die vermutlich in sauren Böden mit Sulfatzufuhr gebildet, im sehr stark sauren Bereich aber wieder gelöst und ausgewaschen werden.

AIOHSO₄ + H⁺ \Rightarrow Al³⁺ + SO₄²⁻ + H₂O pH Bereich 4,5 bis 3

Wie bei Tonmineralen führt auch diese Pufferreaktion zu austauschbaren oder löslichen AI-lonen. Die analoge Protonierungsreaktion bei den Fe(III) - Oxiden und Fe(III) - Hydroxiden ist wegen ihrer extrem geringen Löslichkeit erst bei sehr tiefen pH – Werten (pH < 3) von Bedeutung.

 $FeOOH + 3H^{+} \Rightarrow Fe^{3+} + 2H_{2}O$



4.) Pufferung durch variable Ladungen

Die Träger variabler Ladungen (Huminstoffe, Oxide und Tonminerale) sind im neutralen Bereich teilweise mit Ca²⁺ und anderen Kationen belegt. Da die funktionellen Gruppen dieser Stoffe meist schwach sauer sind, werden sie bereits im schwach sauren Bereich protoniert und Metallkationen gehen in Lösung. Es gilt folgende Beispielreaktion:

$-TM-OH]M + H^+ \Rightarrow -TM-OH_2] + M^+$	pH Bereich 8 bis < 5	2)
--	----------------------	----

Die Protonierung der Huminstoffe erstreckt sich, entsprechend ihrer Säurestärke, über einen weiten Bereich. Huminstoffe binden auch noch im stark sauren Bereich Kationen.

```
R-(COO)M + H^+ \Rightarrow R-(COO)H + M^+ pH Bereich 6 bis < 3 <sup>2)</sup>
```

Der Haupt pH – Bereich der Pufferung liegt in diesem Puffersystem bei einem pH – Wert zwischen 6 und 4. Die Pufferreaktionen an variablen Ladungen verlaufen schnell und sind praktisch reversibel. Böden, die reich sind an Huminstoffen, Allophan und Oxiden, verdanken einen wesentlichen Teil ihrer Pufferfähigkeit den funktionellen Gruppen dieser Bestandteile.

²⁾ TM = Tonmineral;] = adsorptive Bindung; M⁺ = ½ Ca²⁺, ½ Mg²⁺, K⁺, Na⁺; R- = Kohlenwasserstoffrest



2.4 Proctordichte

Unter der Proctordichte versteht man die größte erreichbare Trockendichte eines Bodens bei genau definierten Versuchsbedingungen.

Ziel jeder Bodenverdichtung ist es, den Porenanteil zu verringern, also die Trockendichte zu erhöhen. Damit wird gleichzeitig die Scherfestigkeit und Steifigkeit des Bodens gesteigert. Die Verdichtungsfähigkeit eines trockenen Bodens ist durch die Grenzen der Lagerungsdichte gegeben, die von der Kornform und der Kornverteilung abhängig ist. In gut durchlässigen nichtbindigen Böden ist es zur Erleichterung der Kornumlagerung hilfreich, beim Verdichten Wasser zuzugeben. Bei nichtbindigen Böden ist ein hoher Wassergehalt kein Nachteil, weil keine Porenwasserüberdrücke auftreten und die innere Reibung so gut wie nicht vom Wassergehalt abhängt. Bei gering durchlässigen, vor allem also bindigen Böden hat der Wassergehalt einen großen Einfluss auf das Verdichtungsverhalten.

Ausgehend von einem trockenen Boden nehmen mit zunehmendem Wassergehalt die Widerstände der Bodenkörner gegenüber der Verdichtung ab, da das Porenwasser im von Porenwasserdrücken teilgesättigten Zustand durch die Entwicklung den Umordnungsvorgang der Partikel begünstigt. Ab einem bestimmten Wassergehalt nimmt die Verdichtbarkeit jedoch mit zunehmendem Wassergehalt wieder ab, weil das Porenwasser durch dynamische Kräfte, wie sie bei der Verdichtung auftreten, nicht schnell genug in freie Poren abfließen kann. Bei voller Wassersättigung ist mit dynamischer Verdichtung also keine weitere Verdichtung mehr möglich. Eine weitere Verdichtung wäre nur unter hohem statischem Druck und ausreichend langer Zeit zum Abfließen des Porenwassers möglich. Die absolute Grenze ist mit der Korndichte erreicht, wenn kein Wasser und keine Luft mehr im Boden sind, also alle Körner so umgelagert wurden, dass zwischen ihnen kein Platz mehr besteht. Der Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Trockendichte bei einer vorgegebenen Verdichtungsarbeit, wie sie von üblichen Verdichtungsgeräten gut in den Boden eingebracht werden kann, wird im Proctorversuch ermittelt. Es werden Proctorkurven ermittelt, die einerseits den für eine Verdichtung optimalen Wassergehalt und anderseits die mit der eingebrachten Arbeit erreichbare größte Trockendichte (= Proctordichte) zeigen. Im Proctordiagramm wird außerdem eine Sättigungskurve miteingetragen. Bei einer Sättigung von 0,9 ist neben Wasser und Körnern im Boden auch noch ein Luftporenanteil vorhanden. Trockendichten oberhalb der Sättigungskurve sind nicht möglich [11]. Abbildung 2.8 zeigt eine typische Proctorkurve und Sättigungskurve. In Abbildung 2.9 finden sich Beispiele für Proctorkurven von unterschiedlichen Böden.

Zur versuchstechnischen Prüfung des Verdichtungsverhaltens eines Bodens wird der in DIN 18127 genormte Proctorversuch angewendet [12].





Abbildung 2.8: Proctorkurve und Sättigungskurve [11]



Abbildung 2.9: Proctorkurven verschiedener Böden [13]

Im folgenden werden einige wichtige Begriffe zum Proctorversuch laut DIN 18127 beschrieben [12]:

Verdichtung: Unter der Verdichtung versteht man die Erhöhung der Trockendichte (d.h. Verringerung des Porenanteils) des Bodens durch mechanische Einwirkung.



Proctorversuch: Beim Proctorversuch wird die zu untersuchenden Bodenprobe in einem Versuchszylinder aus Stahl mit festgelegten Abmessungen durch ein Fallgewicht verdichtet. Durch das genau bestimmte Fallgewicht ist die Verdichtungsarbeit genau vorgegeben. Der Versuch besteht aus mindestens 5 Einzelversuchen, die sich jeweils durch einen anderen Wassergehalt der Bodenprobe voneinander unterscheiden. Als Ergebnis erhält man einen Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und der Trockendichte. Aus diesen beiden Größen lassen sich dann der optimale Wassergehalt und die Proctordichte bestimmen. Der Proctorversuch wird an feinkörnigen, gemischtkörnigen und grobkörnigen Böden mit / ohne plastischen Eigenschaften durchgeführt.

Proctordichte: Die Proctordichte ist ein charakteristischer Bodenkennwert für die Verdichtbarkeit. Die Größe der Proctordichte gibt aber nicht nur einen Hinweis auf die Verdichtbarkeit einer Bodenart, sondern ist auch ein Merkmal für die Güte eines Schüttmaterials. Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die Eignung der Bodenart als Schüttmaterial in Abhängigkeit von der Proctordichte. Die Proctordichte ist die nach einem bestimmten Verfahren und unter bestimmten Versuchsbedingungen (in diesem Fall nach DIN 18127) erreichbare größte Trockendichte in g/cm³.

Proctordichte [g/cm ³]	Eignung als Schüttmaterial
bis 1,60	sehr schlecht
1,60 – 1,75	schlecht
1,75 – 1,95	ziemlich gut
1,95 – 2,1	gut
über 2,1	sehr gut

Tabelle 2.3: Proctordichte und Güte der Bodenart [11]

Optimaler Wassergehalt: Der optimale Wassergehalt ist der Wassergehalt bei dem die Proctordichte erreicht wird.

Verdichtungsgrad: Als Verdichtungsarbeit wird der Quotient von Trockendichte zu Proctordichte verstanden.



2.5 Durchlässigkeitsbeiwert k_f

Der Durchlässigkeitsbeiwert k_f beschreibt den Widerstand eines vom Fluid durchflossenen Gesteins. Der k_f – Wert hängt von den Eigenschaften des Wassers (Dichte, Viskosität, Temperatur) sowie von den Eigenschaften des Gesteins ab und ist nur dann exakt bestimmbar, wenn die Reynoldszahl zwischen 1 und 10 liegt.

Der Durchlässigkeitsbeiwert eines wassergesättigten Bodens wird nach dem Gesetz von DARCY bestimmt. Unter der Annahme dass das Wasser laminar durch den Boden fließt gilt:

$$\frac{Q}{A} = k_f * i = v = const. \qquad \Rightarrow \qquad k_f = \frac{Q}{A} * \frac{1}{i} = \frac{Q}{A} * \frac{l}{h}$$

Q...... Wasserdurchfluss durch das betrachtete Bodenelement [m³/s]

A.....Querschnitt des Elements [m²]

i.....hydraulisches Gefälle [-]

kf......Wasserdurchlässigkeitsbeiwert [m/s]

v.....Darcy'sche Geschwindigkeit oder Filtergeschwindigkeit [m/s]

Darcy geht von der Annahme aus, dass die Filtergeschwindigkeit sich nur linear mit dem Durchfluss ändert. In der Praxis ist das zwar nicht der Fall, aber die Abweichung ist so gering, dass man sie vernachlässigen kann [14].

Im folgenden wird auf die einzelnen Größen des Gesetzes von Darcy näher eingegangen [15]:

Filtergeschwindigkeit: Die Filtergeschwindigkeit v ist der Durchfluss Q in der Fläche A senkrecht zur Fließrichtung.



Hydraulisches Gefälle: Das hydraulische Gefälle i ist der hydraulische Höhenunterschied h bezogen auf die durchströmte Länge I (Abstand der Ansatzpunkte der Standrohre in Fließrichtung) des Probenkörpers.







Abbildung 2.10: Strömungsvorgang in einer Bodenprobe [14]

Hydraulischer Höhenunterschied: Der hydraulische Höhenunterschied h ist die Differenz zweier Standrohrspiegelhöhen in zwei Querschnitten des Probenkörpers (siehe Abbildung 2.10).

Durchlässigkeitsbeiwert: Der Durchlässigkeitsbeiwert k_f eines wassergesättigten Bodens ist nach dem Gesetz von Darcy der Verhältniswert zwischen der Filtergeschwindigkeit v und dem hydraulischen Gefälle i bei gleichmäßiger, linearer Durchströmung.

$$k_f = \frac{v}{i} \text{ durch einsetzen folgt } \rightarrow \boxed{k_f = \frac{Q * l}{A * h}}$$

Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die Größenordnung des Durchlässigkeitsbeiwertes.

Tabelle 2.4: Durchlässigkeitsbereiche in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert [15]

k _f [m/s]	Bereich
< 10 ⁻⁸	sehr schwach durchlässig
10 ⁻⁸ bis 10 ⁻⁶	schwach durchlässig
10 ⁻⁶ bis 10 ⁻⁴	durchlässig
10 ⁻⁴ bis 10 ⁻²	stark durchlässig
> 10 ⁻²	sehr stark durchlässig



Die Versuche zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes sind bei annähernd konstanter Raumtemperatur durchzuführen, wobei die Temperatur des Probenkörpers und des Wassers sich dieser Temperatur angepasst haben sollen. Die Viskosität des Wassers ist von der Temperatur abhängig. Deshalb wird bei gleichem hydraulischem Gefälle die Fließgeschwindigkeit und damit der Durchlässigkeitsbeiwert von der Temperatur des Wassers beeinflusst. Der im Versuch festgestellte Durchlässigkeitsbeiwert wird nach der Formel von Poiseuille auf eine Vergleichstemperatur von 10°C umgerechnet. Die Vergleichstemperatur von 10°C entspricht der durchschnittlichen Temperatur des Grundwassers. Nach Poiseuille berechnet sich der Durchlässigkeitsbeiwert bei einer Vergleichstemperatur von 10°C nach folgender Formel:

$$k_{10} = \frac{1,359}{1+0,0337*T+0,00022*T^2}*k_f$$

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten den Durchlässigkeitswert im Labor zu bestimmen, zum einen durch Versuche ohne Belastung der Probe (k_f Bestimmung bei konstanter Druckhöhe bzw. bei variabler Druckhöhe) und zum anderen durch Versuche mit Belastung der Probe (z.B. Kompressionsdurchlässigkeitsgerät).

Die Auswahl der Versuchanordnung ist entsprechend den jeweiligen Erfordernissen des Anwendungsfalles anzupassen. Je nach Bodenart bestehen verschiedene Möglichkeiten der Versuchsanordnung. Geeignete Versuchsanordnungen in Abhängigkeit von den Bodenarten sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Bei der Auswahl der Versuchsanordnung ist zu beachten, ob der Durchlässigkeitsbeiwert bei voller Wassersättigung benötigt wird, ob eine Bestimmung bei nicht voller Wassersättigung mit stationärer Strömung ausreicht oder ob nur eine überschlägige Ermittlung ohne Kontrolle der stationären Strömung genügt.

Wichtig für alle Versuchsanordnungen ist, dass sich der Sättigungsgrad während der Messphase nicht ändert bzw. sich das Messergebnis bei Wiederholung der Messung mit gleichem hydraulischen Gefälle nicht mehr ändert. Dies ist dann gegeben, wenn bei konstantem Druck und konstantem Gefälle die in die Probe einströmende Wassermenge der aus der Probe ausströmenden Wassermenge entspricht. Diese Forderung ist durch volle Sättigung der Probe am einfachsten zu erfüllen [15].

Der genaue Versuchsablauf der zur Untersuchung der Vulkanerde und der Zeolithe gewählt wurde, wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.



Tabelle 2.5: Geeignete Versuchsanordnungen in Abhängigkeit von den Bodenarten [15]

		Gerät	Gerät		Messung des hydraulischen Gefälles		Messung des Wasservolumens			Statischo	Sättigungo
Bodenart	Versuchs- zylinder	Kompressions- durchlässigkeitsgerät	Triaxialzelle od. Druckzelle	mehrere Standrohre	ein Standrohr	Druck- erzeuger	Messzylinder	Standrohr	Kapillare	Belastung	druck
Kurzzeichen	ZY	KD	ТХ	MS	ES	DE	MZ	ST	KP	SB	UO
Ton, Schluff											
Feinsand											
Mittel- und Grobsand											
Sand- Kies Gemisch						•			•		•
Sand- Ton Gemisch											
Kies- Sand- Ton Gemisch				•			•			•	
Legende:	Legende: 🔍 geeignet 🔍 nicht geeignet 👘 bedingt geeignet										



3 Praktische Durchführung der Versuche

3.1 Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung der drei Vulkanerdproben und der zwei Zeolithproben erfolgte nach DIN Norm 18123 [16]. Die Durchführung des Versuchs erfolgte am Institut für Prospektion und Angewandte Sedimentologie. Die Korngrößenverteilung dient als Grundlage für Beurteilungs- und Anwendungskriterien der Proben. Die Bezeichnung der Korngrößen erfolgte nach DIN 4020 und ist in Tabelle 3.1 angeführt [17].

		Benennung	Korngröße [mm]	
		Grobkies	>20 bis 63	
soder	KIES	Mittelkies	>6,3 bis 20	
ger E		Feinkies	>2 bis 6,3	
bindi		Grobsand	>0,6 bis 2	
licht	SAND	Mittelsand	>0,2 bis 0,6	
		Feinsand	>0,06 bis 0,2	
len	FF	Grobschluff	>0,02 bis 0,06	
r Bod	нги	Mittelschluff	>0,006 bis 0,02	
Idige	sc	Feinschluff	>0,002 bis 0,006	
bin	TON	Feinstkorn	<0,002	

Tabelle 3.1: Einteilung der Böden nach Korngrößen [17]



3.1.1 Versuchsdurchführung

Die Korngrößenverteilung der Proben wurde mittels Nasssiebung und Sedimentation bestimmt. Mit Hilfe der Nasssiebung wurde die Korngrößenverteilung für Korngrößen über 0,063 mm bestimmt, wobei die Sedimentation Ergebnisse für Korngrößen kleiner 0,063 mm lieferte. Korngrößen kleiner 0,001 mm können mit Hilfe der Sedimentation nicht weiter untersucht werden.

Im ersten Schritt erfolgte die **Nasssiebung**, die mit folgender Siebanordnung durchgeführt wurde: 4 mm; 2 mm; 1 mm; 0,5 mm; 0,25 mm; 0,125 mm und 0,063 mm. Die Probenmenge wurde dem in der Probe enthaltenen Größtkorn (geschätzt 2 mm) angepasst und betrug pro Probe ungefähr 150 g. Die Proben wurden im ersten Schritt im Trocknungsofen getrocknet und anschließend für ungefähr 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um enthaltene Kornaggregate aufzulösen. Die Wassergehaltsbestimmung erfolgte anhand einer anderen Teilprobe bei 105°C. Die Nasssiebung erfolgte dann mit einer Siebmaschine der Firma Retsch im Intervallbetrieb. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Die Siebdauer wurde anhand der Trübung des Siebdurchganges < 0,063 mm bestimmt und betrug für jede Probe annähernd 25 Minuten. Nach Ablauf der Siebung wurden die einzelnen Siebrückstände in Porzellanschalen überführt und bis zur Massenkonstanz bei 105°C im Trocknungsschrank getrocknet. Der Siebdurchgang < 0,063 mm wurde in Behältern aufgefangen und diente als Ausgangsmaterial für den nachfolgenden **Sedimentationsversuch**.





Abbildung 3.1: Versuchsanordnung Nasssiebung

Nachdem sich die Fraktion < 0,063 mm in den Behältern abgesetzt hatte (siehe Abbildung 3.2), wurde das Wasser abgehoben und die Proben im Trocknungsschrank bei 35°C, mehrere Tage bis zur Massenkonstanz getrocknet. Höhere Trocknungstemperaturen wurden wegen der möglichen Veränderung der enthaltenen Tone nicht gewählt.



Abbildung 3.2: Absetzung der Fraktion < 0,063 mm

Da die Maße der Aräometer und der Messzylinder von Hersteller zu Hersteller verschieden ausfallen, mussten die Kennwerte eines jeden Aräometers ermittelt werden. Dazu wurde jedes Aräometer, sowie jeder verwendete Messzylinder genau vermessen. Vor Versuchsbeginn war es außerdem wichtig, die Korrektur der Aräometerablesung zu bestimmen. Beim Versuch wurde das Aräometer am oberen Meniskusrand abgelesen, jedoch gilt die Skala des Aräometers für den ebenen Wasserspiegel. Deshalb war der Aräometerablesung eine Meniskuskorrektur zuzuzählen.



Außerdem war die Dichte des Wassers durch die Zugabe eines Dispergierungsmittels etwas größer als die von destilliertem Wasser. Dadurch war eine weitere additive Korrektur erforderlich. Um die Summe dieser beiden Korrekturen sowie eine weitere Korrektur für einen etwaigen Nullpunktsfehler des Aräometers zu ermitteln, wurden 25 cm³ des Dispergierungsmittels in einen Messzylinder gegeben und mit destilliertem Wasser auf 1000 cm³ aufgefüllt. Das Aräometer wurde eingetaucht und am oberen Meniskusrand wurde der Skalenwert abgelesen, der gleichzeitig der gesuchten Korrektur c_m entsprach.

Die Proben wurden nach der Trocknung mit 25 cm^3 Dispergierungsmittel (Natriumpyrophosphat – Na₄P₂O₇ · 10H₂O) und ca. 100 cm³ destilliertem Wasser vermischt und gerührt, um der Flockenbildung entgegenzuwirken.

Anschließend wurden die Proben restlos in einen Messzylinder gespült und dieser auf 1000 cm³ aufgefüllt. Die Suspension wurde im Messzylinder einige Minuten lang durchgeschüttelt, wobei der Zylinder wiederholt vollkommen umgekippt wurde.

Nach dem Durchschütteln wurden die Zylinder mit der Suspension abgestellt, gleichzeitig wurde die Stoppuhr ausgelöst und das Aräometer in die Suspension so eingetaucht, dass es frei schwamm. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.3 ersichtlich.



Abbildung 3.3: Versuchsanordnung Sedimentation

Nach 30 Sekunden, 1, 2 und 5 Minuten wurde der Messwert am Aräometer abgelesen. Danach wurde das Aräometer aus der Suspension vorsichtig entfernt, mit destilliertem Wasser abgespült und nach 15 und 45 Minuten sowie nach 2, 6 und 24 Stunden wurde wieder der Messwert am Aräometer abgelesen. Die Temperatur wurde ebenfalls unmittelbar nach jeder Messung aufgenommen.


3.1.2 Versuchsauswertung

Zur Versuchsauswertung der **Nasssiebung** wurden die Rückstände auf den Sieben und in der Auffangschale ausgewogen und in Prozent Siebrückstand umgerechnet. Außerdem wurde auch der Siebdurchgang berechnet. Tabelle 3.2 bis Tabelle 3.6 zeigen die Siebrückstände und Siebdurchgänge der einzelnen Fraktionen. Der Massenunterschied zwischen der Einwaage und der Summe der Rückstände durfte laut DIN Norm 18123 nicht mehr als 1 % der Einwaage betragen. Der Siebverlust ist ebenfalls in den Tabellen ersichtlich.

Die Berechnung des Siebrückstandes und des Siebdurchganges erfolgte nach folgenden Formeln [16]:

$$Siebrückstand [\%] = \frac{Siebrückstand [g]}{Summe aller Siebrückstände [g]} *100 [\%]$$

Siebdurchgang [%] =
$$100 [\%] - \sum_{\min Korngröße}^{\max Korngröße} Siebrückstand [\%]$$

Tabelle 3.2: Vulkanerde 5-20 cm u.F. – Siebdurchgang und Siebrückstand

Vulkanerde 5-20 cm u.F.	Korngröße [mm]	Masse - Rückstand [g]	Siebrückstand [%]	Siebdurchgang [%]
Einwaage feucht: 153,243g	4,000	0,000	0,00	100,00
Wassergehalt: 19,28%	2,000	0,122	0,10	99,90
Einwaage trocken: 123,698g	1,000	9,554	7,74	92,16
	0,500	9,152	7,41	84,75
Siebverlust: 0,247g (0,20%)	0,250	6,336	5,13	79,62
	0,125	17,584	14,24	65,37
	0,063	13,893	11,25	54,12
	<0,063	66,810	54,12	0,00
	Summe	123,451	100,00	



Vulkanerde 20-40 cm u.F.	Korngröße [mm]	Masse - Rückstand [g]	Siebrückstand [%]	Siebdurchgang [%]
Einwaage feucht: 153,374g	4,000	-	-	-
Wassergehalt: 19,88%	2,000	0,000	0,00	100,00
Einwaage trocken: 122,883g	1,000	8,556	6,97	93,03
	0,500	12,096	9,86	83,17
Siebverlust: 0,186g (0,15%)	0,250	9,611	7,83	75,34
	0,125	20,048	16,34	59,00
	0,063	18,208	14,84	44,16
	<0,063	54,178	44,16	0,00
	Summe	122,697	100,000	

Tabelle 3.3: Vulkanerde 20-40 cm u.F. – Siebdurchgang und Siebrückstand

Tabelle 3.4: Vulkanerde 40-60 cm u.F. – Siebdurchgang und Siebrückstand

Vulkanerde 40-60 cm u.F.	Korngröße [mm]	Masse - Rückstand [g]	Siebrückstand [%]	Siebdurchgang [%]
Einwaage feucht: 153,875g	4,000	0,000	0,00	100,00
Wassergehalt: 18,41%	2,000	0,015	0,01	99,99
Einwaage trocken: 125,548g	1,000	12,244	9,77	90,22
	0,500	12,304	9,82	80,40
Siebverlust: 0,236g (0,19%)	0,250	11,248	8,98	71,42
	0,125	23,002	18,36	53,07
	0,063	17,631	14,07	39,00
	<0,063	48,868	39,00	0,00
	Summe	125,312	100,00	



Zeolith Argo Clino	Korngröße [mm]	Masse - Rückstand [g]	Siebrückstand [%]	Siebdurchgang [%]
Einwaage feucht: 151,690g	4,000	0,000	0,00	100,00
Wassergehalt: 10,91%	2,000	56,274	41,71	58,29
Einwaage trocken: 135,144g	1,000	46,650	34,57	23,72
	0,500	7,926	5,87	17,85
Siebverlust: 0,213g (0,16%)	0,250	2,915	2,16	15,69
	0,125	2,329	1,73	13,96
	0,063	2,202	1,63	12,33
	<0,063	16,635	12,33	0,00
	Summe	134,931	100,00	

Tabelle 3.5: Zeolith Argo Clino – Siebdurchgang und Siebrückstand

Tabelle 3.6: Zeolith Nat Min 9000 – Siebdurchgang und Siebrückstand

Zeolith Nat Min 9000	Korngröße [mm]	Masse - Rückstand [g]	Siebrückstand [%]	Siebdurchgang [%]
Einwaage feucht: 101,095g	4,000	-	-	-
Wassergehalt: 11,29%	2,000	0,000	0,00	100,00
Einwaage trocken: 89,683g	1,000	0,056	0,06	99,94
	0,500	15,796	17,66	82,28
Siebverlust: 0,242g (0,27%)	0,250	14,265	15,95	66,33
	0,125	12,029	13,45	52,88
	0,063	11,016	12,32	40,56
	<0,063	36,279	40,56	0,00
	Summe	89,441	100,00	

Die Grundlage für den **Sedimentationsversuch** ist, dass verschieden große Körner im stehenden Wasser mit unterschiedlicher Geschwindigkeit sinken. Durch das je nach Korngröße unterschiedlich schnelle Absinken der Körner verändert sich auch die Verteilung der Korngröße und damit auch die Verteilung der Dichte in der Suspension über die Höhe des Standglases.



Der Zusammenhang zwischen Korngröße, Dichte und Sinkgeschwindigkeit wurde durch das Gesetz von Stokes bestimmt:

$$d = \sqrt{\frac{18,35*\eta}{\rho_s - \rho_w}*v} \quad \text{wobei für die Sinkgeschwindigkeit gilt:} \quad v = \frac{h_\rho}{t}$$

v...... Sinkgeschwindigkeit [cm/s]

t..... Zeit [s]

d...... Korndurchmesser [mm]

η..... dynamische Viskosität des Wassers [Ns/m²]

 ρ_W Dichte des Wassers [g/cm³]

ρ_S.....Korndichte [g/cm³]

 h_{ρ}der Aräometerablesung entsprechende Höhe [cm]

Für die Berechnung von h_{ρ} gilt folgende Beziehung (die Abmessungen sind der Abbildung 3.4 zu entnehmen):

$$h_{\rho} = h_1 + \frac{1}{2} \ast \left(h - \frac{V_A}{A_Z} \right)$$

h1.....der Abstand zwischen dem Ansatz des Stängels und der Ablesung [cm]

h.....die Höhe des Aräometerkörpers bis zum Ansatz des Stängels [cm]

V_A.....Inhalt des Aräometerkörpers [cm³]

Az.....Querschnittsfläche des Messzylinders [cm²]



Abbildung 3.4: Abmessungen eines Aräometers [16]



Für die Bestimmung der Dichte des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur T [°C] wurde folgende Formel angewendet:

$$\rho_W = \frac{1}{1 + [(2,31*T - 2,0)^2 - 182]*10^{-6}}$$

Für die Viskosität der Suspension in Abhängigkeit von der Temperatur T [°C] gilt:

 $\eta = \frac{0,00178}{1 + 0,0337 * T + 0,00022 * T^2}$

Die Bestimmung der Korndichte ρ_S erfolgte mit der Pyknometermethode, die Versuchsdurchführung findet sich auf der nächsten Seite.

Der Siebdurchgang entspricht dem Massenanteil a und wurde in Abhängigkeit von der Korngröße als Körnungslinie aufgetragen. Die Berechnung des Siebdurchganges erfolgte nach folgender Formel:

$$a = \frac{100}{m_d} * \frac{\rho_s}{\rho_s - 1} * (R + C_T)$$

m_d...... Einwaage trocken [g]

 ρ_{S}Korndichte [g/cm³]

R.....verbesserter Hilfswert [g]

C_T......Korrekturwert, der den Einfluss der Temperatur berücksichtigt. Der Korrekturwert wurde der DIN Norm 18123 entnommen.

Für die Berechnung des verbesserten Hilfswertes gilt folgende Formel:

$$R = R' + C_m$$

wobei für R' gilt:

```
R' = (\rho' - 1) * 10^3
```

R'......Hilfswert, der sich aus der Aräometerablesung errechnet [g]

- p'.....Aräometerablesung, Dichte der Suspension [g/cm³]
- C_m......Korrektur der Aräometerablesung [g]



Bestimmung der **Korndichte** ρ_s erfolgte mittels Kapillarpyknometer nach Die DIN Norm 18124 [18]. Im folgenden wird kurz die Vorgehensweise beschrieben. Zunächst wurde die Masse des Kapillarpyknometers m_p einschließlich Stopfen gemessen. Danach musste das Pyknometer mit destilliertem Wasser gefüllt und verschlossen werden. Es durften dabei keine Luftblasen unter dem Stopfen bleiben und die Kapillare musste auch vollständig mit Wasser gefüllt sein. Im nächsten Schritt wurde das Kapillarpyknometer mit Stopfen und Wasserfüllung gewogen ($= m_p + m_{WT}$). Mit Hilfe der Dichte des destillierten Wassers bei Versuchsbedingungen ließ sich einfach das Volumen des Kapillarpyknometers bestimmen:

$$V_{PT} = \frac{m_{WT}}{\rho_{WT}}$$

Nachdem das Kapillarpyknometer getrocknet war, wurden ca. 20g der trockenen Probe in das Pyknometer eingewogen ($= m_p + m_d$). Als nächstes wurde das Pyknometer mit destilliertem Wasser bis auf ca. 3cm unter dem Rand aufgefüllt und im Exikkator entlüftet. Abschließend wurde mit destilliertem Wasser aufgefüllt und abgewogen (m₂ = m_p + m_d + m_{WT}). Die Bestimmung der Korndichte erfolgte somit nach:

Volumen des Wassers:

Volumen der festen Bestandteile:

daraus folgt für die Korndichte:

$$\rho_{S} = \frac{m_{d}}{V_{K}}$$

$$V_{WT} = \frac{m_{WT}}{\rho_{WT}} = \frac{m_2 - (m_p + m_d)}{\rho_{WT}}$$
$$V_K = V_{PT} - V_{WT}$$
$$m_d$$

3.2 TOC – Bestimmung

Die Durchführung des Versuchs erfolgte am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik. Die TOC – Bestimmung erfolgte nach ÖNORM 13137 mittels Indirektmethode [19]. Zur Probenvorbereitung wurden die Proben gemahlen und luftgetrocknet.

Vor Beginn der Messung wurde das TOC – Analysengerät mit Standards bekannter Konzentration kalibriert. Von jeder Probe wurde der TC – Wert dreimal bestimmt, wobei jeweils bei der ersten Messung die Einwaage ins Quarzschiffchen ungefähr 50 mg betrug. Bei den zwei darauffolgenden Messungen pro Probe wurden die Einwaagen auf den Gehalt an Kohlenstoff abgestimmt. Das Quarzschiffchen mit der Probe wurde in den Infrarot – Klappofen geschoben und verweilte dort ca. 10 min. Nach dem Ende der Analyse und dem Abkühlen des Ofens konnte das Quarzschiffchen wieder herausgezogen werden.

Für die Bestimmung des TIC wurden die Proben direkt in das Strippgefäß der TIC – Einrichtung eingewogen und nach Spülung mit Sauerstoff wurden die Proben mit Phosphorsäure (H_3PO_4) versetzt. Somit war es möglich nur anorganisch gebildetes Kohlenstoffdioxid im Detektor zu analysieren und so einen TIC – Prozentwert zu erhalten.



3.3 Bestimmung der Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na und Si mittels Flammen – AAS

Die Durchführung des Versuchs erfolgte am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik.

3.3.1 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurden die Proben in der Mikrowelle aufgeschlossen. Dazu wurden 0,2 g der Proben in Teflonbehälter eingewogen und nacheinander mit jeweils 6 ml Salpetersäure (HNO₃), 2 ml Salzsäure (HCI) und 2 ml Tetrafluoroborsäure (HBF₄) versetzt. Für jede Probe wurden jeweils drei Teilproben aufgeschlossen. Die Teflonbehälter wurden anschließend verschlossen und in die Mikrowelle eingespannt. Danach wurde das Aufschlussprogramm am PC gestartet. Nach dem Abkühlen der Proben (nach ca. 3 Stunden) wurden diese aus der Mikrowelle genommen und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Die aufgeschlossenen und verdünnten Proben wurden im nächsten Schritt im Flammen – AAS auf folgende Elemente untersucht: AI, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na und Si. Für AI und Si erfolgte die Bestimmung in einer Lachgas – Acetylenflamme und für alle anderen Elemente in einer Acetylenflamme. Zuerst wurden die Standards für die zu bestimmenden Elemente hergestellt und die Eichkurven aufgenommen. Danach erfolgte die Messung der jeweiligen Elemente in den Proben. In Abbildung 3.5 ist der Flammen – AAS gezeigt.



Abbildung 3.5: Flammen – AAS



3.3.2 Versuchsauswertung

Die Auswertung der Messwerte erfolgte direkt am PC des Flammen – AAS. Die Software lieferte die Konzentration der einzelnen Elemente für die zu untersuchenden Proben. Die Umrechnung der Konzentration [mg / I] in Gehalte [mg / kg] wurde folgendermaßen durchgeführt:



Des weiteren erfolgte die Berechnung der Standardabweichung sowie der relativen Standardabweichung nach folgenden Formeln:



Dabei bedeutet:

n...... Anzahl der Einzelmesswerte

x_i......Einzelmesswert

x..... Mittelwert

Im Anhang sind die Analysen der einzelnen Proben angeführt. Die Tabellen zeigen bereits die berechneten Gehalte, sowie jeweils die Mittelwerte der Messungen, die Standardabweichung und die relative Standardabweichung. Außerdem sind die gerundeten Gehalte angeführt.



3.4 Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität

Die Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität sowie der Gehalte an den austauschbaren Kationen Mg, Na, K, Ca, Mn, Fe und Al erfolgte nach DIN ISO Norm 11260 [20]. Die Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität (KAK) der Bodenproben erfolgte beim pH – Wert des Bodens. Die Durchführung des Versuchs erfolgte ebenfalls am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik.

3.4.1 Versuchsdurchführung

Für den Versuch wurden jeweils 2,5 g luftgetrockneter Boden in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit einer Bariumchloridlösung (BaCl₂) der Konzentration 0,1 mol/l hinsichtlich Barium gesättigt. Um den Boden mit Barium zu sättigen, wurden die Proben 1 h geschüttelt (siehe Abbildung 3.6) und danach für 10 Minuten bei 15000 U/min in der Zentrifuge zentrifugiert. Danach war es möglich, die überstehende Lösung zu dekantieren und in einem 100 ml Messkolben überzuführen. Dies wurde dreimal wiederholt, bis der Boden vollkommen mit Barium gesättigt war. Danach wurde der Messkolben mit Bariumchloridlösung der Konzentration 0,1 mol/l auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung diente gleichzeitig auch zur Bestimmung der Gehalte an austauschbaren Kationen (Mg, Na, K, Ca, Mn, Fe und Al) mittels Flammen – AAS.



Abbildung 3.6: Schüttelapparatur

Anschließend wurde das Austauschgleichgewicht des Bodens mit einer Bariumchloridlösung der Konzentration 0,0025 mol/l eingestellt. Dazu wurden die Proben über Nacht mit dieser Lösung geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren bei 15000 U/min wurde die überstehende Lösung dekantiert und der Boden mit 30 ml Magnesiumsulfat (MgSO₄) der Konzentration 0,02 mol/l vermengt und über Nacht geschüttelt.



Das gesamte vorhandene Barium, sowohl in Lösung als auch adsorbiert, wurde dadurch in Form des hochgradig unlöslichen Bariumsulfats ausgefällt, und damit wurden die Austauschionenplätze vollständig durch Magnesium besetzt. Nach dieser Behandlung wurden die Proben wiederum bei 15000 U/min zentrifugiert und die überstehende Lösung über ein grobes Filterpapier in einen Erlenmeyerkolben abfiltriert.

Die Bestimmung des Magnesiumüberschusses erfolgte wiederum mittels Flammen – AAS. Außerdem wurde eine Blindlösung hergestellt, indem die oben beschriebenen Schritte ohne Zugabe von Boden durchgeführt wurden.

3.4.2 Versuchsauswertung

Die Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität erfolgte durch Messung der Magnesiumkonzentration in der abfiltrierten Lösung mittels Flammen – AAS. Die Bestimmung der Magnesiumkonzentration erfolgte analog dem Kapitel 3.3 "Bestimmung der Elemente AI, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na und Si mittels Flammen – AAS".

Die gemessene Magnesiumkonzentration in den Probenlösungen wurde auf das Volumen der im zentrifugierten Boden zurückgehaltenen Flüssigkeit nach der Behandlung mit Bariumchloridlösung der Konzentration 0,0025 mol/l nach folgender Formel korrigiert:

c –	$c_1 * (m_{MgSO_4} + m_2 - m_1)$
$c_2 -$	m_{MgSO_4}

Dabei ist:

c₂...... korrigierte Magnesiumkonzentration in der Probe [mmol/l]

- $c_1 gemessene \; Magnesiumkonzentration \; in \; der \; Probe \; [mmol/l]$
- m1...... Masse des Zentrifugierröhrchens mit lufttrockenem Boden [g]
- m₂......Masse des Zentrifugierröhrchens mit feuchtem Boden [g] (nach Behandlung über Nacht mit Bariumchloridlösung der Konzentration 0,0025 mol/l)

m_{MgSO4}.Masse an 0,1 M Magnesiumsulfat (30g) [g]



Die effektive Kationenaustauschkapazität (KAK_{eff}) des Bodens ist somit die Differenz zwischen der Magnesiumkonzentration in der Blindlösung und der Magnesiumkonzentration in der abfiltrierten Bodenlösung und wurde mit folgender Formel berechnet:

$$KAK = \frac{V_{MgSO_4} * (c_{b1} - c_2)}{m}$$

Dabei ist:KAK.... Kationenaustauschkapazität des Bodens [cmol+ / kg]
c_2...... korrigierte Magnesiumkonzentration in der Probe [mmol/l]
c_b1...... Magnesiumkonzentration in der Blindlösung [mmol/l]
m...... Masse der eingewogenen lufttrockenen Probe [g]
VMgSO4..Volumen an zugesetztem 0,1 M Magnesiumsulfat (30ml) [l]

Die Bestimmung der Gehalte an austauschbaren Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe und Al erfolgte wiederum mittels Flammen – AAS. Die Auswertung der Messwerte erfolgte direkt am PC, wobei die Software die Konzentration [mg/l] der einzelnen Elemente für die zu untersuchenden Proben lieferte. Die gemessene Konzentration in der Blindprobe wurde von der gemessenen Konzentration in den Bodenlösungen abgezogen. Die Umrechnung von mg/l in cmol+/kg erfolgte sinngemäß nach:



Im Anhang befinden sich die Tabellen mit den Ergebnissen der AAS – Auswertung für die Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und für die austauschbaren Kationen.



3.5 Bestimmung der Anionenaustauschkapazität

Die Bestimmung der Anionenaustauschkapazität wurde im Labor des Instituts für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, nach einer im Buch "Bodenkunde" von D.L. Rowell beschriebenen Methode bestimmt [10].

3.5.1 Versuchsdurchführung

Es wurden jeweils 4 g lufttrockener Feinboden in Injektionsspritzen mit Kapillarschlauch eingefüllt. Wie in Abbildung 3.7 dargestellt, wurde unterhalb und oberhalb der Probe Watte gegeben, um die Probe beim Extrahieren nicht zu verlieren. Nach der Verdichtung der Probe mittels Injektionskolben wurden 5 ml 2 mM NH₄CI – Lösung in das Röhrchen gefüllt, der Kapillarschlauch verschlossen und die Apparatur über Nacht stehen gelassen. Die Bodenproben wurde dadurch in einen Gleichgewichtszustand gebracht. Am darauffolgenden Tag wurden die Proben mehrmals mit jeweils 5 ml 2 mM NH₄CI – Lösung über einen Zeitraum von 3 h hinweg gespült, wobei der Verbrauch bei insgesamt 50 ml Lösung lag. Durch die Spülung mit 5 ml 2 mM NH₄CI – Lösung wurde der Boden mit Chlorid gesättigt. Diese Lösung wurde verworfen. Die Spritzen mit den nassen Proben wurden gewogen, um das Volumen der Lösung zu bestimmen, die im Boden festgehalten wurde. Die Wägung wurde unter der Annahme Masse ist gleich Volumen durchgeführt. Daraufhin erfolgte die Spülung der Proben mit jeweils 5 ml 20 mM KNO₃ über einen Zeitraum von 3 h hinweg mit wiederum insgesamt 50 ml. Durch die Spülung der Proben mit KNO₃ wurde das Chlorid verdrängt und die Lösung aufgefangen. Diese Extraktionslösung wurde gewogen und mittels Ionenchromatographie die Chloridkonzentration in der gewonnenen Lösung bestimmt.



Abbildung 3.7: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Anionenaustauschkapazität



3.5.2 Versuchsauswertung

Die Bodenproben wurden mit 2 mM $NH_4CI - L$ ösung in einen Gleichgewichtszustand gebracht. In diesem Zustand ist die Anionenaustauschkapazität mit CI^- – Ionen gesättigt. In der Spritze befand sich freie $NH_4CI - L$ ösung. Durch Wägung wurde die Masse der im Boden enthaltenen Lösung bestimmt. Chlorid wurde anschließend durch KNO₃ verdrängt, wobei die Chloridkonzentration mittels Ionenchromatographie gemessen wurde.

Im folgenden wird die Berechnung der Anionenaustauschkapazität für die Vulkanerde 5-20cm u.F. gezeigt, bei den anderen Proben erfolgte die Berechnung analog.

Im ersten Schritt wurde die Menge an CI^- – Ionen, die nach der Sättigung im Boden enthalten sind, bestimmt. Die Sättigung des Bodens erfolgte, wie bereits erwähnt, mit 2 mM NH₄CI – Lösung. Die Spritze wurde im trockenen Bodenzustand und im gesättigten Bodenzustand gewogen und somit die Menge an NH₄CI im Boden bestimmt:

2 mM NH₄Cl......1000ml x......3,0802ml \rightarrow x=0,0062 mM NH₄Cl (befindet sich im Boden)

Daraus ergibt sich für die Menge an Cl⁻ – Ionen im gesättigten Boden:

```
m = 0,0062 mM NH<sub>4</sub>Cl * [Molaren Masse von Cl (=35,4527)] = 0,2184 mg Cl<sup>-</sup>
```

Im nächsten Schritt wurde die Chloridkonzentration in der verdrängten Bodenlösung bestimmt, dies erfolgte mittels Ionenchromatographie. Der Ionenchromatograph lieferte die Ergebnisse in mg/l, sodass nur noch auf die Menge in der Extraktionsflüssigkeit zurückgerechnet werden musste. Dazu wurde das Volumen der Extraktionsflüssigkeit mittels Wägung bestimmt. Somit betrug die Menge an Cl⁻ – Ionen in der Extraktionsflüssigkeit:

```
gemessene Konzentration an Cl^-:129,1659 mg/lVolumen der Extraktionsflüssigkeit:0,0488 l\rightarrow 6,3033 mg Cl^- in Extraktionslösung
```

Aus der Differenz an Cl⁻ – Ionen in der Extraktionslösung und der Bodenlösung wurde die Anionenaustauschkapazität wie folgt berechnet:

$$AAK \left[\frac{mol}{kg}\right] = \frac{Differenz \ an \ Cl^{-} - Ionen \left[g\right]}{Molare \ Masse \ Cl \left[\frac{g}{mol}\right] * eingewogenen \ Bodenmasse \left[kg\right]} = 0,0271 \frac{mol}{kg}$$
$$\Rightarrow AAK = 2,71 \frac{cmol}{kg}$$



3.6 pH – Wert und Pufferkapazität

Der **pH – Wert** eines Bodens steht mit vielen Eigenschaften der Böden in mehr oder weniger enger Beziehung und kann leicht gemessen werden. Er ist daher einer der wichtigsten und am häufigsten verfügbaren Bodenkenngrößen und wird zur Einteilung von Böden verwendet.

Die pH – Wert Messung wurde mittels pH – Meter mit destilliertem Wasser und mit 0,01 M KCI – Lösung im Labor des Instituts für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik durchgeführt. Zur Bestimmung des pH – Wertes wurden jeweils etwa 10 g der luftgetrockneten Proben in Bechergläser eingewogen. Den ersten fünf Proben wurden jeweils 90 ml destilliertes Wasser und den zweiten fünf Proben jeweils 25 ml 0,01 M KCI – Lösung zugegeben. Die Homogenisierung erfolgte durch 10 min Rühren am Magnetrührer. Nach der Kalibrierung des pH – Meters mit Standardpufferlösungen konnten die Messungen durchgeführt werden. Aus jeweils 3 Messungen wurde der Mittelwert bestimmt.

Die **Pufferkapazität** wurde durch Zugabe von Säure und Base nach einer im Buch "Bodenkunde" von D.L.Rowell beschriebenen Methode bestimmt [10].

Zur Messung der Boden – Pufferkapazität wurden jeweils 10 g luftgetrocknete Bodenprobe in 100 ml Bechergläser gefüllt und 25 ml 0,1 M KCI – Lösung zugegeben. Der Versuch könnte auch mit Wasser anstatt mit KCI – Lösung durchgeführt werden, aber die Zugabe von KCI hätte dann die Chloridkonzentration der Lösung zunehmend erhöht. Um Messfehlern aufgrund des Salzeffekts auszuweichen, wurde der Versuch mit KCI – Lösung gestartet. Mittels Magnetrührer wurden die Proben homogenisiert und der pH – Wert gemessen. Dann wurden jeweils 0,5 ml 0,1 M HCI zugegeben, 15 min gerührt und der pH – Wert erneut gemessen. Die Säurezugabe und die Messungen wurden solange wiederholt bis der gewünschte pH – Bereich abgedeckt war.

Im nächsten Schritt wurde der Versuch mit NaOH gestartet. Dazu wurde jeweils 0,1 M NaOH zugegeben, wieder 15 min gerührt und der pH – Wert gemessen. Die Basenzugabe wurde ebenfalls solange wiederholt bis der gewünschte pH – Bereich abgedeckt war.

Am Ende des Versuches konnten die Pufferkurven für die einzelnen Proben ermittelt werden, indem der pH – Wert gegen die zugegebene Säure- bzw. Basenmenge aufgetragen wurde. Des weiteren wurde bestimmt, in wie weit Aluminium und auch Eisen an der Pufferung beteiligt sind. Dazu wurde jeweils beim Boden pH – Wert im sauren und im basischen Bereich der Aluminium- und Eisengehalt in der Lösung bestimmt. Die Bodenlösung wurde abfiltriert und mittels AAS wurden die Konzentrationen bestimmt. Für die Bestimmung der Konzentrationen an Aluminium und Eisen im basischen Bereich. wurde 12 ml 0,1 M NaOH – Lösung den Proben zugegeben. Für die Bestimmung von Aluminium und Eisen im sauren Bereich wurde 8 ml 0,1 M HCI – Lösung den Bodenproben zugegeben.



3.7 Bestimmung der Proctordichte

Die Bestimmung der Proctordichte erfolgte nach DIN Norm 18127 [12]. Der Proctorversuch wurde am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik durchgeführt. Zweck des Proctorversuches ist es, die Trockendichte eines Bodens nach Verdichtung unter festgelegten Versuchsbedingungen als Funktion des Wassergehaltes zu ermitteln. Der Versuch dient der Abschätzung der auf Baustellen erreichbaren Dichte des Bodens und liefert eine Bezugsgröße für die Beurteilung der im Baugrund vorhandenen Dichte. Das Ergebnis des Proctorversuches lässt auch erkennen, bei welchem Wassergehalt man einen Boden am günstigsten verdichten kann, um bestimmte Trockendichten zu erreichen.

3.7.1 Versuchsdurchführung

Die Verdichtung der Bodenproben erfolgte in einem Versuchszylinder aus Stahl, dessen Abmessungen sich nach dem Größtkorn der Bodenprobe richteten. Im Fall der untersuchten Vulkanerde und Zeolithe liegen die Größtkorndurchmesser bei 2 bzw. 4 mm, weshalb die Wahl auf den kleinsten Versuchszylinder mit 100 mm Durchmesser fiel.

Die Probenmenge richtete sich ebenfalls nach dem Größtkorn und der demnach zu wählenden Größe des Versuchszylinders. Die Probenmenge sollte unverdichtet mindestens das zweifache, möglichst aber das vierfache Volumen des Versuchszylinders betragen. Darüber hinaus war auch der Wassergehalt für die Bestimmung der Probenmenge zu berücksichtigen. Für den Proctorversuch waren somit ungefähr zwei Kilogramm Probenmenge erforderlich.

Zu Beginn wurden die Bodenproben bei 80°C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Den trockenen Bodenproben wurde im nächsten Schritt eine genau definierte Wassermenge zugegeben. Für den ersten Einzelversuch sollte die Bodenprobe einen Wassergehalt haben, der hinreichend weit unter dem geschätzten optimalen Wassergehalt liegt.

Als nächstes wurde der Aufsatzring am Proctortopf montiert und die erste Schicht Vulkanerde mit einer Handschaufel eingefüllt. Die Oberfläche der Schicht wurde danach mit einem Stahlstempel leicht angedrückt und mit einem Fallgewicht von 2,5 kg und 25 Schlägen aus einer Höhe von 300 mm verdichtet. Dies wurde dreimal wiederholt. Wichtig hierbei war, dass alle drei Schichten eine gleiche Dicke aufwiesen und dass der Versuchszylinder von der verdichteten Probe ausgefüllt wurde. Ein etwaiger Überstand der Probe durfte dabei nicht mehr als 10 mm in den Aufsatzring hineinreichen. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.8 zu sehen.





Abbildung 3.8: Versuchsanordnung Proctordichte

Die Schläge sollten dabei in 3 bis 4 Umläufen so auf die Schichtoberfläche auftreffen, dass diese gleichmäßig bedeckt wurde (siehe Abbildung 3.9).

Außerdem mussten die Schläge ohne Zeitunterbrechung durchgeführt werden (alle 1,5 bis 2 Sekunden ein Schlag). Nachdem die 3 Schichten verdichtet waren, wurde der Aufsatzring abgenommen und der Teil der Probe, der über den Versuchszylinder reichte, wurde vorsichtig entfernt. Die Oberfläche der Probe wurde danach mit einem Stahllineal genau auf Höhe des Zylinderrandes abgeglichen. Anschließend wurde der Versuchszylinder mit Inhalt gewogen.





Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Schläge im Versuchszylinder

Nach dem ersten Einzelversuch wurden in gleicher Weise weitere Einzelversuche mit derselben Bodenprobe bei jeweils höherem Wassergehalt durchgeführt. Anschließend wurden die Versuchszylinder mit Inhalt wiederum gewogen. Um die Proben gleichmäßig zu durchfeuchten, genügte es, diese nach Wasserzugabe 10 Minuten abgedeckt stehen zu lassen und danach durchzumischen.

Der zu jedem Einzelversuch gehörende Wassergehalt am Ende bestimmt. Dazu war es notwendig, die Feuchtmasse der gesamten Probe unmittelbar nach jedem Einzelversuch zu bestimmen. Bei Versuchende wurde die gesamte Probe getrocknet und die Trockenmasse bestimmt. Die Differenzen der verschiedenen Feuchtmassen zu der am Ende bestimmten Trockenmasse ergab die jeweiligen Wassermengen der Einzelversuche.



3.7.2 Versuchsauswertung

Der Wassergehalt für jeden Einzelversuch errechnete sich nach:

$$w = \frac{m_w}{m_d}$$

 m_wMasse der feuchten Probe [g] m_dTrockenmasse [g]

Die Dichte der Proben für jeden Einzelversuch wurde ebenfalls bestimmt, wobei das Volumen des Proctortopfes durch Abmessen bestimmt wurde.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

m.....Masse des Proctortopfes mit Probe [g]

V.....Volumen Proctortopf [cm³]

Die Trockendichte berechnete man folgendermaßen:

$$\rho_d = \frac{\rho}{1+w} = \frac{m_d}{V}$$

Die Trockendichte und die zugehörigen Wassergehalte wurden grafisch dargestellt und daraus die Proctordichte und auch der optimale Wassergehalt bestimmt. Die Trockendichte, die dem höchsten Punkt dieser Kurve entspricht, ist die Proctordichte und der diesem Punkt entsprechende Wasserhalt ist der optimale Wassergehalt.

Des weiteren wurde die Sättigungskurve für 100 % Sättigung des gesamten Porenraumes bestimmt und grafisch dargestellt. Sie ist von der Korndichte ρ_d der Probe abhängig und errechnete sich nach folgender Beziehung:

$$\rho_d = \frac{\rho_S}{1 + \frac{w * \rho_S}{\rho_W * S_r}}$$

 S_rSättigungszahl S_r =1 ρ_WDichte des Wasser ρ_sSättigungsdichte [g/cm³]



3.8 Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes k_f

Der Durchlässigkeitswert wurde in dieser Arbeit nach DIN NORM 18130 bestimmt [15]. Für die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes wurde eine Wasserdurchlässigkeitszelle mit veränderlichem hydraulischem Gefälle gewählt. Der Versuch wurde am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik durchgeführt.

3.8.1 Versuchsdurchführung

Das veränderliche hydraulische Gefälle wurde mit Hilfe von Standrohren erzeugt. Die Standrohre waren an einem Messständer an der Wand montiert und hatten Innendurchmesser von 4, 6 und 8 mm. Dadurch konnten unterschiedliche Durchflussmengen abgedeckt werden. Die oberste Öffnung der Standrohre befand sich auf einer Höhe von 220 cm. Für die Ermittlung der Durchlässigkeit wurde die Spiegelhöhe der Wassersäule im Standrohr in bestimmten Zeitabständen gemessen. In Abbildung 3.10 ist der Messständer mit den drei Standrohren gezeigt.



Abbildung 3.10: Messständer mit drei Standrohren

Die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes erfolgte bei maximaler Trockendichte, d.h. bei der zuvor bestimmten Proctordichte. Dazu wurden die Proben im Proctortopf verdichtet und anschließend in die Wasserdurchlässigkeitszelle eingebaut.



Die Wasserdurchlässigkeitszelle war mit drei Anschlüssen ausgeführt. Ein Anschluss für den Wasserzulauf von der Standsäule, ein weiterer Anschluss für den Wasserablauf und ein dritter Anschluss für die Entlüftung des Systems. Des weiteren wies die Wasserdurchlässigkeitszelle einen oberen und unteren Filterstein auf, der für eine gleichmäßige Wasserbeaufschlagung der Proben sorgte. Der Proctortopf wurde mittels Gewindestangen in die Zelle eingespannt und der Wasserzulauf und Wasserablauf wurden so angeschlossen, dass die Proben von unten nach oben durchströmt wurden. Im nächsten Schritt wurde das System mit Wasser gefüllt und entlüftet. Sobald die Versuchsanordnung frei von Luftblasen war, wurde mit der Sättigung begonnen. In Abbildung 3.11 ist die Wasserdurchlässigkeitszelle abgebildet.



Abbildung 3.11: Wasserdurchlässigkeitszelle

Da sich die Sättigungszahl während der Messphase nicht ändern sollte, wurden die Proben vollständig gesättigt. Dazu wurde dem Probenkörper solange Wasser zugeführt bis die eintretende Wassermenge gleich der austretenden Wassermenge war. Das veränderliche hydraulische Gefälle ergab sich aus der Differenz der absinkenden Standrohrspiegelhöhe und der konstant gehaltenen Wasserspiegelhöhe am Wasserablauf. Gemessen wurde dabei die Standrohrspiegelhöhe h₁ bei Versuchsbeginn und die Standrohrspiegelhöhe h₂ bei Versuchende nach der Versuchsdauer t. Des weiteren wurde nach jedem Versuch die Wassertemperatur gemessen. Zu Kontrollzwecken wurde jeder Versuch viermal durchgeführt.



3.8.2 Versuchsauswertung

Der Durchlässigkeitsbeiwert errechnete sich nach folgender Formel:

$$k_f = \frac{a * l_0}{A * t} * \ln \frac{h_1}{h_2}$$

Dabei ist:

a...... Querschnittsfläche des Standrohrs [m²]

I₀...... Höhe des Probenkörpers [m]

A.....Querschnittsfläche des Probenkörpers [m²]

t..... Messzeitspanne [sec]

h1.......Wasserhöhe im Standrohr bei Versuchbeginn [m]

h₂...... Wasserhöhe im Standrohr bei Versuchende [m]

Die Wasserhöhen h_1 und h_2 sind bezogen auf die konstant gehaltene Wasserspiegelhöhe am Wasserablauf.

Die Versuche wurden annähernd bei konstanter Wassertemperatur von 23°C durchgeführt. Um die Werte jedoch vergleichen zu können, war es notwendig, den ermittelten k_f – Wert auf eine Vergleichstemperatur von 10°C umzurechnen. Die Vergleichstemperatur von 10°C entspricht ungefähr der durchschnittlichen Temperatur des Grundwassers. Nach Poiseuille ist der k_f – Wert bei 10°C somit:

$$k_{f(10^{\circ}C)} = \frac{1,359}{1+0,0337*T+0,00022*T^{2}} * k_{f(gemessen \ bei \ Versuch stemperatur)}$$



4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Korngrößenanalyse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Korngrößenanalyse in Form von Summenkurven und Häufigkeitsverteilungen angeführt. Außerdem erfolgt ein direkter Vergleich der untersuchten Vulkanerde mit Zeolith.

Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse der Korndichtebestimmung die für die Auswertung der Aräometerversuche notwendig waren.

Tabelle 4.1: Ergebnis der Korndichtebestimmung

	Korndichte [g/cm ³]
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,45
Vulkanerde 20-40cm u.F.	2,56
Vulkanerde 40-60cm u.F.	2,66
Zeolith Agro Clino	2,40
Zeolith Nat Min 9000	2,42



In den Abbildungen 4.1 und 4.2 sind die Ergebnisse der Nasssiebung und des Sedimentationsversuches der Vulkanerde 5-20 cm u.F. in Form einer Korngrößenverteilungskurve (Summenkurve) und einer Häufigkeitsverteilung dargestellt.



Abbildung 4.1: Korngrößenverteilung Vulkanerde 5-20 cm u.F.



Abbildung 4.2: Histogramm Vulkanerde 5-20 cm u.F.



In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind die Ergebnisse der Nasssiebung und des Sedimentationsversuches der Vulkanerde 20-40 cm u.F. in Form einer Korngrößenverteilungskurve (Summenkurve) und einer Häufigkeitsverteilung dargestellt.



Abbildung 4.3: Korngrößenverteilung Vulkanerde 20-40 cm u.F.



Abbildung 4.4: Histogramm Vulkanerde 20-40 cm u.F.



In den Abbildungen 4.5 und 4.6 sind die Ergebnisse der Nasssiebung und des Sedimentationsversuches der Vulkanerde 40-60 cm u.F. in Form einer Korngrößenverteilungskurve (Summenkurve) und einer Häufigkeitsverteilung dargestellt.



Abbildung 4.5: Korngrößenverteilung Vulkanerde 40-60 cm u.F.



Abbildung 4.6: Histogramm Vulkanerde 40-60 cm u.F.



In den Abbildungen 4.7 und 4.8 sind die Ergebnisse der Nasssiebung und des Sedimentationsversuches des Zeoliths Agro Clino in Form einer Korngrößenverteilungskurve (Summenkurve) und einer Häufigkeitsverteilung dargestellt.



Abbildung 4.7: Korngrößenverteilung Zeolith Agro Clino



Abbildung 4.8: Histogramm Zeolith Agro Clino



In den Abbildungen 4.9 und 4.10 sind die Ergebnisse der Nasssiebung und des Sedimentationsversuches des Zeoliths Nat Min 9000 in Form einer Korngrößenverteilungskurve (Summenkurve) und einer Häufigkeitsverteilung dargestellt.



Abbildung 4.9: Korngrößenverteilung Zeolith Nat Min 9000



Abbildung 4.10: Histogramm Zeolith Nat Min 9000



Aus den Versuchsergebnissen (Abbildung 4.1 bis 4.10) ist ersichtlich, dass die untersuchten Tiefenbereiche der Vulkanerde einen Sandkornanteil von 46 % bis 61 % aufweisen. Den höchsten Sandkornanteil hat die Vulkanerde 40-60 cm u.F. mit 61 % und den niedrigsten Sandkornanteil besitzt die oberste Schicht. Die mittlere Schicht besitzt einen Sandkornanteil von 53 %. Bei den Zeolithen sind die Werte sehr unterschiedlich. Der Zeolith Agro Clino besitzt sogar Korngrößen > 2,0 mm, wobei der Feinkiesanteil 42 % beträgt. Der Sandkornanteil beträgt beim untersuchten Zeolith Agro Clino immerhin 45 % und beim, d.h. beim Zeolith Agro Clino sind 87 % der Körner größer als 0,06 mm. Im Vergleich dazu sind beim Zeolith Nat Min 9000 62 % der Körner größer als 0,06 mm.

Bei der Betrachtung des Grobschluffanteils zeigt sich, dass die unterste Schicht der Vulkanerde den höchsten Anteil, mit 16 %, aufweist. Nicht wesentlich geringer sind die Werte für die Vulkanerde 20-40 cm u.F. mit 15 % und mit 13 % für die oberste Schicht. Bei den Zeolithen ist der Unterschied wesentlich auffälliger, so besitzt der Zeolith Nat Min 9000 einen Grobschluffkornanteil von 14 % und der Zeolith Agro Clino nur einen Anteil von 1 %.

Im Mittelschluffanteil sind die Unterschiede bei den untersuchten Tiefenbereichen der Vulkanerde schon größer. So weist die unterste Schicht einen Mittelschluffanteil von 14 % auf, im Vergleich dazu die mittlere Schicht einen Anteil von 19 % und die oberste Schicht bereits einen Anteil von 24 %. Anders betrachtet besitzt die oberste Schicht der Vulkanerde einen Anteil von Körnern < 0,02 mm mit 41 %, die mittlere Schicht 32 % und die unterste Schicht einen Anteil von 23 %. Was die Zeolithe betrifft, zeigt sich für den Mittelschluffanteil beim Zeolith Agro Clino ein Anteil von ur 3 % und beim Zeolith Nat Min 9000 ein Anteil von 9 %. Bei den Zeolithen sind somit 24 % für den Zeolith Nat Min 9000 und 12 % für den Zeolith Agro Clino < 0,02 mm.

Den wichtigsten Bereich für Deponieabdichtungen stellt sicherlich der Feinschluff- und Tonbereich dar. So zeigt sich anhand der Korngrößenuntersuchung für die unterste Schicht der Vulkanerde, ein Anteil von ca. 9 % an Körnern mit einem Durchmesser kleiner 0,006 mm. Für die mittlere Schicht, also der Vulkanerde 20-40 cm u.F., ein Anteil von ungefähr 14 % und für die oberste Schicht immerhin ein Anteil von 17 %. Bei den Zeolithen liegt der Anteil an Körnern kleiner 0,006 mm für den Zeolith Agro Clino, bei 9 % und für den Zeolith Nat Min 9000, bei 14 %. Was die reine Tonfraktion betrifft, so hat die unterste Schicht der Vulkanerde einen Tonanteil von ca. 3 % und die mittlere und oberste Schicht nehmen ungefähr den selben Wert mit 4,0 %, ein. Der Zeolith Agro Clino besitzt einen Tonanteil von 6,5 % und im Vergleich dazu, der Zeolith Nat Min 9000 einen Tonanteil von ungefähr 10 %. Abbildung 4.11 zeigt einen direkten Vergleich der Korngrößenverteilung der untersuchten Vulkanerden und der Zeolithe.





Abbildung 4.11: Korngrößenverteilung – Vergleich der untersuchten Vulkanerden und Zeolithe



4.2 TOC – Bestimmung

In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der TOC – Bestimmung angeführt.

	TC – Mittelwert [%]	TIC – Gehalt [%]	TOC – Gehalt [%]
Vulkanerde 5-20 cm u.F	8,47	<0,08	8,47
Vulkanerde 20-40 cm u.F	4,59	<0,08	4,59
Vulkanerde 40-60 cm u.F	2,61	<0,08	2,61
Zeolith Agro Clino	<0,08	<0,08	<0,08
Zeolith Nat Min 9000	<0,08	<0,08	<0,08

Tabelle 4.2: Ergebnis der TOC – Bestimmung

Der TIC – Gehalt liegt in allen Proben zu nahe am Verfahrensblindwert und somit unter der Nachweisgrenze. Daher entspricht der TOC – Gehalt dem ermittelten TC – Wert. Aus Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der TOC – Bestimmung ersichtlich.

Bei der Betrachtung der TOC – Gehalte der Vulkanerde lässt sich vom oberen zum unteren Horizont eine deutliche Abnahme erkennen. Der TOC – Gehalt der oberflächennahen Schicht (Vulkanerde 5-20 cm u.F.) beträgt 8,47 %, die darunter liegende Schicht (Vulkanerde 20-40 cm u.F.) weist einen Wert von 4,59 % auf und die unterste Schicht (Vulkanerde 40-60 cm u.F.) kommt auf einen TOC – Gehalt von nur noch 2,61 %. Der höchste Wert in der obersten Schicht ist auf das viele Wurzelwerk der darüber liegenden Grasnarbe zurückzuführen. Mit zunehmender Tiefe nimmt dann der Einfluss des Oberflächenbewuchses ab und der TOC – Gehalt sinkt.

In keiner der Proben konnten TIC – Gehalte festgestellt werden. Dies weist darauf hin, dass weder Karbonate noch Hydrogenkarbonate oder gelöstes CO_2 in den Proben vorliegen.

Aus Tabelle 4.2 wird ersichtlich, dass in den Proben Zeolith Agro Clino und Zeolith Nat Min 9000 der TC – und TIC – Gehalt nicht bestimmt werden konnte und somit kein organisch gebundener Kohlenstoff vorliegt. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da es sich bei diesen Vergleichsproben um Industrieprodukte handelt.



4.3 Bestimmung der Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na und Si mittels Flammen – AAS und Röntgenfluoreszenzanalyse

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der Untersuchung mittels Flammen – AAS zusammengefasst. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass einige Verbindungen nicht vollständig aufgeschlossen werden konnten. So konnten bei der Vulkanerde zwischen 67,8 % und 68,9 % aufgeschlossen werden, bei den Zeolithen sogar nur zwischen 47,6 % und 50,9 %. Zurückzuführen ist dies vor allem auf Aluminium und im Fall der Zeolithe zusätzlich auch noch auf Silizium (in Tabelle 4.3 rot markiert). Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse, die aus der Diplomarbeit "Geologisch – mineralogische Charakterisierung einer Vulkanerde aus Chile zur umwelttechnischen Bewertung" von Elke Schöffmann stammen, für Vergleichszwecke herangezogen [15]. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die drei Vulkanerden sowie der Zeolith Nat Min 9000 untersucht (siehe Tabelle 4.4).

Das Element Aluminium liegt in Form von Aluminiumoxid (Al₂O₃) vor und ist besonders stabil. Es kann davon ausgegangen werden, dass mit dem Mikrowellenaufschluss nicht das gesamte Aluminium aufgeschlossen werden konnte. Um Aluminiumoxid vollständig aufzuschließen, wäre ein Schmelzaufschluss mit ca. 1000°C erforderlich gewesen. Die Röntgenfluoreszenzanalyse brachte für das Element Aluminium folgende Ergebnisse: für die Vulkanerde 5-20 cm u.F. 9,8 %, für die Vulkanerde 20-40 cm u.F. 10,9 % und für die unterste Schicht 11,4 %. Zum Vergleich liegt der Gehalt an Aluminium beim Zeolith Nat Min 9000 bei 6,5 %.

Das Element Silizium ist bei den Zeolithen ebenfalls zu gering, dies wird durch die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt. So zeigt das Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse einen Siliziumgehalt von 33,4 % (in Form von SiO₂ – 71,5 %) (siehe auch Tabelle 5.4). Bei der Vulkanerde liegt der Gehalt an Silizium bei 19,4 % für die Vulkanerde 5-20 cm u.F, die mittlere Schicht besitzt einen Gehalt an Si von 20,4 % und die Vulkanerde 40-60 cm u.F. weist einen Gehalt von 21,0 % auf.

Beim Vergleich der restlichen Ergebnisse zeigen sich nur minimale Unterschiede zwischen der Untersuchung mittels Flammen – AAS und der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Das Element Eisen ist mit einem Gehalt von 8,2 % bis 9,2 % in der Vulkanerde enthalten, wobei die oberste Schicht den geringsten Gehalt und die unterste Schicht den höchsten Wert einnimmt. Die mittlere Schicht, also die Vulkanerde 20-40cm u.F. weist einen Gehalt von 8,9 % auf. Zum Vergleich weist Eisen in den Zeolithen einen sehr geringen Gehalt auf und zwar 0,9 %. Kalzium ist mit 2,6 % bis 2,7 % in der Vulkanerde enthalten. Bei den Zeolithen ist der Gehalt an Calcium ähnlich, er beträgt ca. 1,7 %.



[%]	Vulkanerde 5-20cm u.F.	Vulkanerde 20-40cm u.F.	Vulkanerde 40-60cm u.F.	Zeolith Agro Clino	Zeolith Nat Min 9000	[%]	Vulkanerde 5-20cm u.F.	Vulkanerde 20-40cm u.F.	Vulkanerde 40-60cm u.F.	Zeolith Agro Clino	Zeolith Nat Min 9000
SiO ₂	40,4	40,0	38,5	41,3	37,7	Si	18,90	18,70	18,00	19,30	17,60
Fe ₂ O ₃ / FeO *)	11,8 / 10,6	12,7 / 11,4	13,2 / 11,8	1,3 / 1,1	1,3 / 1,1	Fe	8,25	8,90	9,20	0,89	0,92
CaO	3,6	3,5	3,8	2,4	2,5	Са	2,58	2,51	2,70	1,71	1,78
Na₂O	2,4	2,5	3,1	0,7	0,7	Na	1,80	1,90	2,30	0,52	0,49
MgO	1,1	1,2	1,5	0,5	0,5	Mg	0,66	0,70	0,88	0,32	0,28
K ₂ O	0,6	0,6	0,5	2,8	3,1	к	0,53	0,49	0,43	2,30	2,60
MnO	0,3	0,2	0,2	0,03	0,03	Mn	0,21	0,18	0,14	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	7,6	7,6	8,1	1,9	1,8	AI	4,00	4,00	4,30	1,00	0,94
Summe:	67,8	68,2	68,9	50,9	47,6						
Δ	-32,2	-31,8	-31,1	-49,1	-52,4						

Tabelle 4.3: Ergebnis der Untersuchung mittels Flammen – AAS

*) der Gehalt an FeO wurde für die Charakterisierung im Dreistoffsystem aus dem Gehalt von Fe berechnet und ist nur zur Vollständigkeit angeführt. Tatsächlich liegt Eisen aber in Form von Fe₂O₃ vor, dies zeigt auch die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie [5].



[%]	Vulkanerde 5-20cm u.F.	Vulkanerde 20-40cm u.F.	Vulkanerde 40-60cm u.F.	Zeolith Nat Min 9000	[%]	Vulkanerde 5-20cm u.F.	Vulkanerde 20-40cm u.F.	Vulkanerde 40-60cm u.F.	Zeolith Nat Min 9000
SiO ₂	41,55	43,69	44,98	71,49	Si	19,42	20,42	21,03	33,42
Al ₂ O ₃	18,59	20,75	21,59	12,32	AI	9,84	10,98	11,43	6,52
Fe ₂ O ₃ / FeO * ⁾	10,46 / 9,46	11,74 / 10,56	12,40 / 11,15	1,35 / 1,21	Fe	7,32	8,21	8,67	0,94
CaO	3,38	3,30	3,61	2,01	Са	2,42	2,36	2,58	1,44
MgO	1,85	1,98	2,32	0,89	Mg	1,12	1,19	1,40	0,54
Na ₂ O	1,52	1,59	1,81	0,33	Na	1,13	1,18	1,34	0,24
TiO ₂	1,33	1,51	1,62	0,08	Ti	0,80	0,91	0,97	0,05
P ₂ O ₅	0,81	0,61	0,52	0,01	Р	0,35	0,27	0,23	0,00
K ₂ O	0,48	0,43	0,44	3,74	К	0,40	0,36	0,37	3,10
MnO	0,27	0,23	0,19	0,04	Mn	0,27	0,23	0,19	0,04

Tabelle 4.4: Ergebnisse	der Röntgenfluores	zenzanalyse [1]
-------------------------	--------------------	-----------------

*) der Gehalt an FeO wurde für die Charakterisierung im Dreistoffsystem aus dem Gehalt von Fe berechnet und ist nur zur Vollständigkeit angeführt. Tatsächlich liegt Eisen in Form von Fe₂O₃ vor, dies zeigt auch die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie [5].



Das Element Natrium ist mit 1,8 % bis 2,3 % in der Vulkanerde enthalten. Die oberste Schicht weist hierbei den geringeren und die unterste Schicht den höheren Wert auf. Die Zeolithe besitzen einen Natrium – Gehalt von ungefähr 0,5 %. Das Element Magnesium ist in der Vulkanerde nur noch mit 0,7 % bis 0,9 % enthalten. Zum Vergleich beträgt der Gehalt an Mg in den Zeolithen 0,3 %. Kalium hat einen Gehalt von annähernd 0,5 % in den verschiedenen Horizonten der Vulkanerde und bei den Zeolithen ist Kalium mit 2,3 % bis 2,6 % enthalten. Den geringsten Gehalt besitzt Mangan in der Vulkanerde mit 0,1 % bis 0,2 %. Mangan ist in den Zeolithproben nur unbedeutend mit 0,02 % und 0,03 % enthalten.

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden unter anderem noch die Elemente Phosphor und Titan bestimmt. Das Element Phosphor nimmt in der Vulkanerde, wie auch Kalium und Mangan, mit der Tiefe ab. Die Tatsache, dass der Gehalt an Phosphor und Kalium im oberflächennahen Horizont höher ist als in darunter liegenden Horizont, lässt eine Zufuhr von Düngemitteln vermuten.



4.4 Charakterisierung im Dreistoffdiagramm

Für die Charakterisierung der Vulkanerde und des Zeolith Nat Min 9000 im Dreistoffdiagramm wurde das ternäre System $SiO_2 - FeO - Al_2O_3$ herangezogen [21]. Da die restlichen Oxidverbindungen nur geringfügig in der Vulkanerde enthalten sind, wurden diese vernachlässigt (siehe auch Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse Kapitel 4.3). Abbildung 4.12 zeigt das ternäre System mit der Vulkanerde und dem Zeolith Nat Min 9000.



Abbildung 4.12: Charakterisierung im Dreistoffdiagramm SiO₂ – FeO – Al₂O₃


Unter Vernachlässigung der weiteren Oxidverbindungen wie CaO, MgO, K₂O usw. ergaben sich somit die theoretischen Schmelzpunkte aus Abbildung 4.12.

Tabelle 4.5 zeigt die theoretischen Schmelzpunkte der Vulkanerden und des Zeolith Nat Min 9000.

Tabelle 4.5:	Theoretische	Schmelzpunkte
--------------	--------------	---------------

	theoretischer Schmelzpunkt [°C]
Vulkanerde 5-20 cm u.F.	1605
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	1610
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	1600
Zeolith Nat Min 9000	1620

Die Charakterisierung im ternären System $SiO_2 - FeO - Al_2O_3$ zeigte, dass die untersuchte Vulkanerde einen theoretischen Schmelzpunkt von ca. 1600°C aufweist. Der Zeolith Nat Min 9000 brachte ein ähnliches Ergebnis mit ungefähr 1620°C.



4.5 Ascheschmelzverhalten der Vulkanerde

Im Rahmen der Charakterisierung der Vulkanerde wurde auch das Ascheschmelzverhalten bestimmt. Dazu wurde die Vulkanerde 20-40 cm u.F. untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stammen aus der Doktorarbeit "Environmental use of volcanic soil as a natural adsorption material" von Rodrigo Navia [2].



Abbildung 4.13: Ascheschmelzverhalten der Vulkanerde



Die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens erfolgte nach DIN Norm 51730 [21a]. Wie in Abbildung 4.13 ersichtlich, ist der charakteristische Halbkugelpunkt der Vulkanerde bei einer Temperatur von 1370°C erreicht. Den sogenannten Fließpunkt, bei dem die Probe auf ca. 1/3 seiner ursprünglichen Höhe geschrumpft ist, erreicht die Vulkanerde bei einer Temperatur von 1385°C.

Der Erweichungspunkt, jener Punkt wo die Kanten des Würfels abrunden und sich das Volumen zu ändern beginnt, konnte im Versuch nicht eindeutig bestimmt werden.

In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse der Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens der Vulkanerde 20-40 cm u.F. zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens – charakteristische Punkte

Vulkanerde 20-40 cm u.F.				
Erweichungspunkt [°C] nicht eindeutig bestimmt				
Halbkugelpunkt [°C]	1370			
Fließpunkt [°C]	1385			



4.6 Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität

In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität sowie die einzelnen Konzentrationen an austauschbaren Kationen der untersuchten Vulkanerde und Zeolithe angeführt.

	Vulkanerde 5-20cm u.F.	Vulkanerde 20-40cm u.F.	Vulkanerde 40-60cm u.F.	Zeolith Agro Clino	Zeolith Nat Min 9000
KAK _{eff} [cmol+/kg]	6,5	6,1	5,2	11,4	9,7
Austauschbare	Kationen [cm	ol+/kg]			
Ca ²⁺	10,5	8,0	6,5	13,6	14,8
Mg ²⁺	0,71	0,66	0,64	2,7	2,1
K⁺	0,85	0,20	0,12	7,3	8,4
Na⁺	0,06	0,08	0,11	4,5	4,7
Al ³⁺	0,10	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe ³⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn ²⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 4.7: Effektive	Kationenaustauschka	nazität und	austauschbare	Kationen
Tabelle 4.7. Ellektive	Rationenaustausenka	pazitat unu	austauscribare	Nationen

Anhand der Ergebnisse ist ersichtlich, dass die effektive Kationenaustauschkapazität (gemessen beim pH – Wert des Bodens) der Vulkanerde im Bereich von 5,2 bis 6,5 cmol+/kg liegt.

Die oberste Schicht nimmt dabei den höchsten Wert ein und die unterste Schicht den geringsten Wert. Die mittlere Schicht, also die Vulkanerde 20-40 cm u.F., besitzt eine effektive Kationenaustauschkapazität von 6,1 cmol+/kg. Zum Vergleich liegen die Werte der Zeolithe in einem Bereich von 9,7 bis 11,4 cmol+/kg. Der höhere Wert ist dabei dem Zeolith Agro Clino zugehörig.

Die Werte der effektiven Kationenaustauschkapazität kann man nur sehr schwer mit Literaturwerten vergleichen, da es viele verschiedene Methoden gibt um die Kationenaustauschkapazität zu bestimmen.



Ebenfalls wurden die austauschbaren Kationen Ca, Mg, K, Na, Al, Fe und Mn ermittelt. Folgende Ordnung der Kationen konnte festgestellt werden: Ca > Mg > K > Na.

So zeigt sich, dass das austauschbare Kation Ca²⁺ in der Vulkanerde mit einem Gehalt von 6,5 bis 10,5 cmol+/kg enthalten ist. Die oberste Schicht weist hier den höheren Wert auf und die unterste Schicht den geringeren Wert. Die Vulkanerde 20-40 cm u.F. besitzt einen Wert von 8,0 cmol+/kg für Ca²⁺. Kalzium ist das Kation, das die höchste Konzentration bei den austauschbaren Kationen einnimmt.

Das Kation Mg^{2+} ist in der Vulkanerde 5-20 cm u.F. mit 0,7 cmol+/kg am Austausch beteiligt. Für die mittlere Schicht beträgt der Wert für Mg^{2+} 0,6 cmol+/kg. Die unterste Schicht weist einen ähnlichen Wert für Mg^{2+} auf wie die mittlere Schicht. K⁺ ist mit ca. 0,9 cmol+/kg für die Vulkanerde 5-20 cm u.F am Austausch beteiligt. Die Vulkanerde 20-40 cm u.F. weist einen Wert für K⁺ von 0,2 cmol+/kg auf und für die Vulkanerde 40-60 cm u.F. beträgt der Wert 0,1 cmol+/kg. Für Na⁺ beträgt der Gehalt ca. 0,1 cmol+/kg für alle drei Schichten. Die Kationen Al³⁺, Fe³⁺ und Mn²⁺ sind nicht nachweisbar am Austausch in den Vulkanerden beteiligt, zumindest nicht beim Boden pH - Wert, der bei ca. 5,9 bis 6,8 liegt.

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass bei schwach sauren Böden der Kationenbelag vor allem durch die Kationen Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ und Na⁺ besteht. Dieser Trend ist auch in der untersuchten Vulkanerde zu finden. In der Literatur findet man Werte für Ca²⁺ in einem Bereich von 6,5 –18,9 cmol+/kg, für Mg²⁺ 0,4 – 2,7 cmol+/kg, für K⁺ 0,2 – 1,7 cmol+/kg und für Na⁺ 0,1 – 0,4 cmol+/kg [22].

Im Vergleich dazu sind im Zeolith Agro Clino die Ca²⁺ Kationen mit 13,6 cmol+/kg am Austausch beteiligt und im Zeolith Nat Min 9000 beträgt der Wert 14,8 cmol+/kg. Das Versuchsergebnis zeigt einen Wert für K⁺ von 7,3 cmol+/kg für den Zeolith Agro Clino und 8,4 cmol+/kg für den Zeolith Nat Min 9000. Für das austauschbare Kation Na⁺ beträgt der Wert für beide Zeolithe ungefähr 4,6 cmol+/kg. Mg²⁺ ist am Austausch mit 2,1 cmol+/kg, für den Zeolith Nat Min 9000 und mit 2,7 cmol+/kg für den Zeolith Agro Clino, beteiligt. Die Kationen Al³⁺, Fe³⁺ und Mn²⁺ sind nicht nachweisbar am Austausch in den Zeolithen beteiligt.



4.7 Bestimmung der Anionenaustauschkapazität

In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Anionenaustauschkapazität der Vulkanerde und der Zeolithe angeführt.

	Anionenaustauschkapazität [cmol/kg]
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,7
Vulkanerde 20-40cm u.F.	1,6
Vulkanerde 40-60cm u.F.	0,5
Zeolith Agro Clino	0,5
Zeolith Nat Min 9000	0,6

Tabelle 4.8:	Ergebnis	– Anionenaustauschkapazität
--------------	----------	-----------------------------

Die Fähigkeit zur Anionenbindung findet man vor allem in Böden, die Fe– und Al– Oxide und / oder Allophan enthalten. Diese Annahme wird durch die Versuchsergebnisse der Bestimmung der Anionenaustauschkapazität bestätigt.

Die Anionenaustauschkapazität ist, wie in Tabelle 4.8 ersichtlich, für die Vulkanerde 5-20 cm u.F. am höchsten mit einem Wert von 2,7 cmol/kg. Die mittlere Schicht besitzt eine Anionenaustauschkapazität von 1,6 cmol/kg und die Vulkanerde 40-60 cm u.F. hat einen Wert von 0,5 cmol/kg. Bei den Zeolithen sind die Ergebnisse ähnlich der untersten Schicht der Vulkanerde. Die Zeolithe besitzen eine Anionenaustauschkapazität von ca. 0,5 bis 0,6 cmol/kg.

In der Literatur findet man für Vulkanerde aus Chile Werte von 4 bis 30 cmol/kg, jedoch wird nicht auf den genauen Typ der Vulkanerde eingegangen [22]. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist aus diesem Grund schwierig, wenn man bedenkt, dass die einzelnen Vulkanerdtypen sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften besitzen.



4.8 pH – Wert und Pufferkapazität

Die Ergebnisse der pH – Wert Messung mit destilliertem Wasser und mit 0,01M KCI – Lösung sind in Tabelle 4.9 ersichtlich.

	pH-Wert H₂O	pH-Wert KCI
Vulkanerde 5-20 cm u.F.	5,9	5,3
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	6,7	5,7
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	6,8	5,9
Zeolith Agro Clino	7,6	6,2
Zeolith Nat Min 9000	7,8	6,7

Tabelle 4.9: Ergebnis der pH – Wert Messung

Das Ergebnis der pH – Wert Messung ist charakteristisch für Andisole. Die untersuchte Vulkanerde liegt im mäßig sauren bis schwach sauren Bereich. Eine leichte Zunahme des pH – Wertes mit der Tiefe lässt sich aus Tabelle 4.9 erkennen. Die pH – Werte nehmen dabei Werte von 5,9 bis 6,8 ein (gemessen mit H₂O) bzw. 5,3 bis 5,9 (gemessen mit KCI). Der etwas saurere Oberboden kann möglicherweise durch den Eintrag saurer Niederschläge und die Abgabe von H⁺ durch die Wurzeln bei der Kationenaufnahme erklärt werden. Allgemein wird der pH – Wert mäßig saurer bis schwach saurer Böden von der Basensättigung der schwach sauren Gruppen variabler Ladungen und von der Hydrolyse der Al³⁺ – Ionen in der Bodenlösung und von stärkeren Säuren bestimmt.

Die Ergebnisse der Pufferkapazität sind in Abbildung 4.14 in Form von Pufferkurven dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die verschiedenen Horizonte der Vulkanerde einen ähnlichen Verlauf zeigen. Die Pufferkurven der beiden Zeolithe verlaufen ebenfalls annähernd parallel. Aus den Steigungen der Kurven kann man ableiten, dass die Vulkanerde eine wesentlich bessere Pufferkapazität besitzt als die Zeolithe. Auffällig ist dies vor allem am Beginn der Zugabe von NaOH und HCI. Hier zeigt sich, dass bei den Zeolithen bereits ein großer Sprung im pH Bereich stattfindet. So ändert sich der pH – Wert der Zeolithe bei Zugabe von nur 2 ml 0,1 M HCI – Lösung von pH 6,5 auf pH 3,8. Bei der Vulkanerde ist der Sprung wesentlich geringer. Betrachtet man die oberste Schicht der Vulkanerde, also die Vulkanerde 5-20 cm u.F., so erkennt man, dass hier der pH – Wert von ca. pH 5,2 auf nur pH 4,8 abnimmt.





Abbildung 4.14: Pufferkurven



Ähnlich sieht es bei der Zugabe von nur 2 ml 0,1 M NaOH aus. So ändert sich der pH – Wert der Zeolithe sprunghaft von pH 6,5 auf pH 8,7. Bei der Vulkanerde ist auch im basischen Bereich der Sprung wesentlich geringer. Betrachtet man wiederum die oberste Schicht so ändert sich der pH – Wert von anfänglich pH 5,2 auf nur pH 5,9.

Im weiteren Verlauf der Pufferkurven erkennt man, dass es bei den Zeolithen allmählich zu einer Abflachung der Kurven kommt. Die Vulkanerde hingegen zeigt eine fast gleichmäßige Steigung über den gesamten pH – Bereich.

Um zu bestimmen, in wie weit Aluminium und Eisen an der Pufferung beteiligt sind, erfolgte die Zugabe von einerseits 12 ml 0,1 M NaOH und andererseits 8 ml 0,1 M HCI Lösung. Dadurch stellte sich für jede Probe ein bestimmter pH – Wert ein. So stellte sich für die Vulkanerde bei Zugabe von 8 ml 0,1 M HCI Lösung ein pH – Wert von 3,8 bis 4,0 (in Abhängigkeit der einzelnen Schichten) ein. Für den Zeolith Agro Clino betrug der pH – Wert 2,6 und der Zeolith Nat Min 9000 nahm einen pH – Wert von 2,8 ein.

Die Zugabe von 12 ml 0,1 M NaOH verursachte eine Anhebung des pH – Wertes der Vulkanerde auf ca. 7,6 bis 8,2. Für die beiden Zeolithe verschob sich der pH – Wert dadurch auf ca. 10,0.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 4.10 angeführt.

	Zugabe von 12 ml 0,1 M NaOH		Zugabe von 8 ml 0,1 M HCI			
	AI [%]	Fe [%]	AI [%]	Fe [%]		
Vulkanerde 5-20 cm u.F.	n.n.	n.n.	0,026	n.n.		
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	n.n.	n.n.	0,017 n.n.			
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	n.n.	n.n.	0,016 n.n.			
Zeolith Agro Clino	n.n.	n.n.	0,049	0,018		
Zeolith Nat Min 9000	n.n.	n.n.	0,055 0,022			
n.nnicht nachweisbar enthalten						

Tabelle 4.10: Aluminium- und Eisengehalt bei Zugabe von NaOH und HCI

Beim Boden pH – Wert zeigte sich, dass sich weder Aluminium noch Eisen in der Bodenlösung befand. Aus den Ergebnissen der Untersuchung kann man leider keine eindeutige Aussage treffen, welche Substanzen eigentlich für die Pufferung zuständig sind. Bei der Vulkanerde war zumindest im sauren Bereich einwenig Aluminium (im Bereich von 0,016 % bis 0,026 %) in der Lösung.



Bei den Zeolithen war Aluminium im sauren Bereich nicht nachweisbar in der Bodenlösung enthalten. Eisen konnte in der sauren Bodenlösung der Vulkanerde nicht nachgewiesen werden. Bei den Zeolithen konnte Eisen zumindest mit einem Gehalt von ca. 0,020 % in der Bodenlösung bestimmt werden.

Im basischen Bereich war weder Eisen noch Aluminium in der Bodenlösung enthalten. Eine eindeutige Aussage über ablaufende Pufferreaktionen ist somit auch in diesem Bereich nicht möglich.

Mit Hilfe der Literatur kann man jedoch auf mögliche Pufferreaktionen schließen. Leider beschränken sich die Aussagen für den sauren Bereich. Im basischen Bereich konnten keine Literaturwerte gefunden werden.

Möglich Pufferreaktionen im sauren pH Bereich sind somit:

- $AI(OH)_3 + 3H^+ \Rightarrow AI^{3+} + 3H_2O$
- FeOOH + $3H^+ \Rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$
- $R-(COO)M + H^+ \Rightarrow R-(COO)H + M^+$

M⁺......½ Ca, ½ Mg, K oder Na R-..... Kohlenwasserstoffrest – Huminstoff



4.9 Proctordichte

In den nachfolgenden Abbildungen 4.15 bis 4.19 sind die Ergebnisse des Proctorversuches in Form von Proctorkurven dargestellt. In den Abbildungen sind sowohl die Proctordichte als auch der optimale Wassergehalt ersichtlich. Ebenfalls ist die Sättigungskurve für eine Sättigung von 100 % des gesamten Porenraumes abgebildet.



Abbildung 4.15: Proctorkurve Vulkanerde 5-20 cm u.F.



Abbildung 4.16: Proctorkurve Vulkanerde 20-40 cm u.F.





Abbildung 4.17: Proctorkurve Vulkanerde 40-60 cm u.F.



Abbildung 4.18: Proctorkurve Zeolith Agro Clino





Abbildung 4.19: Proctorkurve Zeolith Nat Min 9000

Eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 4.11 angeführt.

Tabelle 4.11: Zusammenfassung	g der	Ergebnisse –	Proctordichte
-------------------------------	-------	--------------	---------------

	Proctordichte [g/cm ³]	Wassergehalt
Vulkanerde 5-20 cm u.F.	1,11	0,409
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	1,13	0,410
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	1,15	0,418
Zeolith Agro Clino	1,19	0,365
Zeolith Nat Min 9000	1,34	0,273

Es ist ersichtlich, dass die verschiedenen Schichten der Vulkanerden ähnliche Proctordichten aufweisen. Die zugehörigen optimalen Wassergehalte nehmen ebenfalls fast gleiche Werte ein. So besitzt die Vulkanerde 5-20 cm u.F. eine Proctordichte von 1,11 g/cm³ bei einem optimalen Wassergehalt von 0,409.



Zum Vergleich beträgt die Proctordichte der Vulkanerde 20-40 cm u.F. 1,13 g/cm³ bei einem Wassergehalt von 0,410 und bei der Vulkanerde 40-60 cm u.F. beträgt die Proctordichte 1,15 g/cm³ bei einem optimalen Wassergehalt von 0,418. Die fast gleichen Ergebnissen des Proctorversuches lassen sich durch die ähnlichen Korngrößenverteilungen der Vulkanerde erklären.

Bei den Zeolithen sind die Ergebnisse des Proctorversuches sehr unterschiedlich. So besitzt der Zeolith Nat Min 9000 die höchste Proctordichte mit 1,34 g/cm³ bei einem optimalen Wassergehalt von 0,273. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da der Zeolith Nat Min 9000 den größten Feinanteil besitzt. Zum Vergleich beträgt die Proctordichte des Zeolith Agro Clino 1,19 g/cm³ bei einem optimalen Wassergehalt von 0,418. Im Vergleich zu der Vulkanerde besitzen beide Zeolithe größere Proctordichten. Außerdem ist auffällig, dass die Vulkanerde die Proctordichten bei einem wesentlich höheren Wassergehalt erreichen als die beiden Zeolithe. Abbildung 4.20 zeigt einen direkten Vergleich aller.





Abbildung 4.20: Proctorkurven der Vulkanerde und der Zeolithe



4.10 Durchlässigkeitsbeiwert

In den Tabellen 4.12 bis 4.15 sind die Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für die Vulkanerde und den Zeolith Nat Min 9000 angeführt. Die Durchlässigkeitsbeiwerte wurden bei der Proctordichte und dem zugehörigen optimalen Wassergehalt bestimmt. Da sich die beiden Zeolithe im Grunde nur durch die Korngrößenverteilung unterscheiden, wurde der grobkörnigere Zeolith Agro Clino in diesem Versuch nicht untersucht.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Messzeitspanne t [s]	4517	3929	5577	7304
Standrohrspiegelhöhe am Anfang h₁ [m]	2,205	2,205	2,205	2,205
Standrohrspiegelhöhe am Ende h₂ [m]	2,065	2,065	2,010	1,955
Wassertemperatur [°C]	23,0	23,0	23,0	23,0
Durchlässigkeitsbeiwert k _f [m/s]	7,21*10 ⁻⁹	7,21*10 ⁻⁹	7,17*10 ⁻⁹	7,12*10 ⁻⁹
Durchlässigkeitsbeiwert k _{f (10°C)} [m/s]	5,18*10 ⁻⁹	5,18*10 ⁻⁹	5,15*10 ⁻⁹	5,11*10 ⁻⁹
k _{f (10°C)} Mittelwert [m/s]	5,16*10 ⁻⁹			

Tabelle 4.12:	Versuchsergebnis	Durchlässigkeitsbeiwert	Vulkanerde 5-20 cm u.F.
	Toronou gowino	2 4. 0	



	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	
Messzeitspanne t [s]	5175	7402	4064	3109	
Standrohrspiegelhöhe am Anfang h₁ [m]	2,205	2,205	2,205	2,205	
Standrohrspiegelhöhe am Ende h₂ [m]	2,010	1,930	2,050	2,085	
Wassertemperatur [°C]	20,5	20,5	20,5	20,5	
Durchlässigkeitsbeiwert k _f [m/s]	7,73*10 ⁻⁹	7,77*10 ⁻⁹	7,75*10 ⁻⁹	7,78*10 ⁻⁹	
Durchlässigkeitsbeiwert k _{f (10°C)} [m/s]	5,89*10 ⁻⁹	5,92*10 ⁻⁹	5,90*10 ⁻⁹	5,93*10 ⁻⁹	
k _{f (10°C)} Mittelwert [m/s]	5,91*10 ⁻⁹				

Tabelle 4.13: \	Versuchsergebnis	Durchlässigkeit	tsbeiwert Vulkan	erde 20-40 cm u.F.
	• ci suchisci gebilis	Durchlassightin	Concil Valkall	

Tabelle 4.14: Versuchsergebnis Durchlässigkeitsbeiwert Vulkanerde 40-60 cm u.F.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	
Messzeitspanne t [s]	5168	7717	8686	5168	
Standrohrspiegelhöhe am Anfang h₁ [m]	2,205	2,205	2,205	2,205	
Standrohrspiegelhöhe am Ende h₂ [m]	1,965	1,855	1,815	1,965	
Wassertemperatur [°C]	25,5	26,0	26,0	26,0	
Durchlässigkeitsbeiwert k _f [m/s]	9,63*10 ⁻⁹	9,68*10 ⁻⁹	9,68*10 ⁻⁹	9,63*10 ⁻⁹	
Durchlässigkeitsbeiwert k _{f (10°C)} [m/s]	6,46*10 ⁻⁹	6,49*10 ⁻⁹	6,50*10 ⁻⁹	6,46*10 ⁻⁹	
k _{f (10°C)} Mittelwert [m/s]	6,48*10 ⁻⁹				



	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	
Messzeitspanne t [s]	5560	9768	12834	14768	
Standrohrspiegelhöhe am Anfang h₁ [m]	2,205	2,205	2,205	2,205	
Standrohrspiegelhöhe am Ende h₂ [m]	2,040	1,925	1,845	1,795	
Wassertemperatur [°C]	21,3	21,3	21,3	21,3	
Durchlässigkeitsbeiwert k _f [m/s]	6,04*10 ⁻⁹	6,01*10 ⁻⁹	6,00*10 ⁻⁹	6,05*10 ⁻⁹	
Durchlässigkeitsbeiwert k _{f (10°C)} [m/s]	4,52*10 ⁻⁹	4,49*10 ⁻⁹	4,49*10 ⁻⁹	4,53*10 ⁻⁹	
k _{f (10°C)} Mittelwert [m/s]	4,51*10 ⁻⁹				

Ein direkter Vergleich der Durchlässigkeitsbeiwerte wird in Tabelle 4.16 gezeigt. Es sind die Mittelwerte der Durchlässigkeitsbeiwerte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer Vergleichstemperatur von 10°C angeführt. Ebenfalls ist die relative Standardabweichung angeführt.

Tabelle 4.16: Vergleich der Ergebnisse

	Vulkanerde	Vulkanerde	Vulkanerde	Zeolith Nat
	5-20 cm u.F.	20-40 cm u.F.	40-60 cm u.F.	Min 9000
Raumtemp. [°C]	23,0	20,5	26,0	21,3
k _f – Wert bei Raumtemperatur [m/s]	7,18*10 ⁻⁹ <mark>+/- 0,6%</mark>	7,76*10 ⁻⁹ <mark>+/- 0,3%</mark>	9,66*10 ⁻⁹ <mark>+/- 0,2%</mark>	6,03*10 ⁻⁹ <mark>+/- 0,4%</mark>
k _f – Wert bei	5,16*10 ⁻⁹	5,91*10 ⁻⁹	6,48*10 ⁻⁹	4,51*10 ⁻⁹
10°C [m/s]	<mark>+/- 0,6%</mark>	<mark>+/- 0,3%</mark>	<mark>+/- 0,2%</mark>	<mark>+/- 0,4%</mark>

relative Standardabweichung [%]



Die Durchlässigkeitsbeiwertbestimmung zeigt sehr gute Ergebnisse für die Vulkanerden. So besitzt die oberste Schicht, also die Vulkanerde 5-20 cm u.F., den kleinsten und somit auch besten k_f – Wert mit 5,16*10⁻⁹ m/s. Die Vulkanerde 20-40 cm u.F. hat einen Durchlässigkeitsbeiwert von 5,91*10⁻⁹ m/s und liegt somit genau im Mittelfeld der untersuchten Vulkanerde. Für den untersten Horizont, also die Vulkanerde 40-60 cm u.F., wurde ein Durchlässigkeitsbeiwert von 6,48*10⁻⁹ m/s ermittelt.

Die Zunahme des Durchlässigkeitsbeiwertes mit der Profiltiefe lässt sich auch aus der Korngrößenverteilung ableiten. So hat die Vulkanerde 5-20 cm u.F. im Vergleich zu den anderen Schichten den größten Feinanteil und auch den besten Durchlässigkeitsbeiwert.

Für den Zeolith Nat Min 9000 wurde ein Durchlässigkeitsbeiwert von 4,51*10⁻⁹ m/s ermittelt. Dieses Ergebnis stimmt ebenfalls mit dem Trend in der Korngrößenanalyse überein. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben besitzt der Zeolith nicht nur den besten Durchlässigkeitsbeiwert sondern auch den höchsten Anteil an Ton mit ca. 10 %.



5 Mögliche Anwendungsgebiete der untersuchten Vulkanerde aus Chile

Aufgrund der untersuchten Eigenschaften der Vulkanerde aus der Region um Temuco in Chile lassen sich mögliche Anwendungsgebiete der Vulkanerde finden, die im folgenden beschrieben werden.

5.1 Einsatzmöglichkeit zur Abwasserreinigung in der Zellstoffindustrie

Zellstoff wird durch chemischen Aufschluss von Holz hergestellt. Holz enthält 40 bis 50% Cellulose, der Rest besteht aus Lignin, Hemizellulosen, Extraktstoffen (Harze, Fette, Wachse, Terpene, u.a.) und anorganischen Stoffen. Der Holzaufschluss wird in mehreren Verfahrensschritten durchgeführt. Dabei werden das im Holz enthaltene Lignin und die Hemizellulosen weitgehend entfernt, sodass Cellulosefasern übrigbleiben. Die Ausbeute beträgt rund 50% des eingesetzten Holzes. Die übrigen 50% stellen im Prinzip Abfall dar. Die Nebenbestandteile werden überwiegend durch Kochung aus dem Holz gelöst und sind in der Ablauge mitsamt den verbrauchten Chemikalien enthalten. Im wesentlichen gibt es zwei Verfahren zur Herstellung von Zellstoff:

- durch sauren Aufschluss nach dem Sulfitverfahren und
- durch basischen Aufschluss nach dem Sulfatverfahren.

Wobei die Weltproduktion heutzutage vom Sulfatverfahren dominiert wird.

Beim **Sulfitzellstoffverfahren** wird das Holz zerhackt und durch Erhitzen (7 – 10 h bei bis zu 145°C) in einer sauren Magnesiumbisulfitlauge chemisch aufgeschlossen. Dabei wird Lignin wasserlöslich und kann von den Fasern abgetrennt werden. Die Ausbeute dieses Verfahrens beträgt nur 40 – 50 % der Holzsubstanz. Sulfitzellstoff ist leicht bleichbar. Jedoch können mit diesem Verfahren nur bestimmte Holzarten wie Fichten und einige Laubhölzer aufgeschlossen werden, nicht aber harzreiche Nadelhölzer. Wegen der kürzeren Fasern sind Sulfitzellstoffe weniger fest als Sulfatzellstoffe und eignen sich nicht für alle Anwendungsbereiche. Bei der Papierherstellung wird daher Sulfitzellstoff nur zusammen mit Sulfatzellstoff verwendet.

Beim **Sulfatzellstoffverfahren** hingegen wird zerkleinertes Holz in einer stark alkalischen Lösung (Natronlauge, Soda oder Natriumsulfat) erhitzt (4 – 6 h zwischen 170 – 190°C), wobei nach der Trennung des Lignins von den Fasern, der braune Zellstoff gebleicht wird. Das Sulfatverfahren erzeugt einen sehr reinen Zellstoff. Alle Holzarten können eingesetzt werden, auch langfasrige Kiefern [23]. Der erhaltene Zellstoff weist gegenüber dem Sulfitzellstoff eine höhere Festigkeit auf, hat aber den Nachteil, dass er schwerer zu bleichen ist. Die gemessene Belastung des Abwassers aus dem Sulfatprozess, gemessen in BSB und CSB, ist niedriger als die beim Sulfitprozess.



Jedoch kann die Belastung durch AOX nicht in dem Maß gesenkt werden wie beim Sulfitzellstoff. Ein Nachteil des Sulfatverfahrens ist das Entstehen von geruchsintensiven Verbindungen, die nicht vollkommen beherrschbar sind [24].

Die verschiedenen Aufschlussverfahren ergeben Zellstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Normalerweise wird die Herstellung möglichst reiner Zellulose angestrebt. Zu diesem Zweck wird der Aufschluss durch eine Bleiche ergänzt, welche färbende Verunreinigungen, vor allem Restlignin, entfernt.

Zellstoff wird hauptsächlich zur Papiererzeugung, aber auch als Ausgangstoff für verschiedene chemische Produkte verwendet. Im internationalen Vergleich liegen vor allem die skandinavischen Länder sowie Nordamerika bei der Produktion von Zellstoff an der Spitze. Dort ist es auch heute noch häufig, dass Zellstofffabriken in Papierfabriken integriert sind [23].

Die österreichweite Produktion von Papier beträgt ca. 4.140.000 t/a, wobei die Produktion von Zellstoff ungefähr die Größenordnung von 1.312.000 t/a einnimmt. Bei der Zellstoffherstellung fallen allein in Österreich pro Jahr 46.562.000 m³ (entspricht ca. 35 m³/t) Abwasser an. In Tabelle 5.1 sind die Emissionen aus der Zellstoffproduktion in Österreich gezeigt [25].

Zellstoffproduktion in Österreich	Österreichische Betriebe
Produktion	1.312.000 t/a
Prozesswasserbedarf	49.086.000 m³/a
Kühlwasserbedarf	41.745.000 m³/a
Abwassermenge	46.562.000 m ³ /a
AOX	78 t/a
CSB	27189 t/a
Gesamt – Stickstoff	34 t/a
Gesamt – Phosphor	47 t/a

Tabelle 5.1: Emissionen aus der Zellstoffproduktion in Österreich Stand 2000 [25]

Zum Vergleich wird die weltweite Produktion von Papier und Zellstoff auf ungefähr 261.000.000 t/a geschätzt, wobei bei der Herstellung ca. 20 bis 350 m³/t Abwasser anfallen. Der organische Anteil im Abwasser (gemessen in CSB [mg/l]) liegt zwischen 30 und 180 kg/t vom Endprodukt, dabei liegen die chlorierten organischen Anteile bei 1 bis 10 kg/t. Die Probleme der Abwässer aus der Papier- und Zellstoffindustrie stellen sicherlich einerseits die Toxizität und andererseits auch die braune Färbung des Abwassers dar [26].



Bei Zellstoffwerken, die noch immer mit Chlor oder Chlorverbindungen gebleichten Zellstoff herstellen, bilden die dabei entstehenden organischen Chlorverbindungen einen wesentlichen Anteil der Abwasserbelastung [27]. Die aus der Zellstoffproduktion anfallenden Abwässer weisen somit im allgemeinen

- abfiltrierbare Stoffe,
- biologisch umsetzbare organische Kohlenwasserstoffe,
- biologisch abbauresistente organische Kohlenwasserstoffe,
- bei Chlorbleiche chlororganische Verbindungen,
- auch eine Toxizität (akut und/oder chronisch),
- niedrige pH Werte, sowie
- Inhaltsstoffe, die den Abwässern eine dunkle Färbung verleihen

auf.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen chemisch / physikalischer Abwasserreinigung und biologischer Abwasserreinigung, wobei in dieser Arbeit nicht näher auf die verschiedenen Verfahren und auch Verfahrensgrundlagen eingegangen wird. Um nur einige Beispiele zu nennen, ist es z.B. mit Hilfe von belüfteten Teichverfahren (vor allem in Nordamerika und Schweden im Einsatz) möglich, 30 – 40 % des organisch gebundenen Chlors, sowie ca. 50 % der Chlorphenolverbindungen aus dem Abwasser zu entfernen. Untersuchungen zeigen auch, dass im Durchschnitt mit Belebungsanlagen 50 % des AOX, 75 % bis 95 % der Chlorphenole, 65 % bis 90 % des Chloroforms und durchschnittlich 50 % des CSB durch diesen biologischen Reinigungsschritt aus dem Abwasser entfernt werden. Dennoch ist das Problem der Reduzierung der Färbung des Abwassers durch diese Verfahren nicht gelöst. Durch eine Polyimin – Fällung, ein Beispiel für ein chemisches Abwasserreinigungsverfahren, ist es möglich die Färbung um 70 % bis 95 %, den AOX – Wert um 60 % bis 80 % und den CSB – Wert um 50 % bis 85 % zu reduzieren. Wegen der hohen Kosten kann dieses Verfahren jedoch nicht als Stand der Technik bezeichnet werden [28].

Von der untersuchten Vulkanerde werden wichtige Adsorptionseigenschaften für Phenolverbindungen sowie gute Eigenschaften zur Reduzierung der Färbung von Abwässern aus der Zellstoffindustrie erwartet. Die braune Färbung des Abwassers lässt sich vor allem auf Phenolverbindungen, Produkte der Lignin – Verminderung sowie auf polymerisierte Tannine zurückführen.



Neben den in der Diplomarbeit durchgeführten Untersuchungen der Eigenschaften der Vulkanerde wurde deren Einsatz in der Zellstoffindustrie bereits in der Praxis geprüft. Die folgenden Ausführungen sind dem Artikel "Allophanic Soil Adsorption System as a bleaches kraft mill aerobic effluent post- treatment" von R. Navia entnommen [26].

Für den Versuch wurde Abwasser aus einem Zellstoffwerk in Chile untersucht. Die Abwasserproben wurden monatlich über ein Jahr lang entnommen und ausgewertet. Die Abwassercharakteristik aus diesem Zellstoffwerk ist in Tabelle 5.2 gezeigt.

Parameter	Messwert	Durchschnitt Messwert
pH - Wert	3,5 – 10,6	5,1
Farbe [mg/l]	592 – 1400	951
BSB₅ [mg/l]	242 – 513	318
CSB [mg/l]	823 – 1942	1208
Phenole [mg/l]	190 – 350	322
Tannin und Lignin [mg/l]	44 – 64	52

Tabelle 5.2: Abwassercharakteristik aus dem Zellstoffwerk in Chile [26]

Für den beschriebenen Versuch wurde ein aerob betriebener Reaktor mit einem Volumen von 4,5 l verwendet, der über eine Zeit von 280 Tagen kontinuierlich betrieben wurde. Die organische Belastung des Abwassers betrug für den Versuch zwischen 0,4 bis 1,42 g BSB₅/ (I*d) (0,7 bis 6 g CSB / (I*d)), wobei die Verweilzeit des Abwassers (hydraulic retention time HRT) zwischen 4,5 bis 48 Stunden variierte. Der Reaktor wurde mit dem charakterisierten Abwasser aus dem Zellstoffwerk belastet und zwar mit Durchflussraten abhängig von den Bedingungen im Reaktor. Der Schlamm wurde regelmäßig recycelt, wobei der überschüssige Schlamm vom Boden des Absetzbeckens zurück in den Reaktor gepumpt wurde. Dadurch war es möglich die Verweildauer des Schlamms im Reaktor auf 25 bis 30 Tage zu regulieren. Im Reaktor betrug die Sauerstoffkonzentration über 5 mg/l. Außerdem wurden Stickstoff (Harnstoff) und Phosphor (Phosphat) zugesetzt. In den ersten 100 Tagen betrug das Verhältnis zwischen C:N:P ungefähr 100 : 5 : 1, wobei nach dieser Phase das Verhältnis genau den Anforderungen im Reaktor angepasst werden konnte.

Das Adsorptionssystem mit Vulkanerde (Allophanic Soil Adsorption System ASAS) ist zum Vergleich aus drei Glas – Kolonnen mit einer Höhe von 32 cm und einem Durchmesser von 5 cm aufgebaut. Die Kolonnen wurden jeweils mit natürlicher Vulkanerde, mit thermisch behandelter Vulkanerde und mit angesäuerter Vulkanerde gefüllt.



Die Vulkanerde stammt vom mittleren Horizont aus 20-40 cm Tiefe mit einem durchschnittlichen organischen Gehalt von 12 %. Es wurde jeweils 20 % Adsorptionsmaterial und 80 % Sand, als Trägermaterial, eingesetzt. Jede Kolonne wurde mit insgesamt 400 g Füllmaterial gefüllt, wobei die Fülldichte 1260 g/l betrug, die Durchflussrate an aerob aufbereitetem Abwasser betrug 1,5 ml/min, wobei der pH – Wert des Abwassers mit 0,1 M Natronlauge konstant auf 4,5 gehalten wurde. In Abbildung 5.1 ist der Versuchsaufbau gezeigt.



Abbildung 5.1: Aufbau der Versuchsanlage [26]

Während des Versuchablaufs wurde der gesamte gelöste Feststoff, der flüchtig gelöste Feststoff, der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der biologische Sauerstoffbedarf (BSB₅), Stickstoffgehalt, Phosphorgehalt, Farbe, Phenolgehalt sowie der Tannin – Lignin Gehalt mit Standardmethoden gemessen. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Messungen angeführt.



Zeit [Tagen]	hydraulic retention Time [h]	Abbau BSB₅ [%]	Abbau CSB [%]	Abbau Tannin Lignin [%]	Abbau von Phenolverbindungen [%]
0-25	48	76,2	37,3	n.b.	33,5
76-103	24	88,9	47,3	n.b.	22,0
154-168	10 ^a	95,5	48,5	51,2	21,0
169-185	8	96,5	50,1	49,3	18,1
231-252	6	90,4	57,0	36,1	13,1
269-280	4,5	57,7	30,3	13,2	3,6
n.b. nicht bestimmt abei diesem Versuch betrug die Reduzierung der Färbung 12,6%					

Tabelle 5.3: Durchschnittlicher Abbau von BSB₅, CSB, Tannin-Lignin und Phenolverbindungen [26]

Unter aeroben Bedingungen im Reaktor zeigte sich, dass der biologische Sauerstoffbedarf BSB₅ um max. 96,5 % reduziert werden konnte. Der chemische Sauerstoffbedarf CSB hingegen konnte um max. bis 57,0 % reduziert werden. Andererseits ist in Tabelle 5.3 ersichtlich, dass der Abbau von Tannin und Lignin sowie der Phenolverbindungen wesentlich von der Verweilzeit des Abwassers im Reaktor abhängt und zwischen 13,2 % und 51,2 % für Tannin und Lignin sowie zwischen 3,6 % bis 33,5 % für Phenolverbindungen liegt. Auch wurde nachgewiesen, dass die Färbung des Abwassers durch den aeroben Reaktor nicht beeinflusst wurde.

Die drei Adsorptionssysteme (die jeweils mit natürlicher Vulkanerde, mit thermisch behandelter Vulkanerde und mit angesäuerter Vulkanerde gefüllt waren) wurden mit aerob behandeltem Abwasser aus dem Reaktor durchströmt. So war es möglich die verschiedenen Anordnungen hinsichtlich Reduzierung der Färbung sowie dem Abbau von Phenolverbindungen zu vergleichen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 5.4 gezeigt. In der Anfangsphase zeigt sich, dass die aktivierte Vulkanerde (thermisch behandelte und angesäuerte) die Phenolverbindungen zu einem höherem Prozentsatz entfernt als die natürliche, unbehandelte Vulkanerde. Es ergeben sich Werte von 82 % für die angesäuerte Vulkanerde, 87 % für die thermisch behandelte Vulkanerde und immerhin noch 71 % für die natürlich vorkommende, nicht behandelte Vulkanerde. Wenn man die Reduzierung der Färbung betrachtet, ergibt sich auch ein Vorteil für die aktivierte Vulkanerde. So reduziert die angesäuerte Vulkanerde 95 % und die thermisch behandelte Vulkanerde sogar 99 % der Färbung. Die natürliche, unbehandelte Vulkanerde erreicht eine Reduzierung der Färbung um 91 %. Jedoch nehmen die Adsorptionskoeffizienten aller drei Versuchsandordnungen mit der Zeit ab.



Es ist auch noch ersichtlich, dass alle drei Anordnungen signifikante CSB und Tannin – Lignin Adsorptionskapazitäten aufweisen. So zeigt sich in der Anfangsphase eine Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs zwischen 67 % und 74 % und für die Konzentration von Tannin – Lignin zwischen 71 % und 87 %. Die höheren Werte, mit 74 % für die CSB Reduzierung und 87 % für die Tannin – Lignin Reduzierung, werden jeweils mit der thermisch behandelten Vulkanerde erreicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Behandlung im aerob betriebenen Reaktor der BSB_5 – Wert um 96,5 % und der CSB-Wert des Abwassers um 57,0 % vermindert werden kann. Phenolverbindungen sind im Reaktor nur zu 3,6 % – 33,5% reduzierbar, wobei für Tannin – Lignin das Maximum bei 51,2 % liegt. Eine Reduzierung der Färbung des Abwassers konnte durch diese Behandlung nicht erreicht werden. Die nachfolgende Behandlung des Abwassers in den Vulkanerde – Adsorptionskolonnen brachte eine weitere wesentliche Verbesserung. So konnte die Färbung um 95 % – 99 % mit den aktivierten Vulkanerden reduziert werden. Auch wurden die Phenolverbindungen um 82 % – 87 % reduziert und außerdem der CSB – Wert sowie die Tannin – Lignin Konzentration um maximal 74 % und 87 % vermindert (jeweils durch die thermisch behandelte Vulkanerde).

Zukünftige Forschungen werden sich mit Auswirkungen von organischen Bestandteilen in der Vulkanerde befassen, sowie Sanierungsmöglichkeiten der kontaminierten Vulkanerde aufzeigen.



	Adsorptionsmaterial								
	nat	türliche Vulka	nerde	thermisc	h behandelte	Vulkanerde	ang	esäuerte Vulk	anerde
Parameter	Abwasser	behandeltes Abwasser	Verminderung [%]	Abwasser	behandeltes Abwasser	Verminderung [%]	Abwasser	behandeltes Abwasser	Verminderung [%]
Phenole [mg/l]	299	87	71	299	39	87	299	54	82
Farbe [U Pt-Co]	924	86	91	924	13	99	924	49	95
CSB [mg/l]	478	156	67	478	125	74	478	134	72
Tannin- Lignin [mg/l]	45	13	71	45	6	87	45	12	73
pH - Wert	4,00	6,93	-	4,00	6,72	-	4,00	3,98	-
Verweilzeit des Abwassers in den Kolonnen: 77 bis 79 Minuten									

Tabelle 5.4: Vergleich der Adsorptionsmaterialien – Versuchsergebnisse [26]



5.2 Einsatz der Vulkanerde in Reaktiven Wänden zur Grundwasserreinigung

Bei Reaktiven Wänden handelt es sich um eine innovative Technologie zur in – situ – Grundwasserreinigung. Das Konzept bei diesem Verfahren besteht darin, dass im Grundwasserabstrom kontaminierter Standorte senkrecht zur Fließrichtung permeable Wände installiert werden (siehe Abbildung 5.2). Die Wände sind mit einem auf die vorhandenen Schadstoffe abgestimmten reaktiven Material (z.B. Eisenspäne) bzw. Adsorbens (z.B. Aktivkohle) gefüllt. Bei der Durchströmung der reaktiven Wand wird das kontaminierte Grundwasser gereinigt, indem die gelösten Schadstoffe abgebaut, fixiert oder gefällt werden. Das Grundwasser durchströmt die permeable Wand passiv mit dem natürlichen Gefälle – im allgemeinen, ohne dass zusätzliche Pumpmaßnahmen notwendig sind [29].



Abbildung 5.2: Darstellung des Sanierungsprinzips einer Reaktiven Wand [30]

In Abbildung 5.2 ist ersichtlich, dass es sich bei der Kontamination um zwei verschiedene Schadstoffgruppen handelt. Zum einen handelt es sich um Schadstoffe, die eine geringere Dichte aufweisen als das Grundwasser und deshalb aufschwimmen. Zu dieser Gruppe zählen vor allem Mineralöle und leichte Teeröle (sogenannte LNAPL – Light Non Aqueous Phase Liquids). Zum anderen handelt es sich um Schadstoffe, die aufgrund ihrer höheren Dichte im Grundwasserstrom absinken. Dazu zählen schwere Teeröle oder CKW (sogenannte Dense Non Aqueous Phase Liquids). In Abbildung 5.2 sind auch die Schadstofftransportmechanismen, die im Boden wirksam sind, ersichtlich.



Die Schadstoffe werden durch das Grundwasser in Lösung gebracht und durch Advektion vom Schadstoffherd wegtransportiert. Durch Dispersion und Sorption kommt es gleichzeitig zu einer Vermischung der Schadstoffe und durch Diffusion können die Schadstoffe sogar in Bereiche geringer Durchlässigkeit eindringen.

Die Reaktiven Wände wurden als Alternative zu dem derzeit am häufigsten angewendeten Sanierungsverfahren, dem pump – and – treat – Verfahren, entwickelt. Beim pump – and – treat – Verfahren wird das kontaminierte Grundwasser im Abstrom abgepumpt, on – site gereinigt und entsorgt. Dieser Ansatz hat sich häufig als ineffektiv erwiesen. Als Ursache dafür wird unter anderem die geringe Löslichkeit der Schadstoffe, sowie die Heterogenität des Untergrundes genannt. Aus diesen Faktoren resultieren lange Sanierungszeiten, die mit hohen Kosten verbunden sind. Mit der Entwicklung passiver Sanierungsverfahren sollen diese reduziert werden.

Grundsätzlich wird zwischen zwei Bauformen der durchströmten Reaktiven Wand unterschieden, der vollflächig durchströmten Reaktiven Wand und dem Funnel & Gate System.

Bei der **vollflächig durchströmten Reaktiven Wand** stellt die gesamte Wand eine reaktive Zone im Grundwasserstrom dar. Das bedeutet, dass eine durchgehend permeable Wand über die vollständige Breite und Tiefe des zu sanierenden Grundwasserabstroms errichtet wird. In Abbildung 5.3 wird das Prinzip einer vollflächig durchströmten Reinigungswand verdeutlicht.



Abbildung 5.3: Vollflächig durchströmte Reaktive Wand [31]

Die Bemessung einer vollflächig durchströmten Reaktiven Wand muss derart erfolgen, dass die vorhandenen Schadstoffe beim Durchgang durch die Wand auf die erforderlichen Sanierungszielwerte reduziert werden. Von Bedeutung sind dabei unter anderem die Schadstoffart, die notwendige Kontaktzeit der Kontaminanten mit dem Füllmaterial und damit die Wanddicke. Weiterhin ist ein Um- oder Unterströmen des Reaktors zu verhindern.



Die Herstellung einer vollflächig durchströmten Reinigungswand kann bei geringer Einbindetiefe und ausreichend standfestem Boden durch Erstellen und Wiederverfüllen eines Grabens erfolgen.

Bei anderen Bedingungen sind Verfahren des Spezialtiefbaus erforderlich. Ein späterer Austausch der Füllmaterialien wird aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel nicht vorgesehen, da in vielen Fällen erhebliche Längen der reaktiven Wand von über 100m bei der Abstromsanierung erforderlich sind. Bei erforderlicher Regenerierung des Füllmaterials sind entsprechende Einbauten wie Lanzen, Brunnen oder Gräben einzuplanen. Für die Sanierung mehrerer Schadstoffarten ist das Hintereinanderschalten unterschiedlicher Reaktoren möglich, auch wenn eine bestimmte Abfolge des Schadstoffabbaus bzw. der Schadstoffimmobilisierung angestrebt wird.

Das **Funnel – and – Gate System** stellt eine Alternative zu den vollflächig durchströmten Reaktiven Wänden dar. Die Kombination aus geringdurchlässigen Dichtungswänden (Funnel) und einem oder mehreren in – situ Reaktoren (Gates), die mit reaktivem, durchlässigem Material zur Entfernung der Schadstoffe gefüllt werden, wird als Funnel – and – Gate System bezeichnet. Die Funktion der Dichtungswände liegt im Abfangen der Schadstofffahne und der gezielten Zuführung des kontaminierten Grundwasserstroms zur durchlässigen, Reaktiven Wand. Abbildung 5.4 zeigt das Prinzip eines Funnel – and – Gate Systems. Dabei wird der kontaminierte Grundwasserstrom mit gering durchlässigen Leitwänden in Form von Spund- oder Schlitzwänden gefasst und durch die Reaktive Wand geleitet.



Abbildung 5.4: Funnel – and – Gate System [31]

Die Wahl der Leitwände des Trichters richtet sich nach ökonomischen Gesichtspunkten, die durch Faktoren wie geologische Gegebenheiten, Art der Kontamination, Erstreckung der Kontaminierten Grundwasserfahne und Bebauungssituation bestimmt werden.



Das Funnel – and – Gate System bietet zahlreiche Gestaltungsmöglichkeiten, von Einzel – Gate Systemen über Mehr – Gate Systeme (neben- oder nacheinander geschaltete Gates) bis hin zu hängenden oder in den Grundwasserstauer eingebundenen Gates. Vorteilhaft gegenüber einer vollflächig durchströmten Reaktiven Wand ist der kleinere Reaktor zur Behandlung der Schadstofffahne.

Beim Einsatz dieses Systems ist der Eingriff in die natürlichen Grundwasserströmungsverhältnisse jedoch gravierender als bei einer durchgängig permeablen Wand. Daher ist bei der Dimensionierung darauf zu achten, dass die hydraulische Durchlässigkeit des reaktiven Materials deutlich höher ist als die des Aquifers, um einen Aufstau oder ein Umströmen der Funnels zu vermeiden [32].

5.2.1 Reaktionswandtypen

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Funktionstypen von Reaktivwänden gegeben. Die Unterscheidung der einzelnen Typen für durchströmte Wände ergibt sich aus den unterschiedlichen reaktiven Füllmaterialien. Wie bereits zuvor beschrieben, beruht das Prinzip der Reaktiven Wände darauf, dass mit Hilfe geeigneter Füllstoffe Schadstoffe ausgefällt, adsorbiert oder abgebaut (umgewandelt) werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Füllmaterialien werden im Grunde fünf Reaktionswandtypen unterschieden:

- pH Redox Reaktive Wände
- Fällungs Reaktive Wände
- Nährstoff freisetzende Reaktive Wände
- Adsorptions Reaktive Wände
- physikalisch Reaktive Wände

Bei **pH – Redox – Reaktiven Wänden** kommt es innerhalb der Reaktiven Wand zu Veränderungen des pH – und E_h – Wertes. Dadurch kommt es zu einer Beeinflussung der Löslichkeit von pH – und E_h – sensitiven Schadstoffen und zur Möglichkeit der Modifizierung der Abbauraten von organischen Komponenten.

Bei **Fällungs – Reaktiven Wänden** bestehen die Wände aus Materialien, deren Lösung zu einer Fällung der Schadstoffe zu einer mineralischen Phase führt. Die unlöslichen Ausfällungsprodukte verbleiben in der Reaktiven Wand.

Bei **Nährstoff freisetzenden Reaktiven Wänden** wird der kontaminierte Grundwasserstrom, der die Reinigungswand durchströmt, mit Nährstoffen angereichert und somit der mikrobielle Abbau der Schadstoffe gesteigert.



Die Schadstoffe werden bei den **Adsorptions – Reaktiven Wänden** durch Adsorption aus dem Grundwasser entfernt. Die gelösten Schadstoffe werden an der Oberfläche des Adsorbens angelagert und damit dem Grundwasser entzogen.

Im Gegensatz zu den vorhin beschriebenen Verfahren werden bei den **physikalisch Reaktiven Wänden** die Schadstoffe aus dem Grundwasser entfernt indem sie durch einen physikalischen Entfernungs- oder Umwandlungsprozess zur Erdoberfläche geführt werden. Eine oberirdische Nachbehandlung wird somit erforderlich [31].

5.2.2 Füllmaterialien Reaktiver Wände

Die Wahl des Füllmaterials hängt im wesentlichen von dem im Grundwasserstrom vorliegenden Schadstoffen ab. Ein Nachteil der Technologie der durchströmten Wände ist allerdings die derzeit noch eingeschränkte Auswahl an reaktiven Füllmaterialien, sowie die fehlende langfristige Erfahrung mit den Füllstoffen. Folgende Anforderungen müssen bei möglichen Füllmaterialien erfüllt sein [31]:

- geringer Preis
- langfristig hohe chemische Reaktivität gegenüber den Schadstoffen
- das Füllmaterial selbst, sowie die Abbauprodukte sollen nicht toxisch gegenüber der Umwelt sein
- hohe physikalische Beständigkeit und gute Permeabilität durch die durchströmte Wand im Langzeitbetrieb

Tabelle 5.5 gibt einen Überblick über in der Praxis und im Labor getestete Füllmaterialien für durchströmte Reaktive Wände, sowie deren Abbauwirkung auf organische und anorganische Schadstoffe.



Füllmaterial	Kontamination	Prozess / Wirkung	Entwicklungsstand
	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: speziell PCA, TCA		Labor
Zeolith	Halogenfreie organische Verbindungen: BTEX	Adsorption	Labor
	Metalle: Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, As		Labor
	Radionuklide: Sr		Labor
Zeolith + methanotrophe Bakterien	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: speziell TCE	Adsorption + mikrobieller Abbau	Labor
Aktivkoblo	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: speziell PCE	Adsorption	Labor, Pilot
AKtivkonie	Halogenfreie organische Verbindungen: PAK, BTEX	Ausorption	Labor, Pilot, Feld
	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: aliphatische CKW	abiotische, reduktive Dehalogenierung	kommerziell, Feld, Pilot, Labor
Eisen	Metalle: Cr	Peduktion + Fällung	kommerziell, Feld
	Radionuklide: U, Tc	Reduktion + Paliding	Feld
	Nitrat	Reduktion	Labor
Eisen / Palladium - Gemisch	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: auch PCB, DCM, chlorierte Phenole	abiotische, reduktive Dehalogenierung	Labor
Eisen / Aluminium Gemisch	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: aliphatische CWK	abiotische, reduktive Dehalogenierung	Labor
Eisen / Palladium / Aluminium – Gemisch	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: auch PCB, DCM, chlorierte Phenole	abiotische, reduktive Dehalogenierung	Labor
Eisen / Pyrit – Gemisch	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: auch PCB, DCM, chlorierte Phenole	abiotische, reduktive Dehalogenierung	Labor
Eisen(II)	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: speziell PCE	Abbau	Labor
Porophyrine	Halogenfreie organische Verbindungen: speziell Benzol	Abbau	Labor
	Metalle: Mo	Mitfällung	Labor, Pilot
Fe(III) – Oxide	Radionuklide: U	Mitfällung	Labor, Pilot

Tabelle 5.5: Füllmaterialien, deren Abbauwirkung und Entwicklungsstand [28]



Dithionit	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: speziell PCE	Abbau	Labor
	Metalle: Cr, V		Feld
	Radionuklide: U, Tc	Fällung	Feld
modifizierte Silikate	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: speziell PCE	Adsorption	Labor
	Halogenfreie organische Verbindungen: speziell Naphthalin		Labor
Organobentonite	Chlorierte Kohlenwasserstoffe: speziell TCE, Tetrachlorkohlenstoff	Adsorption	Labor
	Halogenfreie organische Verbindungen: speziell Naphthalin		Labor
Sägespäne	Nitrat	Reduktion, Abbau	Feld
Torf	Metalle: Cr, Ni, Cd, Mo	Adsorption	Labor
	Radionuklide: U	Adsorption	Labor

Im folgenden wird nur auf die Füllmaterialien Aktivkohle, Zeolith und Vulkanerde eingegangen. Die anderen Füllmaterialien (siehe Tabelle 5.5) sind nur zur Vollständigkeit angegeben und dienen zum Vergleich. Aktivkohle, Zeolith und die untersuchte Vulkanerde nutzen die Adsorption zur Entfernung von Schadstoffen aus dem Grundwasser. Unter Adsorption versteht man allgemein die Anreicherung von gasförmigen oder gelösten Stoffen an der Grenzfläche eines Feststoffes. Grundsätzlich ist die Adsorption technisch nutzbar, wenn:

- eine ausreichend große Selektivität gegenüber einer Komponente aus einem Gemisch besteht und
- wenn die Grenzfläche ausreichend groß und für Moleküle leicht zugänglich ist.

Dies setzt Oberflächen von einigen 100 m²/g des adsorbierenden festen Stoffes voraus, wie sie nur durch die innere Oberfläche feinporöser Stoffe geboten werden kann. Die Selektivität für bestimmte Stoffe wird insbesondere durch Unterschiede im Dampfdruck, der Diffusionsgeschwindigkeit und der Molekülgröße gesteuert.



So wird die Komponente mit dem niedrigeren Dampfdruck besser adsorbiert als die mit dem höheren Dampfdruck. Adsorptions – Isothermen erlauben Aussagen zur Eignung eines Adsorbens für einen bestimmten Anwendungsfall.

Es wird experimentell die Schadstofffracht bestimmt, die beim Kontakt des kontaminierten Grundwassers mit einer definierten Menge Adsorbens aufgenommen werden kann. In einer entsprechend langen Zeit stellt sich ein stabiler Zustand (auch Sorptionsgleichgewicht) bei der Anlagerung des Schadstoffes am Adsorbens ein. In diesem Zustand ist die maximale Adsorptionskapazität des Materials erschöpft. In Abbildung 5.5 sind Adsorptionsisothermen typischer Lösungsmittel bei der Anwendung mit Aktivkohle bei 20°C gezeigt. In der Praxis dient diese Darstellung dazu, die Menge an Schadstoffen abzuschätzen, die mit dem Adsorbens gebunden werden kann. Damit ergibt sich dann die Zeit bis das Adsorbens erschöpft ist und somit auch die anfallenden Kosten.

Die adsorptive Schadstoffentfernung mittels **Aktivkohle** zählt zu den lange etablierten Verfahren in der Wasserreinigung. Wegen der großen spezifischen Oberfläche von teilweise über 1100 m²/g und der Porenstruktur ist Aktivkohle für die Adsorption besonders gut geeignet. In der Grundwasserreinigung werden bevorzugt körnige Adsorbentien eingesetzt, vor allem Aktivkohlekörner von 0,3 bis 3 mm Korngröße [32].



Abbildung 5.5: Adsorptionsisothermen von typischen Lösungsmitteln [31]

Aktivkohle ist besonders gut geeignet, um chlorierte Kohlenwasserstoffe (wie PCE) und auch halogenfreie organische Verbindungen (wie PAK) aus dem Grundwasser zu adsorbieren (siehe auch Tabelle 5.5). Aufgrund der relativ hohen Kosten von Aktivkohle (zwischen $2 - 7 \in / \text{kg}$) ist man jedoch seit langem auf der Suche nach alternativen Adsorptionsmaterialien für die Abwasserreinigung.



Eine Alternative zur Aktivkohle stellen sicherlich auch die in der Diplomarbeit zum Vergleich untersuchten **Zeolithe** dar. Zeolithe wurden, wie in Tabelle 5.5 ersichtlich, bereits für einige Einsatzbereiche der Abwasserreinigung im Labor erprobt. So zeigt sich, dass einige chlorierte Kohlenwasserstoffe, halogenierte organische Verbindungen, verschiedenste Schwermetalle (wie Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd und As) und Radionuklide (wie Sr) aus dem Abwasser mit Hilfe von Zeolith entfernt werden können.

Außerdem ist es möglich, Zeolith mit methanotrophen Bakterien zu kombinieren, wodurch chlorierte Kohlenwasserstoffe einerseits adsorbiert und andererseits teilweise durch die Bakterien abgebaut werden. Bei dem untersuchten Zeolith handelt es sich um Klinoptilolith, mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 600 m²/g, wodurch sich die untersuchten Zeolithe mit sehr guten Adsorptionseigenschaften auszeichnen. Zeolith stellt auch das beste natürlich vorkommende Adsorptionsmaterial dar. Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von Zeolith gegenüber Schwermetallen zeigen, dass Zeolith bevorzugt die Schwermetalle Cr und Cu vor Cd, Zn und Ni adsorbiert [33].

Die untersuchte **Vulkanerde** weist immerhin noch eine spezifische Oberfläche von ungefähr 250 m²/g auf, daraus ist das Potential der Vulkanerde als Adsorptionsstoff zu erkennen [26]. Im Vergleich zu dem untersuchten Zeolith weist die Vulkanerde außerdem eine wesentlich bessere Pufferkapazität auf. Dies ist im Verlauf der Pufferkurven erkennbar. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Kapitel 3.6 "Pufferkapazität" angeführt.

Aus den Ergebnissen der Kationenaustauschkapazität ist außerdem ersichtlich, dass die Vulkanerde mit einer effektive Kationenaustauschkapazität von 5,2 bis 6,5 cmol+/kg von den Werten der beiden Zeolithe nicht sehr weit entfernt ist. Zum Vergleich besitzen die Zeolithe eine Kationenaustauschkapazität von 9,7 bis 11,4 cmol+/kg. Auch hier lässt sich das Potential der Vulkanerde erkennen.

Weiterführende Versuche, um das Adsorptionsverhalten der Vulkanerde mit Schwermetallen und verschiedenen anderen Kontaminationsquellen zu untersuchen, finden zum Teil bereits vor Ort in Chile statt. Auch aus den Ergebnissen der Untersuchungen der Abwasserreinigung aus der Zellstoffindustrie ist die Einsatzmöglichkeit der Vulkanerde als Adsorptionsmaterial erkennbar.


5.3 Einsatz der Vulkanerde als Deponiebasisabdichtungsmaterial

Die Sicherung von Deponien durch Basis- und Oberflächenabdichtungen ist ein wichtiges Verfahren, um den Transport von Schadstoffen ins Grundwasser und natürlich auch in die Luft zu vermeiden. Nicht nur das Basisabdichtungssystem selbst ist als Barriere zu betrachten, sondern auch der Deponiestandort und der Deponieuntergrund. In der Regel haben alle technischen Barrieren in der Deponie letztlich nur zeitlich befristet eine vollwertige Funktion. Sogar schon während der Einrichtung oder auch während des Betriebes einer Deponie können Bauwerksschäden auftreten, die das Austreten von Schadstoffen in die Umgebung bewirken. Die einzige permanente Schutzbarriere ist dann der geologische Untergrund, auf dem die Deponie aufliegt. Folgende Anforderungen werden an eine geologische Barriere gestellt:

- die Menge des Schadstoffaustrags aus der Deponie sollte auf ein Minimum beschränkt bleiben,
- der vertikale und horizontale Weitertransport der Schadstoffe sollte nur sehr langsam vor sich gehen.

Dementsprechend muss die geologische Barriere ein geologischer Körper mit möglichst geringer Durchlässigkeit und großer Fähigkeit zur Bindung von Sickerwasserinhaltsstoffen sein. Als geologische Barriere kommen bei Lockergesteinen bindiges Material, wie z.B. Ton, Tonstein, Mergelstein und auch Lößlehm (wenn dieser keine zu hohe Setzungsempfindlichkeit aufweist) in Frage. Lößlehme zeigen je nach Grad ihrer Verwitterung und Verdichtung ein unterschiedliches Durchlässigkeitsverhalten von kaum durchlässig bis durchlässig. Hier kann eine künstliche Verdichtung der Deponiefläche eine Verbesserung bringen. Als "Barrieregestein" können aber auch glaziale Sedimente eingestuft werden, wenn sie als stark bindige "gemischtkörnige Böden" mit Korngrößen von Ton bis in den Steinbereich vorliegen. Es sind dies z.B. Geschiebelehme, verwitterte Altmoränen oder Grundmoränen, die vielfach geringe Durchlässigkeiten (10⁻⁶ bis 10⁻⁸ m/s) aufweisen. Verwitterungsprodukte des Grundgebirges und Sand – Ton Gemische des Deckgebirges können ebenfalls aufgrund von Kornaufbau und Durchlässigkeit derart ausgebildet sein, dass gute Barrierewirkung erzielt wird. Für die sachgerechte Bewertung des Untergrundes einer Deponie ist es daher unbedingt erforderlich, die örtliche, geologische, hydrogeologische und geotechnische Situation gründlich zu erkunden und zu bewerten [34].

Neben der geologischen Barriere spielen jedoch auch Oberflächen-, Seiten-, und Basisabdichtungen eine wichtige Rolle bei der Planung einer Deponie. Die technische Barriere umschließt sozusagen den Deponiekörper und kapselt ihn ein. Als Basisabdichtungssystem für Restabfalldeponien stellt die Kombinationsabdichtung den aktuellen Stand der Technik dar.



Sofern die geologische Barriere keine ausreichenden Eigenschaften hinsichtlich der Durchlässigkeit aufweist, wird sie durch den Einbau einer technischen Barriere in einer Gesamtdicke von bis zu 3 m ergänzt bzw. ersetzt. Darüber ist eine aus mindestens drei Lagen bestehende mineralische Abdichtung anzuordnen (natürliches Material mit einer Dicke von 0,5 bis 1,5 m). Im Pressverbund mit der Oberfläche wird eine mindestens 2,5 mm dicke Kunststoffdichtungsbahn verlegt (=Geomembran). Die Kunststoffdichtungsbahn besteht in der Regel aus hochdichtem Polyethylen (HDPE) oder Polypropylen und wird in Bahnen über der mineralischen Abdichtung aufgebracht. Gegen die Einwirkung von punktförmigen Lasten wird auf der Kunststoffdichtungsbahn ein Schutzvlies (mindestens 400 g/m²) aus Goetextilien oder auch Bentonit aufgebracht. Um einerseits hohe Wasserdrücke auf der Dichtung zu vermeiden und andererseits die Abbauprozesse des Müllkörpers in der Deponie so schnell wie möglich geregelt ablaufen zu lassen, muss über der Folie ein wirksames Dränagensystem angelegt werden [35]. In Abbildung 5.6 ist der Aufbau einer Basisabdichtung gezeigt.



Abbildung 5.6: Aufbau der Basisabdichtung [36]



Der Schutz der Umwelt, vorrangig von Boden und Grundwasser, ist das wesentliche Ziel und Grundlage der aktuellen Deponiekonzepte. Dazu muss die räumliche und zeitliche Ausbreitung von Schadstoffen verhindert werden. Als Kontaminationspfade sind im wesentlichen die Wasserpfade, wie Oberflächen- und Grundwasser zu nennen, aber auch die Gasphase in Form von Deponiegas.

Heutige Deponien können in drei verschiedene Klassen eingeteilt werden. In Abhängigkeit von der Abfallart sind unterschiedliche Anforderungen an die Deponieabdichtung gestellt.

So entspricht die Klasse I einem fast inerten Abfall mit einem gesamten organischen Kohlenstoffgehalt von kleiner 20 mg/l. Restabfall mit einem TOC – Gehalt von unter 100 mg/l wird der Deponieklasse II zugeordnet und Sonderabfall mit einem TOC – Gehalt von kleiner 200 mg/l der Klasse III. Dementsprechend beträgt die Dicke der mineralischen Dichtung für die Deponieklasse I 0,5 m, für die Klasse II 0,75 m und für die Klasse III 1,5 m. Bei inertem Abfall ist keine zusätzliche Kunststoffabdichtung erforderlich, bei der Deponieklasse II und III jedoch ist die Dicke der Kunststoffabdichtung mit 2,5 mm angegeben (siehe auch Tabelle 5.6) [37].

Deponieklasse	Abfallart	TOC – Gehalt Sickerwasser [mg/l]	Mineralische Dichtung – Dicke [m]	Kunststoffabdichtung Dicke [mm]
I	Inert	≤ 20	≥ 0,50	-
II	Restabfall	≤ 100	≥ 0,75	2,5
III	Sonderabfall	≤ 200	≥ 1,50	2,5

Tabelle 5.6: Deponieklassen und Dichtungsschichten [37]

Wie bereits erwähnt, muss die Kunststoffdichtungsbahn mit einer Schutzschicht versehen werden, um so ausreichende Sicherheit gegen Beschädigung von der darüber liegenden Dränageschicht zu bieten. Die Dränageschicht sollte eine Mächtigkeit von mindestens 30 cm aufweisen. In der Dränageschicht werden die Entwässerungsrohre eingebettet, die das vom Müllkörper anfallende Sickerwasser sammeln und fortleiten. Die Sickerrohre sollten gelocht oder geschlitzt sein und ein Mindestgefälle von 3 % zu den Sickerwasserschächten hin aufweisen. Außerdem sollte die Durchlässigkeit der Dränageschicht 1*10⁻³ m/s nicht überschreiten.



An die mineralische Dichtungsschicht werden eine Reihe von Anforderungen gestellt, die im folgenden beschrieben werden (laut Deponieverordnung) [38]:

- Der Durchlässigkeitsbeiwert (k_f Wert) der mineralischen Dichtungsschicht darf den Wert von k_f = 5*10⁻¹⁰ m/s nicht überschreiten. Dieser Wert gilt für die Eignungsprüfung im Labor. Für Überprüfungen in situ darf der Durchlässigkeitsbeiwert den Wert von k_f = 5*10⁻⁹ m/s nicht überschreiten.
- Die Kornabstufung der mineralischen Dichtungsschicht ist so zu wählen, dass ein Austragen von Feinstanteilen nicht möglich ist. Bei Reststoffabfalldeponien soll das mineralische Dichtungsmaterial einen Mindestanteil an Feinstkorn (< 2 µm) von 20 Masseprozent aufweisen, wobei der Anteil der Tonminerale am Feinstkorn mindestens 50 % betragen muss.
- Kornfraktionen über 63 mm dürfen in der mineralischen Dichtungsschicht nicht enthalten sein. Die oberste Lage der Dichtungsschicht darf keine scharfkantigen Körner aufweisen und ein Größtkorn von 20 mm nicht überschreiten.
- Wurzeln, Holz und andere unzersetzte Fremdstoffe d
 ürfen in der mineralischen Dichtungsschicht nicht enthalten sein. Der Gehalt des mineralischen Ausgangsmaterials an organisch gebundenem Kohlenstoff darf nicht mehr als 5 Masseprozent betragen.
- Das mineralische Dichtungsmaterial muss in eingebautem Zustand den durch die Auflast bedingten Verformungen plastisch folgen können.
- Das mineralische Dichtungsmaterial muss gegenüber dem Untergrund erosionsstabil sein, wobei die Erosionsstabilität auch durch die Anordnung eines Geotextils erreicht werden kann.
- Das mineralische Dichtungsmaterial muss in eingebautem Zustand homogen sein.

Ton als Material für technisch hergestellte Barrieren ist besonders gut geeignet, einen Schadstoffaustrag aus Deponien zu verhindern, da er eine geringe Durchlässigkeit, gutes Adsorptionsvermögen und eine hohe Plastizität aufweist. Somit stellt Ton das am häufigsten eingesetzte mineralische Abdichtungsmaterial dar. Es sind jedoch auch alternative Abdichtungen zulässig, wenn nachgewiesen wird, dass das alternative Material die gleichen Kriterien wie klassisches Deponieabdichtungsmaterial aufweist.



Der Vergleich der untersuchten Vulkanerde mit den oben genannten Kriterien laut Deponieverordnung bringt folgende Ergebnisse:

- Der Durchlässigkeitsbeiwert der Vulkanerde liegt zwischen $5,16*10^{-9}$ und $6,48*10^{-9}$ m/s, wobei die oberste Schicht die besten Ergebnisse liefert (laut Deponieverordnung k_f $\leq 5*10^{-10}$ m/s).
- Der organische Kohlenstoffgehalt der Vulkanerde liegt zwischen 8,5 und 2,6 %, wobei die unterste Schicht den niedrigsten Wert einnimmt (laut Deponieverordnung ≤ 5 %).
- Aus der Korngrößenanalyse ist ersichtlich, dass das Größtkorn der Vulkanerde bei 1 mm liegt (laut Deponieverordnung ≤ 60 mm).
- Die Vulkanerde weist einen Feinstkornanteil (Ton) von ca. 4 % auf (laut Deponieverordnung mind. 20 %), jedoch beträgt der Feinschluffanteil (<0,006 mm) immerhin 14 % bis 17%.

Die Vulkanerde stimmt zwar nur in einem Punkt mit den geforderten Kriterien der Deponieverordnung überein, jedoch sind die Abweichungen nicht sehr groß. Vor allem beim Durchlässigkeitsbeiwert erzielt die Vulkanerde sehr gut Ergebnisse und auch der organische Kohlenstoffgehalt ist nur in der obersten Schicht geringfügig über den geforderten 5 %.

Was die Korngrößenverteilung betrifft, besitzt die Vulkanerde ein Größtkorn von 1 mm, nur leider nimmt der Feinstkornanteil im besten Fall (Vulkanerde 5-20 cm u.F.) nur einen Wert von ca. 4 % ein.



6 Logistik und Kostenabschätzung für einen Abbau der Vulkanerde in Chile zur Nutzung als Deponiebasisabdichtung

In diesem Kapitel wird auf die Logistik und auf die Kosten eines möglichen Abbaus der Vulkanerde in Chile eingegangen.

Zu diesem Zweck wurde in Chile nach Abbauflächen der Vulkanerde gesucht. Mit Hilfe geologischer Karten konnte eine erste Abschätzung getroffen werden. So war es möglich gezielt nach Abbauflächen zu suchen. Auch wurde gefordert, dass die Abbauflächen nicht mehr als 100 km von Temuco entfernt und eine entsprechende Infrastruktur für den Transport vorhanden sein sollten.

Bei der in Leoben untersuchten Vulkanerde handelte es sich um den Vulkanerdtyp Trumaoss. Weitere in Chile vorkommende Vulkanerdtypen sind Ñadis, Pumiciticos, Pardo Arcillosos, Rojo Arcillosos und Arenosos Volcanicos. Die verschiedenen Typen unterscheiden sich einerseits durch ihr Alter und andererseits auch durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften. So stammt der untersuchte Vulkanerdtyp Trumaos aus dem Holozän.

Chile besitzt eine Fläche von rund 760000 km², wobei ca. 53000 km² mit Vulkanerde der verschiedenen Typen bedeckt sind. Die Vulkanerden nehmen somit ungefähr 7 % der gesamten Fläche von Chile ein. Die untersuchte Vulkanerde Trumaos bedeckt dabei eine Fläche von 32800 km² (diese entspricht ca. 4,3 % der gesamten Fläche von Chile) und stellt so den am häufigst auftretenden Typ dar [5].

Um festzustellen, ob es sich bei den möglichen Abbauflächen tatsächlich um Trumaos handelt, wurden Proben in einem Raster von ca. 40 ha, im Abstand von 200 m, genommen. Die Proben wurden bis zu einer Tiefe von 80 bis 100 cm entnommen, da es in dieser Tiefe zu einer Änderung der geologischen Verhältnisse kam. Entweder traf man auf sandigen Untergrund oder auf Schichten mit Steinen. Mit Hilfe einer Korngrößenanalyse war eine genaue Zuordnung möglich. Insgesamt wurden so drei mögliche Abbauflächen untersucht, wobei insgesamt 50 Proben genommen wurden. Die Abbildungen 6.1 bis 6.4 zeigen eine Zusammenfassung der Korngrößenanalysen der einzelnen Profile. Die exakte geologische Charakterisierung sowie die genauen Ergebnisse der Korngrößenanalysen aus Chile sind der Diplomarbeit "Geologisch – mineralogische Charakterisierung einer Vulkanerde aus Chile zur umwelttechnischen Bewertung" von Elke Schöffmann zu entnehmen.

Die Abbildungen 6.5 und 6.6 geben einen Überblick über die Lage der untersuchten Abbauflächen in der Region um Temuco.





Abbildung 6.1: Korngrößenverteilung Gorbea – Profil



Abbildung 6.2: Korngrößenverteilung Huilquilco – Profil





Abbildung 6.3: Korngrößenverteilung Vilcun – Profil



Abbildung 6.4: Korngrößenverteilung Las Encinas – Profil





Abbildung 6.5: Übersichtskarte Region Temuco





Abbildung 6.6: Detailkarte der möglichen Abbauflächen der Vulkanerde

Südlich von Temuco wurden Abbauflächen in der Nähe von Gorbea (beim Fundo El Castillo) und in der Nähe von Quepe (beim Fundo Huilquilco) gefunden. Gorbea befindet sich ungefähr 44 km und Quepe ungefähr 19 km südlich von Temuco. Östlich von Temuco wurde in der Nähe von Vilcun eine mögliche Abbaufläche der Vulkanerde gefunden. In Vilcun wurde beim Fundo Cuatro Volcanes, das sich ca. 87 km östlich von Temuco befindet, eine mögliche Abbaufläche untersucht. Des weiteren wurden direkt in Temuco beim Testfeld der Universidad de la Frontera Proben entnommen.



Diese Proben dienten vor allem zum Vergleich der Korngrößenanalysemethode, da die in Leoben untersuchten Proben ebenfalls von diesem Testfeld stammten. In Leoben wurden die Proben mittels Siebmaschine (siehe auch Kapitel 3.1) untersucht, während in Chile eine Handsiebung durchgeführt wurde. Wie bereits erwähnt, wurden die Proben auf Flächen von ungefähr 40 ha entnommen. Der Abstand zwischen den einzelnen Probenpunkten betrug im Schnitt 200 m. Die einzelnen Flächen waren aber wesentlich größer. So konnte man im Schnitt mit einer Größe von 100 ha pro untersuchter Abbaufläche rechnen. Einzige Ausnahme bildet hierbei das Testfeld Las Encinas, das insgesamt nur eine Fläche von 3 ha einnimmt.

Als Beispiel für eine Kostenabschätzung wurde die Errichtung einer Deponie in Temuco mit einer Kapazität von ca. 500.000 m³ Hausmüll herangezogen. Für diesen Zweck sollte die Vulkanerde aus Temuco als mineralische Basisabdichtung verwendet werden. Tabelle 6.1 zeigt eine ungefähre Abschätzung der Kosten.

Anforderungen der Deponie				
geplantes Deponievolumen	500.000 m ³			
durchschnittliche Höhe des Müllkörpers	10 m			
Deponiefläche	50.000 m ²			
Mächtigkeit der Basisabdichtung	1 m			
Verdichtung der Vulkanerde bei der Procotordichte	~ 1,2 g/cm ³			
notwendige Masse an Vulkanerde zur Basisabdichtung	$50.000 m^2 * 1 m * 1.2 kg / m^3 = 60.000 m^3$			
Vulkanerde als Basisabdichtung – notwendige Abbaufläche				
durchschnittliche Mächtigkeit der Vulkanerde bei den untersuchten Testfeldern	0,9 m			
erforderliche Abbaufläche	$60.000 m^3 / 0.9 m = 66.667 m^2 = 6.7 ha$			
Dichte der Vulkanerde ungestört	~ 1,0 g/cm ³			
Masse an Vulkanerde	$1000 kg / m^3 * 60.000 m^3 = 6 * 10^7 kg = 60.000 t$			

Tabelle 6.1: Vulkanerde als Basisabdichtung – Kostenabschätzung



Kosten					
Kauf von Abbauflä	ichen	<i>bei</i> 50 \notin / $m^2 \rightarrow$ 66	<i>bei</i> 50 € / m^2 → 66.667 m^2 * 50 € / m^2 = 3.333.350 €		
Abbaukosten		$bei 15 \notin /t \rightarrow 60.000 t * 15 \notin /t = 900.000 \notin$			
Notwendige LKW Ladungen für den Transport		bei $20t/LKW$ Ladung $\rightarrow 60000t/20 = 3000 LKW$ Ladungen			
durchschnittlicher Treibstoffverbrauc	h	40 Liter/100 km			
Treibstoffkosten			0,5 €/ Liter		
Distanz zwischen Abbaufläche und Temuco		~80 km			
Treibstoffkosten		$80 km * \frac{40 Liter}{100 km} * 0,5 € / Liter * 3000 Ladungen * 2(hin - retour) = 96.000 €$			
Kosten gesamt		3.333.350 + 900.000 + 96.000 = 4.329.350 ~ 4.350.000 €			
Fall 1: Fall 1		eine Nachnutzung der Abbaufläche	ler Fall 2: Nachnutzung der Abbaufläche → Verkauf der Abbaufläche zum Kaufpreis		
		→ 0 €	→ 3.333.350 €		
Kosten pro Tonne Vulkanerde	(4.350.000 – 0 €) / 60.000 t = 72,5 € / Tonne		(4.350.000 – 3.333.350 €) / 60.000t = 17 € / Tonne		
Mittelwert	45 € / Tonne Vulkanerde				

Bei der Errichtung einer Deponie in Temuco mit einer Abfallkapazität von ungefähr 500.000 m³ Hausmüll sind laut erster Abschätzung ca. 60.000 m^3 Vulkanerde zur Basisabdichtung erforderlich. Geht man von einer durchschnittlichen Mächtigkeit der Vulkanerde bei den untersuchten Abbauflächen von 0,9 m aus, so benötigt man eine Fläche von ungefähr 7 ha. Da die untersuchten Abbauflächen in der Regel landwirtschaftlich genutzt werden, muss man davon ausgehen, die einzelnen Flächen aufzukaufen. Bei geschätzten Kosten von 50 \in / m² entspricht dies einer Summe von 3.333.350 \in . Die Kosten für den Abbau der Vulkanerde wurden weiters mit 15 \in / Tonne geschätzt.

Um die Transportkosten zu berechnen, wurden LKW Ladungen mit max. 20 Tonnen angenommen. Bei einer benötigten Masse von ca. 60.000 t Vulkanerde benötigt man somit 3000 LKW Ladungen nach Temuco.



Ausgehend von durchschnittlichen Treibstoffkosten von 0,5 € / 100km und einem Verbrauch von 40 Liter/100km betragen die Transportkosten ungefähr 100.000 €.

In Summe belaufen sich die Kosten für die Basisabdichtung somit auf 4.350.000 \in . Die Transportkosten nehmen dabei nur einen geringen Teil der Kosten ein, da um Temuco genügend Abbauflächen vorhanden sind. Des weiteren wurden zwei Fälle für die Nachnutzung der Abbauflächen angenommen. Zum einen wurde angenommen, dass die Abbaufläche nicht nachgenutzt werden kann und zum anderen, dass der gesamte Kaufpreis rückerstattet wird. Somit ergeben sich für die Vulkanerde Kosten in einem Bereich von 17 bis 73 \in / Tonne. Geht man von einem Mittelwert der beiden Fälle (45 \in / Tonne) aus, so zeigt sich im Vergleich mit Zeolith ein Preisvorteil von immerhin 43 %. Beim Einsatz von Zeolith als Basisabdichtung kann man im Schnitt mit 80 bis 90 \in / Tonne Zeolith rechnen.

Geht man von der Situation aus, dass in Santiago de Chile eine vergleichbare Deponie errichtet werden soll, nehmen die Transportkosten einen wesentlich größeren Teil ein. So beträgt die Distanz zwischen den untersuchten Abbauflächen und der Hauptstadt Santiago de Chile ungefähr 700 km. Die Transportkosten betragen somit in Summe:

$$700 \, km * \frac{40 Liter}{100 km} * 0,5 € / Liter * 3000 Ladungen * 2(hin - retour) = 840.000 €$$

Somit belaufen sich die Kosten für den Einsatz der Vulkanerde als Basisabdichtung auf ca. $5.080.000 \in$ oder umgerechnet rund $85 \in$ / Tonne für den einen Fall, dass die Abbaufläche nicht nachgenutzt wird und $30 \in$ / Tonne für den Fall, dass die Abbaufläche wieder zum Kaufpreis verkauft wird. Daraus ergibt sich ein Mittelwert von $58 \in$ / Tonne Vulkanerde. Der Vergleich mit Zeolith bringt auch im Fall der Errichtung einer Deponie in Santiago immer noch einen theoretischen Preisvorteil von ca. 27 % (ausgehend vom Mittelwert).

Die Abschätzung der Kosten für eine Nutzung der Vulkanerde als Basisabdichtung in Chile zeigt, dass hier die Vulkanerde auf jeden Fall mit dem Zeolith konkurrieren kann und so für Chile eine kostengünstige Alternative darstellen kann.



7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung einer Vulkanerde aus Chile und deren möglichen umwelttechnischen Anwendungen. Um die Eigenschaften der Vulkanerde beurteilen zu können, wurde diese mit den Eigenschaften von Zeolith verglichen. Der Zeolith zählt zum besten natürlich vorkommenden Adsorptionsmaterial. Der erste Abschnitt der Arbeit befasst sich unter anderem mit der chemischen Analyse mittels Totalaufschluss und Atomabsorptionsspektroskopie. Da mit dem Totalaufschluss jedoch nicht alle Elemente vollständig aufgeschlossen werden konnten, erfolgte auch die Bestimmung der Zusammensetzung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse. Die chemische Charakterisierung zeigt, dass die Vulkanerde durchaus mit Zeolith konkurrieren kann. So besitzt die Vulkanerde annähernd ähnliche Ergebnisse für die Kationenaustauschkapazität. Außerdem wurde die Pufferkapazität ermittelt, wobei aus den Pufferkurven erkennbar ist, dass die Vulkanerde bei der Zugabe von Säuren/Basen eine wesentlich bessere Pufferkapazität aufweist als die Zeolithe.

Ein weiterer Teil der Arbeit behandelt die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes. Dazu wurde im ersten Schritt die Proctordichte und der optimale Wassergehalt bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass die Vulkanerde ausgezeichnete Durchlässigkeitsbeiwerte besitzt. Weitere Untersuchungen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden und zur Charakterisierung der Vulkanerde dienen, sind: TOC – Bestimmung, pH – Wert, Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens sowie die Korngrößenverteilung.

Aufgrund der Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen befasst sich ein Teil der Arbeit mit möglichen Anwendungsgebieten der Vulkanerde. So kann die Vulkanerde einerseits zur Abwasserreinigung in der Zellstoffindustrie eingesetzt werden und andererseits auch als Füllmaterial in Reaktiven Wänden zur Grundwasserreinigung. Eine andere Anwendung findet die Vulkanerde auch als Basisabdichtung von Deponien aufgrund der guten Durchlässigkeitsbeiwerte.

Ein weiterer Abschnitt befasst sich mit der Suche nach Abbauflächen in Chile, sowie einer Kostenabschätzung und der Logistik für einen möglichen Abbau. In der Umgebung von Temuco (Südchile) wurden insgesamt drei mögliche Abbauflächen gefunden, die eine Nutzung der Vulkanerde wirtschaftlich möglich machen.

Zukünftige Untersuchungen sollen das Adsorptionsverhalten der Vulkanerde mit Schwermetallen und verschiedenen anderen Kontaminationsquellen aufzeigen, wobei einige dieser Versuche bereits vor Ort in Chile durchgeführt werden. Des weiteren sollen Sanierungsmöglichkeiten der kontaminierten Vulkanerde aufgezeigt und untersucht werden.



8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- SCHÖFFMANN E.: Mineralogisch geologische Charakterisierung einer Vulkanerde aus Chile zur umwelttechnischen Bewertung. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für Prospektion und Angewandte Sedimentologie, Diplomarbeit, 2004.
- [2] NAVIA R.: Environmental use of volcanic soil as a natural adsorption material. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Doktorarbeit, 2004.
- [3] WESSEL G.: Chile und die Osterinsel. 3. Aufl. Bielefeld: Reise Know How, 2003.
- [4] ZEIL W.: Geologie von Chile. 1. Aufl. Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1964.
- [5] ZECH W., HINTERMAIER-ERHARD G.: Böden der Welt Ein Bildatlas. 1. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2002.
- [6] SUMNER M.E. u.a.: Handbook of soil science. 1. Aufl. London: CRC Press LLC, 2000.
- [7] HOFER M.: Skriptum Laborübungen zu Angewandte Umweltanalytik. Montanuniversität Leoben, Institut für Entsorgungs- und Deponietechnik, 2001.
- [8] SCHWEDT G.: Taschenatlas der Analytik. 1. Aufl. Stuttgart: Thieme, 1992.
- [9] SCHACHTSCHABEL P., SCHEFFER F.: Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Aufl. Stuttgart: Enke, 1998.
- [10] ROWELL D.L.: Bodenkunde Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen.1. Aufl. Berlin: Springer, 1994, S. 221ff.
- [11] VOGT N.: Boden als Baustoff Vorlesungsskriptum. Technische Universität München, Lehrstuhl und Prüfamt für Grundbau, Bodenmechanik und Felsmechanik, 2003.
- [12] NORM DIN18127: Februar 1993. Proctorversuch.
- [13] GRAZER R.: Vorlesungsskriptum Technische Geologie. Montanuniversität Leoben, Institut für Prospektion und Angewandte Sedimentologie, 2000.
- [14] HÖLTING B.: Hydrogeologie Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 5. Aufl. Stuttgart: Enke, 1996, S. 108ff.



- [15] NORM DIN 18130: November 1989. Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes.
- [16] NORM DIN 18123: April 1983. Bestimmung der Korngrößenverteilung.
- [17] NORM DIN 4020: September 2003. Geotechnische Untersuchungen für bautechnische Zwecke.
- [18] NORM DIN 18124: Juli 1997. Baugrund. Untersuchung von Bodenproben -Bestimmung der Korndichte - Kapillarpyknometer, Weithalspyknometer.
- [19] NORM ÖNORM 13137: Dezember 2001. Charakterisierung von Abfall Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten.
- [20] NORM DIN ISO 11260: Mai 1997. Bodenbeschaffenheit Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung.
- [21] VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE: Schlackenatlas slag atlas. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1981.
- [21a] NORM DIN 51730: April 1998. Prüfung fester Baustoffe Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens.
- [22] TOSSO J.: Suelos Volcanicos de Chile. 1. Aufl. Santiago de Chile: Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) Ministerio de Agricultura, 1985.
- [23] DONATH P., MÖBIUS Ch.: Lehr und Handbuch Abwassertechnik: Organisch verschmutzte Abwässer sonstiger Industriegruppen. 3. Aufl. Berlin: Ernst & Sohn, 1986, S. 291ff.
- [24] DANZER M., VOGEL W., CHOVANEC A.: Belastung von Fliessgewässern durch Zellstoff- und Papierindustrie in Österreich –Zusammenfassende Darstellung. Umweltbundesamt Wien, Wien 1989.
- [25] PICHLER B.: Eine Abschätzung möglicher Schwellwertüberschreitungen in Österreich. Umweltbundesamt Wien, Wien 2001.
- [26] NAVIA R., LEVET L., MORA M. L., VIDAL G., DIEZ M. C.: Allophanic Soil Adsorption System as a bleached kraft mill aerobic effluent post treatment. In: Water, Air, and Soil Pollution. Netherland: Kluwer Academic Publishers, 2003, S. 323 – 333.



- [27] VOGEL W., CHOVANEC A.: Belastungen von Fliessgewässern durch Zellstoff- und Papierindustrie in Österreich – Teil B Ökologie und Immissionen. Umweltbundesamt Wien, Wien 1989.
- [28] DANZER M., HRUSCHKA A., FLECKSEDER H.: Belastung von Fliessgewässern durch Zellstoff und Papierindustrie – Teil A Technologie und Emissionen. Umweltbundesamt Wien, Wien 1989.
- [29] TEUTSCH G., SCHÜTZ Ch, MELZER R.: Reaktive Wände Stand der Technik, Planung, Implementierung. In: Schriftenreihe Altlastenforum Baden – Württemberg e.V.. Heft 1, 1999.
- [30] TEUTSCH G., GRATHWOHL P., SCHAD H., WERNER P.: In situ Reaktionswände – Ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. In: Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, Heft 1, 1999, S. 13-20.
- [31] HERZER St., HUMMEL R., JEITLER B.: In Situ Maßnahmen: Reaktive Wände. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für Entsorgungs- und Deponietechnik, Projektarbeit, 2003.
- [32] RABITSCH H.: Durchströmte Wände zur In situ Grundwassersanierung. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für Entsorgungs- und Deponietechnik, Diplomarbeit, 2000.
- [33] ALVAREZ A., GARCIA S., QUEROL X.: Purification of metal electroplating waste waters using zeolithes. In: Water Research. 2003, S. 4855 –4862.
- [34] THOME KOZMIENSKY K. [Hrsg.]: Abdichtung von Deponien und Altlasten. 1. Aufl. Berlin: EF, 1992, S: 53ff.
- [35] MATTHIAS H.: Wasserdurchlässigkeitsbestimmung zur Qualitätssicherung mineralischer Abdichtungen: Technische Universität Braunschweig, Institut für Grundbau und Bodenmechanik, Dissertation, 1997.
- [36] SCHMID G.: Deponietechnik. 1. Aufl. Würzburg: Vogel, 1992.
- [37] PAVLOV P., NAVIA R., DRAGANOV L., LORBER K.: Chemische Stabilität von Abfallteer und mögliche Anwendungen als Dichtungsschichtkomponente von Deponien. In: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. Wien: Springer, 11/2002, S. 370 – 372.
- [38] BGB1 1996/164. Verordnung des Bundesministers für Umwelt über Ablagerung von Abfällen (Deponieverordnung). In: Kodex Abfallrecht 1.8.2000.



8.2 Tabellen

Tabelle 2.1: Kationenaustauschkapazität verschiedener Böden [9]	16
Tabelle 2.2: Einteilung des pH – Wertes [10]	17
Tabelle 2.3: Proctordichte und Güte der Bodenart [11]	23
Tabelle 2.4: Durchlässigkeitsbereiche in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert [15]	25
Tabelle 2.5: Geeignete Versuchsanordnungen in Abhängigkeit von den Bodenarten [15]	27
Tabelle 3.1: Einteilung der Böden nach Korngrößen [17]	28
Tabelle 3.2: Vulkanerde 5-20 cm u.F. – Siebdurchgang und Siebrückstand	32
Tabelle 3.3: Vulkanerde 20-40 cm u.F. – Siebdurchgang und Siebrückstand	33
Tabelle 3.4: Vulkanerde 40-60 cm u.F. – Siebdurchgang und Siebrückstand	33
Tabelle 3.5: Zeolith Argo Clino – Siebdurchgang und Siebrückstand	34
Tabelle 3.6: Zeolith Nat Min 9000 – Siebdurchgang und Siebrückstand	34
Tabelle 4.1: Ergebnis der Korndichtebestimmung	54
Tabelle 4.2: Ergebnis der TOC – Bestimmung	62
Tabelle 4.3: Ergebnis der Untersuchung mittels Flammen – AAS	64
Tabelle 4.4: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse [1]	65
Tabelle 4.5: Theoretische Schmelzpunkte	68
Tabelle 4.6: Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens – charakteristische Punkte	70
Tabelle 4.7: Effektive Kationenaustauschkapazität und austauschbare Kationen	71
Tabelle 4.8: Ergebnis – Anionenaustauschkapazität	73
Tabelle 4.9: Ergebnis der pH – Wert Messung	74
Tabelle 4.10: Aluminium- und Eisengehalt bei Zugabe von NaOH und HCI	76
Tabelle 4.11: Zusammenfassung der Ergebnisse – Proctordichte	80
Tabelle 4.12: Versuchsergebnis Durchlässigkeitsbeiwert Vulkanerde 5-20 cm u.F	.83
Tabelle 4.13: Versuchsergebnis Durchlässigkeitsbeiwert Vulkanerde 20-40 cm u.F	84



Tabelle 4.14: Versuchsergebnis Durchlässigkeitsbeiwert Vulkanerde 40-60 cm u.F	84
Tabelle 4.15: Versuchsergebnis Durchlässigkeitsbeiwert Zeolith Nat Min 9000	85
Tabelle 4.16: Vergleich der Ergebnisse	85
Tabelle 5.1: Emissionen aus der Zellstoffproduktion in Österreich Stand 2000 [25]	88
Tabelle 5.2: Abwassercharakteristik aus dem Zellstoffwerk in Chile [26]	90
Tabelle 5.3: Durchschnittlicher Abbau von BSB₅, CSB, Tannin-Lignin und Phenolverbindungen [26]	92
Tabelle 5.4: Vergleich der Adsorptionsmaterialien – Versuchsergebnisse [26]	94
Tabelle 5.5: Füllmaterialien, deren Abbauwirkung und Entwicklungsstand [28]	.100
Tabelle 5.6: Deponieklassen und Dichtungsschichten [37]	.106
Tabelle 6.1: Vulkanerde als Basisabdichtung – Kostenabschätzung	.114



8.3 Abbildungen

Abbildung 1.1: Landkarte von Chile	7
Abbildung 2.1: Verbrennungseinheit des TOC – Analysators	9
Abbildung 2.2: Analysator des TOC – Analysators10)
Abbildung 2.3: Einrichtung zur TIC – Bestimmung1	1
Abbildung 2.4: Schema zur TIC – Bestimmung1	1
Abbildung 2.5: Schema zur TOC – Bestimmung12	2
Abbildung 2.6: Kationenaustausch [9]13	3
Abbildung 2.7: Einfluss des pH – Wertes auf die Ladung eines brasilianischen Oxisols [10] 18	5
Abbildung 2.8: Proctorkurve und Sättigungskurve [11]22	2
Abbildung 2.9: Proctorkurven verschiedener Böden [13]22	2
Abbildung 2.10: Strömungsvorgang in einer Bodenprobe [14]2	5
Abbildung 3.1: Versuchsanordnung Nasssiebung	C
Abbildung 3.2: Absetzung der Fraktion < 0,063 mm	C
Abbildung 3.3: Versuchsanordnung Sedimentation	1
Abbildung 3.4: Abmessungen eines Aräometers [16]3	5
Abbildung 3.5: Flammen – AAS	9
Abbildung 3.6: Schüttelapparatur4	1
Abbildung 3.7: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Anionenaustauschkapazität44	1
Abbildung 3.8: Versuchsanordnung Proctordichte48	3
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Schläge im Versuchszylinder49	9
Abbildung 3.10: Messständer mit drei Standrohren57	1
Abbildung 3.11: Wasserdurchlässigkeitszelle52	2
Abbildung 4.1: Korngrößenverteilung Vulkanerde 5-20 cm u.F.	5
Abbildung 4.2: Histogramm Vulkanerde 5-20 cm u.F5	5



Abbildung 4.3: Korngrößenverteilung Vulkanerde 20-40 cm u.F.	56
Abbildung 4.4: Histogramm Vulkanerde 20-40 cm u.F	56
Abbildung 4.5: Korngrößenverteilung Vulkanerde 40-60 cm u.F	57
Abbildung 4.6: Histogramm Vulkanerde 40-60 cm u.F	57
Abbildung 4.7: Korngrößenverteilung Zeolith Agro Clino	58
Abbildung 4.8: Histogramm Zeolith Agro Clino	58
Abbildung 4.9: Korngrößenverteilung Zeolith Nat Min 9000	59
Abbildung 4.10: Histogramm Zeolith Nat Min 9000	59
Abbildung 4.11: Korngrößenverteilung – Vergleich der untersuchten Vulkanerden und Zeolithe	61
Abbildung 4.12: Charakterisierung im Dreistoffdiagramm SiO ₂ – FeO – AI_2O_3	67
Abbildung 4.13: Ascheschmelzverhalten der Vulkanerde	69
Abbildung 4.14: Pufferkurven	75
Abbildung 4.15: Proctorkurve Vulkanerde 5-20 cm u.F	78
Abbildung 4.16: Proctorkurve Vulkanerde 20-40 cm u.F	78
Abbildung 4.17: Proctorkurve Vulkanerde 40-60 cm u.F	79
Abbildung 4.18: Proctorkurve Zeolith Agro Clino	79
Abbildung 4.19: Proctorkurve Zeolith Nat Min 9000	80
Abbildung 4.20: Proctorkurven der Vulkanerde und der Zeolithe	82
Abbildung 5.1: Aufbau der Versuchsanlage [26]	91
Abbildung 5.2: Darstellung des Sanierungsprinzips einer Reaktiven Wand [30]	95
Abbildung 5.3: Vollflächig durchströmte Reaktive Wand [31]	96
Abbildung 5.4: Funnel – and – Gate System [31]	97
Abbildung 5.5: Adsorptionsisothermen von typischen Lösungsmitteln [31]	102
Abbildung 5.6: Aufbau der Basisabdichtung [36]	105



Abbildung 6.1: Korngrößenverteilung Gorbea – Profil	110
Abbildung 6.2: Korngrößenverteilung Huilquilco – Profil	110
Abbildung 6.3: Korngrößenverteilung Vilcun – Profil	111
Abbildung 6.4: Korngrößenverteilung Las Encinas – Profil	111
Abbildung 6.5: Übersichtskarte Region Temuco	112
Abbildung 6.6: Detailkarte der möglichen Abbauflächen der Vulkanerde	113



Anhang

Untersuchung der Vulkanerde 5-20 cm u.F. mittels Flammen – AAS				
Element	Gehalt [mg/kg]	Ausreißer	Statistik [mg/kg]	Gehalt gerundet [mg/kg]
	11590,8	#	38526,6	40000
AI	30934,9		+/-10736,4	+/-10000
	46118,4		+/-27,9%	
	25582,2		25811,9	25800
Са	26372,6		+/-488,2	+/-500
	25481,0		+/-1,9%	
	82998,2		82469,4	82500
Fe	82183,7		+/-458,5	+/-500
	82226,3		+/-0,6%	
	7555,1	#	5256,7	5300
К	5122,0		+/-190,6	+/-200
	5391,5		+/-3,6%	
	5765,5		6637,0	6600
Mg	6944,5		+/-765,5	+/-800
	7200,8		+/-11,5%	
	2035,6		2133,4	2130
Mn	2202,7		+/-87,1	+/-90
	2162,0		+/-4,1%	
	19597,4		18309,1	18000
Na	17320,7		+/-1167,6	+/-1200
	18009,1		+/-6,4%	
	134105,8	#	189042,4	189000
Si	191399,3		+/-3333,2	+/-4000
	186685,5		+/-1,8%	

Untersuchungsergebnisse mittels Flammen – AAS



Untersuchung der Vulkanerde 20-40 cm u.F. mittels Flammen – AAS				
Element	Gehalt [mg/kg]	Ausreißer	Statistik [mg/kg]	Gehalt gerundet [mg/kg]
	47468,8		35648,9	40000
AI	32264,6		+/-10543,2	+/-10000
	27213,4		+/-29,6%	
	24771,0		25146,9	25100
Са	25252,1		+/-335,9	+/-400
	25417,7		+/-1,3%	
	89619,8		88628,9	89000
Fe	88441,0		+/-911,6	+/-1000
	87825,9		+/-1,0%	
	5072,9		4949,7	4900
к	5338,1		+/-462,3	+/-500
	4438,3		+/-9,3%	
	7544,6		6998,8	7000
Mg	6943,7		+/-520,4	+/-600
	6508,2		+/-7,4%	
	1840,3		1840,4	1840
Mn	1847,7		+/-7,2	+/-8
	1833,2		+/-0,4%	
	17077,7		17350,1	17400
Na	17351,1		+/-271,8	+/-300
	17621,4		+/-1,6%	
	176957,9		186923,5	187000
Si	193838,1		+/-8844,0	+/-9000
	189974,4		+/-4,7%	



Untersuchung der Vulkanerde 40-60 cm u.F. mittels Flammen – AAS				
Element	Gehalt [mg/kg]	Ausreißer	Statistik [mg/kg]	Gehalt gerundet [mg/kg]
	49534,8		42912,9	43000
AI	37929,1		+/-5973,8	+/-6000
	41274,7		+/-13,9%	
	28290,8		27251,0	27000
Са	27627,4		+/-1270,5	+/-1300
	25834,8		+/-4,7%	
	93702,7		91721,2	92000
Fe	94749,5		+/-4370,1	+/-5000
	86711,4		+/-4,8%	
	4249,4		4313,3	4310
к	6137,4	#	+/-90,4	+/-90
	4377,2		+/-2,1%	
	9185,8		8822,6	8800
Mg	8441,5		+/-372,5	+/-400
	8840,5		+/-4,2%	
	1429,7		1417,9	1420
Mn	1475,8		+/-64,6	+/-70
	1348,2		+/-4,6%	
	17335,2	#	23334,0	23000
Na	25432,7		+/-2968,1	+/-3000
	21235,2		+/-12,7%	
	80355,1	#	180372,1	180000
Si	188325,5		+/-11247,9	+/-12000
	172418,6		+/-6,2%	



Untersuchung des Zeolith Agro Clino mittels Flammen – AAS				
Element	Gehalt [mg/kg]	Ausreißer	Statistik [mg/kg]	Gehalt gerundet [mg/kg]
	10878,9		10127,1	10000
AI	11399,3		+/-1772,0	+/-1800
	8103,2		+/-17,5%	
	16705,8		17107,4	17100
Са	17797,9		+/-600,6	+/-600
	16818,6		+/-3,5%	
	8798,8		8879,6	8900
Fe	8979,3		+/-91,7	+/-100
	8860,5		+/-1,0%	
	21458,1		23091,5	23000
к	23791,7		+/-1419,4	+/-1500
	24024,8		+/-6,1%	
	3521,1		3240,5	3200
Mg	1950,8	#	+/-396,8	+/-400
	2959,9		+/-12,2%	
	212,7		219,0	219
Mn	219,2		+/-6,2	+/-7
	225,2		+/-2,8%	
	5175,4		5179,7	5200
Na	5015,8		+/-166,1	+/-170
	5347,8		+/-3,2%	
	97738,8	#	192736,3	193000
Si	194713,9		+/-2796,9	+/-3000
	190758,6		+/-1,5%	



Unters	uchung des Zeolith	Nat Min 90	00 mittels Flamme	n – AAS
Element	Gehalt [mg/kg]	Ausreißer	Statistik [mg/kg]	Gehalt gerundet [mg/kg]
	9745,3		9415,4	9400
AI	8747,2		+/-578,7	+/-600
	9753,8		+/-6,1%	
	17773,4		17797,7	17800
Са	17608,9		+/-202,1	+/-210
	18010,8		+/-1,1%	
	9184,0		9246,8	9200
Fe	9119,1		+/-168,1	+/-170
	9437,2		+/-1,8%	
	25903,5		26022,7	26000
к	25733,6		+/-363,7	+/-400
	26431,1		+/-1,4%	
	2714,5		2772,5	2800
Mg	2689,8		+/-122,5	+/-130
	2913,3		+/-4,4%	
	247,3		248,8	249
Mn	248,2		+/-1,8	+/-1,8
	250,8		+/-0,7%	
	5156,3		4880,9	4900
Na	4582,6		+/-287,6	+/-290
	4903,9		+/-5,9%	
	181048,0		175703,0	176000
Si	176580,1		+/-5833,2	+/-6000
	169480,9		+/-3,3%	



Anhang

Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität KAK									
	m	m1	m2	c1	c1	cb1	cb1	c2	KAKeff
Probenkennzeichnung	[g]	[g]	[g]	[mg/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mmol/l]	[mmol/l]	[cmol+/kg]
Blindprobe	-	29,64	29,65	-	-	467,66	19,24	-	-
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	32,08	33,84	316,62	13,03	-	-	13,79	6,54
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	31,76	33,40	326,33	13,43	-	-	14,16	6,08
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	31,70	33,46	341,42	14,05	-	-	14,87	5,23
Zeolith Agro Clino	2,50	32,45	34,79	219,01	9,01	-	-	9,71	11,41
Zeolith Nat Min 9000	2,50	31,60	33,68	254,22	10,46	-	-	11,18	9,68

Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und der austauschbaren Kationen

Bestimmung des Gehalts an austauschbarem Mg									
Probenkennzeichnung	m [g]	c1 [mg/l]	Mittelwert	cb1 [mg/l]	b(Mg, exch)				
			c1 [mg/l]		[cmol+/kg]				
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	4,36	4,34		0,71				
		4,32							
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	4,05	4,03		0,66				
		4,01							
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	3,99	3,99		0,66				
		3,99							
Zeolith Agro Clino	2,50	15,95	16,16		2,66				
		16,37							
Zeolith Nat Min 9000	2,50	12,98	12,89		2,13				
		12,81							
Blindprobe	-	-		0,00					



Probenkennzeichnung	m [g]	c1 [mg/l]	Mittelwert	cb1 [mg/l]	Mittelwert	b(Ca, exch)
			c1 [mg/l]		cb1 [mg/l]	[cmol+/kg]
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	107,31	104,89			10,46
		102,47				
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	72,08	80,97			8,04
		89,86				
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	65,07	65,57			6,52
		66,07				
Zeolith Agro Clino	2,50	134,42	136,44			13,58
		138,46				
Zeolith Nat Min 9000	2,50	149,14	148,47			14,83
		147,79				
Blindprobe	-	-		0,16	0,11	
				0,06		

Bestimmung des Gehalts an austauschbarem K								
Probenkennzeichnung	m [g]	c1 [mg/l]	Mittelwert	cb1 [mg/l]	Mittelwert	b(K, exch)		
			c1 [mg/l]		cb1 [mg/l]	[cmol+/kg]		
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	8,55	8,35			0,85		
		8,15						
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	2,01	1,96			0,20		
		1,90						
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	1,23	1,23			0,12		
		1,23						
Zeolith Agro Clino	2,50	69,45	71,90			7,34		
		74,34						
Zeolith Nat Min 9000	2,50	82,01	82,14			8,41		
		82,28						
Blindprobe	-	-		0,05	0,04			
				0,03				



Probenkennzeichnung	m [g]	c1 [mg/l]	Mittelwert	cb1 [mg/l]	Mittelwert	b(Na, exch)
			c1 [mg/l]		cb1 [mg/l]	[cmol+/kg]
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	0,49	0,48			0,06
		0,47				
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	0,60	0,59			0,08
		0,57				
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	0,80	0,80			0,11
		0,80				
Zeolith Agro Clino	2,50	26,44	26,05			4,50
		25,67				
Zeolith Nat Min 9000	2,50	27,26	27,16			4,71
		27,06				
Blindprobe	-	-		0,16	0,15	
				0,14		

Bestimmung des Gehalts an austauschbarem Mn								
Probenkennzeichnung	m [g]	c1 [mg/l]	Mittelwert	cb1 [mg/l]	Mittelwert	b(Mn, exch)		
			c1 [mg/l]		cb1 [mg/l]	[cmol+/kg]		
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	0,10	0,10			0,00		
		0,10						
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	0,05	0,05			0,00		
		0,05						
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	0,05	0,05			0,00		
		0,05						
Zeolith Agro Clino	2,50	0,08	0,08			0,00		
		0,08						
Zeolith Nat Min 9000	2,50	0,13	0,13			0,01		
		0,13						
Blindprobe	-	-		0,05	0,05			
				0,05				



Probenkennzeichnung	m [g]	c1 [mg/l]	Mittelwert	cb1 [mg/l]	Mittelwert	b(Fe, exch)
			c1 [mg/l]		cb1 [mg/l]	[cmol+/kg]
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	0,28	0,28			0,00
		0,28				
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	0,27	0,27			0,00
		0,27				
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	0,26	0,26			0,00
		0,26				
Zeolith Agro Clino	2,50	0,25	0,25			0,00
		0,25				
Zeolith Nat Min 9000	2,50	0,25	0,25			0,00
		0,25				
Blindprobe	-	-		0,26	0,27	
				0,27		

Bestimmung des Gehalts an austauschbarem Al									
Probenkennzeichnung	m [g]	c1 [mg/l]	Mittelwert	cb1 [mg/l]	Mittelwert	b(Al, exch)			
			c1 [mg/l]		cb1 [mg/l]	[cmol+/kg]			
Vulkanerde 5-20cm u.F.	2,50	0,46	0,48			0,07			
		0,50							
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	2,51	0,00	0,00			0,00			
		0,00							
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	2,51	0,00	0,00			0,00			
		0,00							
Zeolith Agro Clino	2,50	0,00	0,00			0,00			
		0,00							
Zeolith Nat Min 9000	2,50	0,00	0,00			0,00			
		0,00							
Blindprobe	-	-		0,00	0,00				
				0,00					



Anhang

Bestimmung der Anionenaustauschkapazität

Probenkennzeichnung	Spritze [g]	Probe [g]	Spritze + Probe mit	V der Boden=	V der Extraktions=	Chloridkonzentration
			NH4Cl gesättigt [g]	lösung [ml]	flüssigkeit [ml]	in Extraktionsfl. [mg/l]
Vulkanerde 5-20cm u.F.	10,9205	4,0002	18,0009	3,0802	48,8	82,1290
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	11,0461	3,9999	18,2948	3,2488	49,8	49,6608
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	10,9623	4,0015	18,3459	3,3821	49,7	19,0138
Zeolith Agro Clino	11,0324	4,0020	19,9194	4,8850	38,9	19,5538
Zeolith Nat Min 9000	11,0079	4,0025	20,1584	5,1480	35,3	49,8084
Probenkennzeichnung	Chlorid in Boden=	Chlorid in Boden=	Chlorid in	Differenz	AAK	AAK
	lösung [mmol]	lösung [mg]	Extraktionsfl. [mg]	Chlorid [mg]	[mol/kg]	[cmol/kg]
Vulkanerde 5-20cm u.F.	0,0062	0,2184	4,0079	3,7895	0,02672	2,672
Vulkanerde 20-40 cm u.F.	0,0065	0,2304	2,4731	2,2428	0,01582	1,582
Vulkanerde 40-60 cm u.F.	0,0068	0,2398	0,9450	0,7052	0,00497	0,497
Zeolith Agro Clino	0,0098	0,3464	0,7606	0,4143	0,00292	0,292
Zeolith Nat Min 9000	0,0103	0,3650	1,7582	1,3932	0,00982	0,982

