

Mitteilung des Instituts
für Grundbau und Bodenmechanik
Technische Universität Braunschweig

Heft Nr. 26

**Durchlässigkeitsverhalten von Tonen
gegenüber
anorganischen und organischen Säuren**

von
Ernst Reuter

Braunschweig 1988

Vorwort

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Forschung und Technologie in Projektträgerschaft des Umweltbundesamtes geförderten Forschungs- und Entwicklungsvorhabens in den Jahren 1982 bis 1985 beispielhaft an drei aus niedersächsischen Tonvorkommen entnommenen natürlichen Tönen durchgeführt.

Das Ministerium für Wissenschaft und Kunst des Landes Niedersachsen förderte die Auswertung der in dieser Zeit gesammelten Daten, insbesondere die statistischen Untersuchungen der chemischen Wasseranalysen.

Ferner waren folgende Institutionen in Teilbereiche der Forschungsarbeiten eingebunden:

- o Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover (Auswahl der Töne)
- o Institut für Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Braunschweig (geochemische Analysen der Töne)
- o Institut für Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Berlin (Röntgenuntersuchungen der Töne)
- o Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig (chemische Wasseranalysen der Parameter Natrium und Kalium)

Allen beteiligten Institutionen danke ich an dieser Stelle herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit, ohne die dieses Vorhaben nicht in der hier dargestellten Form hätte abgeschlossen werden können.

Mein besonderer Dank gehört jedoch Herrn Prof. Dr.-Ing. Hanns Simons, der diese Arbeiten initiiert und bis zu seinem Tod im September 1984 stets engagiert und beratend begleitet hat.

Ernst Reuter

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der Abbildungen	III
Verzeichnis der verwendeten chemischen Begriffe und Abkürzungen	VI
Verzeichnis der Anlagen	XII
1. Einleitung	1
2. Problemstellung und Ziele der Arbeit	4
3. Stand der Forschung	8
3.1 Wechselwirkungen zwischen Wasser und tonigen Böden	8
3.1.1 Bildung, Bestandteile und Struktur der Tone	8
3.1.2 Das Wasser-Feststoff-System	13
3.2 Grundlagen zum Angriff wässriger Chemikalienlösungen auf Tone	19
3.2.1 Peptisierung und Koagulation	19
3.2.2 Hydrolyse	23
3.2.3 Angriff auf Porenzemente	26
3.3 Auswirkungen chemischer Lösungen auf das Durchlässigkeitsverhalten toniger Böden	29
3.4 Quantitative Erfassung chemischer Wechselwirkungen durch die Ermittlung von Auslaugraten	35
4. Eigene Untersuchungen	41
4.1 Auswahl der Dichtungsmaterialien	41
4.2 Auswahl der Prüfflüssigkeiten	45
4.3 Versuchsaufbau zur Durchlässigkeitsprüfung	47
4.4 Chemische Wasseranalysen	52
5. Untersuchungen zum Durchlässigkeitsverhalten	54
5.1 Vorbemerkungen	54
5.2 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber Wasser	55
5.3 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer anorganischen Säure	62
5.4 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer organischen Säure	70

II

5.5	Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer Schwermetall- lösung	78
5.6	Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung	85
5.7	Zusammenfassung	93
6.	Ergebnisse der Wasseranalysen	98
6.1	Ionenauslaugung durch Wasser	98
6.2	Ionenauslaugung durch eine anorganische Säure	103
6.3	Ionenauslaugung durch eine organische Säure	107
6.4	Ionenauslaugung durch eine Schwermetalllösung	111
6.5	Ionenauslaugung durch eine organische synthetische Sickerwasserlösung	115
6.6	Zusammenfassung	119
7.	Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse	126
7.1	Korrelations- und Regressionsrechnungen	126
7.2	Vergleich mittlerer Ionenauslaugraten	130
8.	Bewertung der Ergebnisse und Folgerungen für die Praxis	136
9.	Zusammenfassung	146
10.	Literaturverzeichnis	148
11.	Anlagen	

Verzeichnis der Abbildungen

- Bild 1 : Entwicklung der öffentlich beseitigten Abfallmengen 1975 bis 1982 (nach Umweltbundesamt 1984 und 1986)
- Bild 2 : Aufbau eines Basisabdichtungssystems mit toniger Erdstoffdichtung
- Bild 3 : Durchgeführte Untersuchungen
- Bild 4 : Strukturmodelle eines Tetraeder- und Oktaedermineralbausteins und ihr Schichtverband (MITCHELL 1976)
- Bild 5 : Schema der Bildung und Umbildung von Tonmineralen (SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL 1984)
- Bild 6 : Struktur der wichtigsten Tonminerale (Darstellung nach Literaturangaben s. SIMONS/REUTER 1985)
- Bild 7 : Wasserarten im Boden (KEZDI 1969)
- Bild 8 : Durchflußwirksamer Porenraum feinkörniger Erdstoffe
- Bild 9 : Kräfte an der Oberfläche eines Tonteilchens in Abhängigkeit von der Entfernung
- Bild 10: Auswirkungen unterschiedlicher Parameter auf die Koagulation des Boden-Wasser-Systems (LAMBE 1958)
- Bild 11: Überlagerung der Löslichkeitskurven für Silicium und Aluminium als Funktion des pH-Wertes (nach KRAUSKOPF 1956 und WEY 1962)
- Bild 12: Löslichkeit von Fe durch Huminsäuren (POHL/SCHWIETE 1969)
- Bild 13: Bildungsmechanismen der natürlichen Porenzemente (KOHLER/MORTEANI 1984)

IV

- Bild 14: Einfluß unterschiedlicher Elektrolytkonzentrationen auf das Durchlässigkeitsverhalten eines schwach tonigen, schluffigen Sandes am Beispiel einer NaCl-Lösung (nach QUIRK/SCHOFIELD 1955)
- Bild 15: Durchlässigkeit von vier Tonen gegenüber Essigsäure (nach BROWN/ANDERSON 1983)
- Bild 16: Durchlässigkeitsbeiwerte k [m/s] nach PEIRCE/SALLFORCE (1984)
- Bild 17: Durchlässigkeitsversuch mit einem neutralen, anorganischen Deponiesickerwasser (nach FANG/EVANS 1986)
- Bild 18: Durchlässigkeitsversuch mit Deponiesickerwasser (nach FINNO/SCHUBERT 1986)
- Bild 19: Transportmechanismus durch Konvektion (DUYNISFELD 1983)
- Bild 20: Transportmechanismus durch molekulare Diffusion (DUYNISFELD 1983)
- Bild 21: Komponenten der hydrodynamischen Dispersion (BEESE 1982)
- Bild 22: Bestimmung der Auslaugrate mineralischer Abdichtungsmaterialien
- Bild 23: Zusammensetzung der drei untersuchten Tone (Angaben in Gew.-%)
- Bild 24: Ergebnisse der geochemischen Analysen der drei untersuchten Tone (Angaben als Oxide)
- Bild 25: Bodenphysikalische Kennwerte der drei untersuchten Tone
- Bild 26: Zusammenstellung der verwendeten Prüf Flüssigkeiten
- Bild 27: Prüfzelle für Durchlässigkeitsversuche nach der Vergußmethode
- Bild 28: Grenzgefälle zwischen linearem und postlinearem Bereich

- Bild 29: Versuche zur Gültigkeit des Darcy'schen Gesetzes im Bereich extremer Strömungsdrücke nach MILLER/LOW (1963, Bild a) und SWARTZENDRUBER (1962, Bild b)
- Bild 30: Gesamte Versuchsanordnung im Labor
- Bild 31: Genauigkeit der angewendeten Analyseverfahren
- Bild 32: Ergebnisse der Wasserdurchlässigkeitsversuche
- Bild 33: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton I, Probe 1
- Bild 34: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton I, Probe 2
- Bild 35: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton II, Probe 1
- Bild 36: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton II, Probe 2
- Bild 37: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton III, Probe 1
- Bild 38: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton III, Probe 2
- Bild 39: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer 5%igen anorganischen Säure
- Bild 40: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton I, Probe 1
- Bild 41: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton I, Probe 2
- Bild 42: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton II, Probe 1
- Bild 43: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton II, Probe 2
- Bild 44: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton III, Probe 1

- Bild 45: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure
am Ton III, Probe 2

- Bild 46: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer 5%igen
organischen Säure

- Bild 47: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure
am Ton I, Probe 1

- Bild 48: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure
am Ton I, Probe 2

- Bild 49: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure
am Ton II, Probe 1

- Bild 50: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure
am Ton II, Probe 2

- Bild 51: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure
am Ton III, Probe 1

- Bild 52: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure
am Ton III, Probe 2

- Bild 53: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer
Schwermetalllösung

- Bild 54: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung
am Ton I, Probe 1

- Bild 55: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung
am Ton I, Probe 2

- Bild 56: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung
am Ton II, Probe 1

- Bild 57: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung
am Ton II, Probe 2

- Bild 58: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton III, Probe 1
- Bild 59: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton III, Probe 2
- Bild 60: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung
- Bild 61: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton I, Probe 1
- Bild 62: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton I, Probe 2
- Bild 63: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton II, Probe 1
- Bild 64: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton II, Probe 2
- Bild 65: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton III, Probe 1
- Bild 66: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton III, Probe 2
- Bild 67: Zusammenstellung der maßgeblichen Durchlässigkeitsbeiwerte k_{end} [m/s]
- Bild 68: Verhältnis der für die Prüfflüssigkeiten ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte k_{end} zur Wasserdurchlässigkeit
- Bild 69: Verhältnis der endgültigen, stabilen Durchlässigkeitsbeiwerte zu den k-Werten bei Versuchsbeginn
- Bild 70: Durchlässigkeitsverhalten der drei Tone gegenüber den verwendeten Säuren in Abhängigkeit des pH-Wertes der Prüflösung

VIII

- Bild 71: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber Wasser
- Bild 72: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber Wasser
- Bild 73: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber Wasser
- Bild 74: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer anorganischen Säure
- Bild 75: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer anorganischen Säure
- Bild 76: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber einer anorganischen Säure
- Bild 77: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer organischen Säure
- Bild 78: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer organischen Säure
- Bild 79: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer organischen Säure
- Bild 80: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer Schwermetalllösung
- Bild 81: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer Schwermetalllösung
- Bild 82: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber einer Schwermetalllösung
- Bild 83: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung

- Bild 84: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung
- Bild 85: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung
- Bild 86: Graphische Darstellungen der Kationenauslaugsummen
- Bild 87: Ionenbestand der Tone vor der Durchsickerung (a) und Zusammenfassung aller für Silicium ermittelten Auslaugraten (b)
- Bild 88: Zusammenfassung aller für Aluminium (a) und Eisen (b) ermittelten Auslaugraten
- Bild 89: Zusammenfassung aller für Calcium (a) und Magnesium (b) ermittelten Auslaugraten
- Bild 90: Zusammenfassung aller für Natrium (a) und Kalium (b) ermittelten Auslaugraten
- Bild 91: Häufigkeitsverteilung der ermittelten Bestimmtheitsmaße für alle Untersuchungen
- Bild 92: Tafel für vereinfachte Anwendung des FISCHER-Tests (SACHS 1974)
- Bild 93: Vergleich der mittleren Ionenauslaugraten für alle analysierten Kationen
- Bild 94: Vergleich der mittleren Ionenauslaugraten für die verwendeten Prüfflüssigkeiten
- Bild 95: Vergleich der mittleren Ionenauslaugraten für die drei untersuchten Tone

- Bild 96: Differenzen der maßgeblichen Durchlässigkeitsbeiwerte k_{end} entsprechender Parallelproben (alle Angaben in 10^{-11} m/s)
- Bild 97: Verhältnis der Durchlässigkeitsbeiwerte $k_{\text{end}} / k_{\text{Wasser}}$ als Funktion der Aktivität nach ACAR/GOSH (1986)
- Bild 98: Verhältnis der Durchlässigkeitsbeiwerte $k_{\text{end}} / k_{\text{Wasser}}$ als Funktion der Aktivität der untersuchten Tone
- Bild 99: Bemessung der in der Eignungsprüfung auszutauschenden Flüssigkeitsmenge

Verzeichnis der verwendeten chemischen Symbole und Abkürzungen

Al	- Aluminium
Ca	- Calcium
CaCl ₂	- Calciumchlorid
CaSO ₄	- Calciumsulfat
Cd	- Cadmium
Cl	- Chlor
Cr	- Chrom
Cu	- Kupfer
Fe	- Eisen
FeCl ₃	- Eisenchlorid
H	- Wasserstoff
H ₂ O	- Wasser
K	- Kalium
Mg	- Magnesium
MgCl ₂	- Magnesiumchlorid
Mn	- Mangan
N	- Stickstoff
Na	- Natrium
NaCl	- Natriumchlorid
Ni	- Nickel
Ni(NO ₃) ₂	- Nickelnitrat
NO ₃	- Nitrat
O	- Sauerstoff
OH	- Hydroxid
Pb	- Blei
ppm	- parts per million (mg/kg)
Si	- Silicium
SO ₄	- Sulfat
S _r	- Strontium
Zn	- Zink

Verzeichnis der Anlagen

- Anlage 1: Ergebnisse der Regressionsrechnungen für die Auslaugung der Si-Ionen
- Anlage 2: Ergebnisse der Regressionsrechnungen für die Auslaugung der Al-Ionen
- Anlage 3: Ergebnisse der Regressionsrechnungen für die Auslaugung der Fe-Ionen
- Anlage 4: Ergebnisse der Regressionsrechnungen für die Auslaugung der Ca-Ionen
- Anlage 5: Ergebnisse der Regressionsrechnungen für die Auslaugung der Mg-Ionen
- Anlage 6: Ergebnisse der Regressionsrechnungen für die Auslaugung der Na-Ionen
- Anlage 7: Ergebnisse der Regressionsrechnungen für die Auslaugung der K-Ionen
- Anlage 8: Arithmetische Mittelwerte der Regressionskoeffizienten

1. Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland ist das Gesetz über die Beseitigung von Abfällen (Abfallbeseitigungsgesetz - AbfG 1977) die juristische Grundlage der öffentlichen und der privaten Abfallentsorgung. Die Abfallbeseitigung im Sinne dieses Gesetzes umfaßt das Einsammeln, Befördern, Behandeln, Lagern und Ablagern von Abfällen. Nach §2, Absatz 1 sind Abfälle so zu beseitigen, daß das Wohl der Allgemeinheit nicht beeinträchtigt wird.

Über die Entwicklung der im Rahmen der öffentlichen Abfallentsorgung beseitigten Abfallmengen wurden erstmals 1975 von den Statistischen Landesämtern auf der Grundlage des Umweltstatistikgesetzes Erhebungen durchgeführt. Zur Zeit liegen die Ergebnisse weiterer Erhebungen aus den Jahren 1977, 1980 und 1982 vor (Umweltbundesamt 1984 und 1986). Die öffentlich beseitigten Abfallmengen sind in Bild 1 getrennt nach Art der Abfallbeseitigungsanlagen graphisch dargestellt.

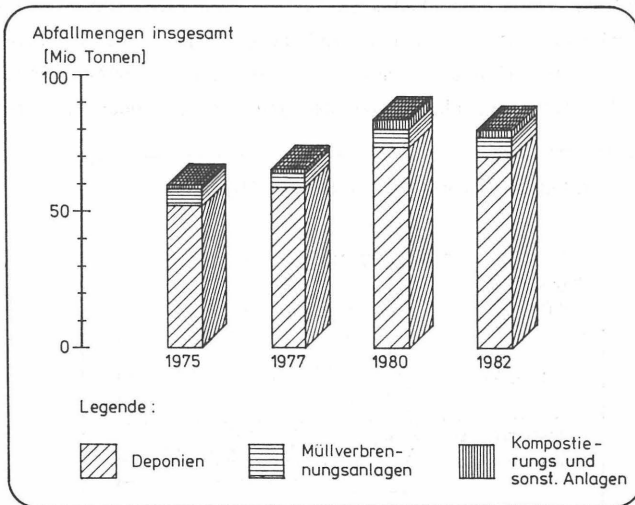


Bild 1: Entwicklung der öffentlich beseitigten Abfallmengen 1975 bis 1982 (nach Umweltbundesamt 1984 und 1986)

Der größte Anteil der an die öffentlichen Anlagen angelieferten Abfälle (1982: 87,7 %) wurde wie in den Vorjahren auf Deponien abgelagert.

Für die übrigen Entsorgungsmethoden, wie Verbrennung, Kompostierung und Behandlung in chemisch-physikalischen Anlagen oder Sonderabfalldeponien, wies die Statistik 1982 lediglich geringe Zuwachsraten auf. Dies unterstreicht die große Bedeutung der Deponie in der öffentlichen Abfallentsorgung. Obwohl die Depositionierung im Vergleich zur Müllverbrennung ein technisch minderwertiges Beseitigungsverfahren ist, kann auf die Deponie auch zukünftig nicht verzichtet werden. Sie ist vielmehr in jedem Fall das letzte Glied der Behandlungs- und Beseitigungskette in der Abfallwirtschaft (JÄGER 1984).

Eine dem heutigen Stand der Technik entsprechende Deponie muß über folgende Ausstattungsmerkmale verfügen.

- o Oberflächenabdichtungssystem
- o Entgasungseinrichtung
- o Sickerwasserfassung und -beseitigung
- o Basisabdichtungssystem

Hierbei bildet das Basisabdichtungssystem die äußere Barriere, die verhindern muß, daß Deponiesickerwässer in die Umgebung gelangen. Ein vollständiges Abdichtungssystem zeigt Bild 2. Es setzt sich aus einer Schutzschicht, einer Dränschicht, der Dichtungsschicht und dem gewachsenen Boden zusammen.

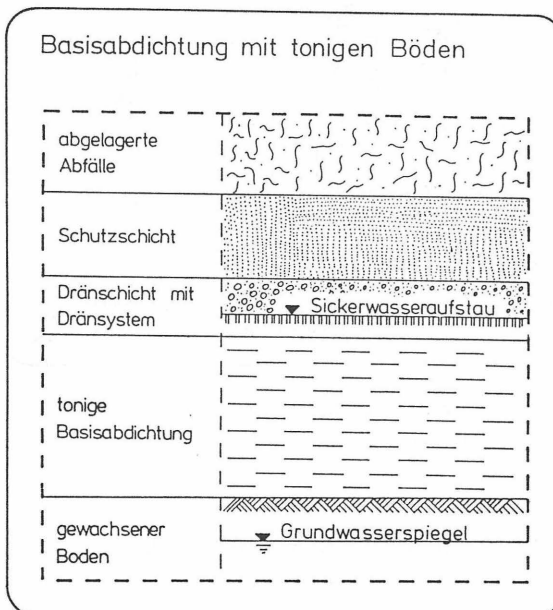


Bild 2: Aufbau eines Basisabdichtungssystems mit toniger Erdstoffdichtung

Die Dichtungsschicht kann aus künstlich hergestellten, industriell vorgefertigten Kunststoffdichtungsbahnen oder, wie in Bild 2 dargestellt, aus einem tonigen Erdstoff bestehen. Die Funktionssicherheit dieses Systems wird durch die Wechselwirkungen zwischen den Teilsystemen bestimmt.

Bei den industriell hergestellten Dichtungsbahnen sind die werkstoffspezifischen Eigenschaften in engen Grenzen voraussagbar und können durch die Verwendung modifizierter Grundmaterialien auch vielfältig auf bestimmte Anforderungen abgestimmt werden.

Die bodenphysikalischen und chemischen Eigenschaften toniger Erdstoffe hängen wesentlich von ihrer mineralogischen Zusammensetzung ab. Da in der Natur jedoch stets Mischformen und Mischungen aus unterschiedlichen Tonmineralen und Beimengungen wie Quarz, Feldspat u.a. überwiegen, ist eine Vorhersage der Eigenschaften toniger Dichtungsmaterialien nur eingeschränkt möglich.

Daraus leitet sich die Forderung ab, das Durchlässigkeitsverhalten toniger Erdstoffe vor ihrer Verwendung als Deponieabdichtung in Eignungsversuchen zu prüfen.

2. Problemstellung und Ziele der Arbeit

Zur Beurteilung der Dichtungseigenschaften von Tonen als Teil eines Abdichtungssystems für Mülldeponien wird zur Zeit in überwiegendem Maße die Prüfung der Wasserdurchlässigkeit angewendet. Dazu wird eine Tonprobe mit Leitungs- oder destilliertem Wasser beaufschlagt, die pro Zeitintervall durchsickernde Wassermenge gemessen und damit die Dichtigkeit der Probe beurteilt (vgl. DIN 18 130).

Diese Prüfung kann jedoch lediglich eine Übertragung der Versuchsergebnisse auf wasserbauliche Maßnahmen zulassen. Sie kann nicht auf die Verhältnisse der Abfallwirtschaft übertragbar sein, da Deponiesickerwässer im Gegensatz zu Trink- oder Brauchwasser eine heterogenere Zusammensetzung besitzen und erhebliche Mengen an reaktionsfähigen anorganischen und organischen Schadstoffen beinhalten können.

Die in der Bundesrepublik Deutschland derzeit gültige Trinkwasserverordnung (TrinkwV 1986) läßt nur geringe Mengen anorganischer Inhaltsstoffe im Trinkwasser zu. Dies sind im wesentlichen Na, K, Mg, NO_3 , und SO_4 . Organische Belastungen dürfen nur wenige Mikrogramm je Liter ausmachen. Der pH-Wert darf zwischen 6,5 und 9,5 liegen.

Dagegen enthalten Deponiesickerwässer in der Regel eine erheblich größere Anzahl Inhaltsstoffe in unterschiedlichen Konzentrationen. Nach EHRIG (1980) sind hier je nach Alter der Deponie und der Betriebstechnik hohe Gehalte an anorganisch und organisch gebundenen N-, Cl-, SO_4 -, K- und Na-Ionen zu erwarten. Ferner werden durch die in den ersten Betriebsjahren vorherrschenden geringen pH-Werte verstärkt die Metalle Mg, Ca, Mn, Fe, Zn und Sr in Lösung gehen.

In geringen Konzentrationen wurden im Sickerwasser von Mülldeponien weiterhin die Schwermetalle Pb, Cd, Cr, Cu und Ni analysiert.

Darüberhinaus muß insbesondere während der ersten Phase der Müllzersetzung, der sogenannten "Sauren Gärung", mit einer erheblichen organischen Belastung der Deponiesickerwässer durch niedere Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u.ä.) gerechnet werden.

Unter den natürlichen äußeren Bedingungen besteht zwischen den Feststoffen eines Tones und seiner Porenflüssigkeit eine scheinbare chemische Stabilität, die langfristig durch geologische Umwandlungsprozesse (Verwitterung) gestört wird. Das Aufbringen eines reaktiven Mehrkomponentensystems (Deponiesickerwasser) stellt eine Störung dieses "stabilen" Istzustandes dar, dessen Folgen auf das Durchlässigkeitsverhalten von Tonen nicht durch solche Eignungsversuche erfaßt werden können, bei denen mit im Vergleich zu Deponiesickerwässern reaktionsarmen Flüssigkeiten (Trink- und Brauchwasser) gearbeitet wird.

Die Dichtungseigenschaften natürlicher Tone werden nämlich wesentlich durch die chemisch-physikalischen Wechselwirkungen zwischen Porenflüssigkeit und Feststoff geprägt. Dabei sind nach MATTHES (1973) das Inlösungsgehen von Gesteinsbestandteilen und die Ausfällung von Bestandteilen der Porenflüssigkeit im Gestein als fundamentale Wechselwirkung zu nennen.

Außerdem tritt die Porenflüssigkeit mit adsorptiv wirksamen organischen und anorganischen Bestandteilen des Erdstoffes in Wechselwirkung; es kann zu Ionenadsorption oder -austausch kommen.

Im Vordergrund der Durchlässigkeitsprüfung muß deshalb vor allem die Untersuchung möglicher Lösungsprozesse von Gesteinsbestandteilen stehen, da es durch die Auflösung und den Abtransport von Feststoffen zu innerer Erosion und damit zu einer Vergrößerung des durchflußwirksamen Porenraumes im Ton kommen kann. Dies würde eine Erhöhung der Durchlässigkeit zur Folge haben und möglicherweise ein Versagen der Basisabdichtung bewirken.

Aus diesen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, welche Unterschiede im Durchlässigkeitsverhalten sich in vergleichbaren, langfristigen Serienuntersuchungen an natürlichen Tonen bei Verwendung von Wasser, anorganischen und organischen Säuren nachweisen lassen und ob diese signifikante Größenordnungen ausmachen.

Neben der bodenphysikalischen Ermittlung der Durchlässigkeitsbeiwerte wird durch geochemische Feststoffanalysen vor Beginn der Durchströmung sowie chemische Flüssigkeitsanalysen während jedes Versuches eine Quantifizierung der chemischen Wechselwirkungen ermöglicht.

Auf der Grundlage einer statistischen Untersuchung der Freisetzung von Ionen aus dem Dichtungsmaterial unter der Einwirkung verschiedener Säuren werden anschließend für saure Chemikalienlösungen allgemein gültige Aussagen über die Wechselwirkungen beim Durchsickern von Tönen gemacht.

Abschließend wird durch die Verknüpfung der bodenphysikalischen und chemischen Untersuchungen ein Prüf- und Bewertungskonzept zum Vergleich der Beständigkeit mineralischer Dichtungsmaterialien entwickelt und Empfehlungen zur Durchlässigkeitsprüfung formuliert. Hierbei wird ausschließlich auf die Beurteilung des Materials als Werkstoff Bezug genommen. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich angemerkt, daß für die Dichtungswirkung einer Deponieabdichtung in situ neben der grundsätzlichen Materialeignung wesentlich die ordnungsgemäße Herstellung derselben maßgebend ist.

Bild 3 gibt einen Überblick über das gesamte Untersuchungsprogramm und wesentliche Teilaspekte.

① KLASSIFIZIERUNG DER DICHTUNGSMATERIALIEN

- bodenmechanische Klassifizierung
- Mineralbestand
- Ionengehalt

② DURCHLÄSSIGKEITSPRÜFUNGEN

- Wasserdurchlässigkeitsverhalten
- Durchlässigkeitsverhalten gegenüber Chemikalien
- Einfluß von Art und Menge der durchsickernden Prüfflüssigkeit

③ CHEMISCHE ANALYSEN

- Feststoffanalysen (Dichtungsmaterial)
- Wasseranalysen (Prüfflüssigkeit)
- Veränderungen im Ionengehalt der Proben

④ STATISTISCHE AUSWERTUNGEN

- Korrelation der Ionengehaltsänderungen
- Abhängigkeit von der Durchflußmenge
- Formulierung eines geeigneten Regressionsmodells
- Beschreibung der Regressionskoeffizienten

⑤ EMPFEHLUNGEN ZUR DURCHLÄSSIGKEITSPRÜFUNG
MINERALISCHER DEPONIEABDICHTUNGSMATERIALIEN

- praktikable, ingenieurmäßige Vorgehensweise
- Verknüpfung bodenmechanischer und geochemischer Aspekte

3. Stand der Forschung

3.1 Wechselwirkungen zwischen Wasser und tonigen Böden

3.1.1 Bildung, Bestandteile und Struktur der Tone

Der Begriff "Ton" wird im Sinne einer allgemeinen geologischen Bezeichnung wie z.B. "Opalinuston" nach VEES (1970) für sehr feinkörnige Lockergesteine verwendet, die als typische Vertreter der bindigen Böden anzusehen sind.

In der Bodenmechanik wird gemäß DIN 4022 mit Ton ein Boden bezeichnet, in dem die Einzelteilchen mit einem äquivalenten Korndurchmesser $d < 2 \mu\text{m}$ mindestens 40 % der Gesamtbodenmasse ausmachen.

Innerhalb der Tonfraktion treten stets Minerale auf, die deshalb als Tonminerale bezeichnet werden. Tonminerale sind OH-haltige Mehrschichtsilikate, die meistens blättchenförmige Kristalle bilden und daher Schicht- oder Phyllosilikate heißen.

Alle Tonmineralgitter bestehen aus zwei Grundbausteinen, die über gemeinsame O- und OH-Ionen miteinander verknüpft sind.

Ein Baustein bildet die geometrische Form eines Tetraeders und besteht aus vier O-Ionen, die sich an den Eckpunkten befinden und ein kleineres Si-Ion oder auch Al-Ion umschließen.

Der zweite Baustein hat die Anordnung eines Oktaeders. Hier umschließen sechs OH-Moleküle ein Zentralion, das in der Regel ein Al-Ion ist, welches aber häufig auch durch ein Mg-Ion substituiert werden kann.

Der Al-Oktaeder wird häufig als Gibbsit, der Mg-Oktaeder dagegen als Brucit bezeichnet. Bild 4 zeigt die oben beschriebenen Strukturmodelle.

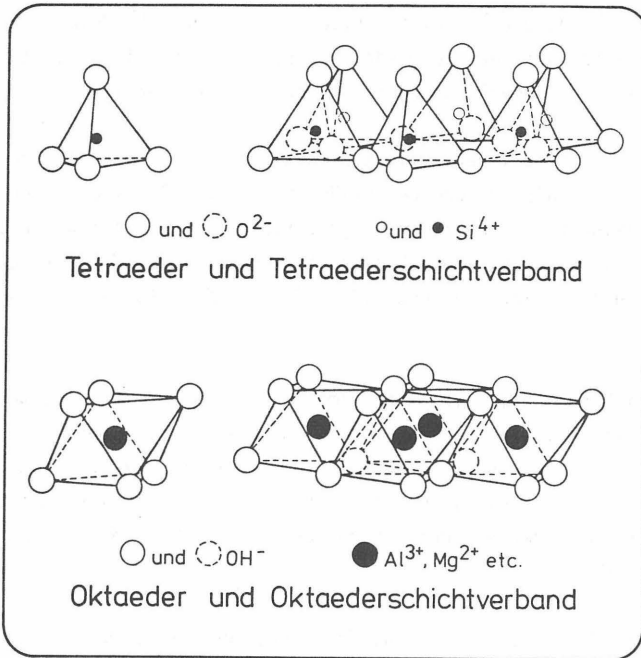


Bild 4: Strukturmodelle eines Tetraeder- und Oktaedermineralbausteins und ihr Schichtverband (MITCHELL 1976)

Die einzelnen Tetraeder verknüpfen sich über ihre Eckpunkte zu Tetraederschichten. Damit gehören drei O-Ionen gleichzeitig zwei Tetraedern an. Entsprechend bilden die Oktaeder über gemeinsame O-Ionen und OH-Moleküle Oktaederschichten.

Mehrere Tetraeder- und Oktaederschichten bilden übereinandergestapelt die Tonminerale und sind ihrerseits wiederum über gemeinsame O-Ionen verknüpft. Je nachdem wieviele Schichten miteinander verknüpft sind, können die Tonminerale in Zwei-, Drei- und Vierschichtminerale unterschieden werden.

Dabei bestehen die Zweischichtminerale aus regelmäßigen Doppelfolgen von je einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht. Eine solche zweischichtige Tetraeder- und Oktaederfolge wird Elementar- oder Silikatschicht genannt (JASMUND 1951).

Eine Elementarschicht eines Dreischichttonminerals besteht dementsprechend aus einer Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Folge; die eines Vierschichtminerals besteht aus einer Oktaeder-Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Folge.

Mehrere, häufig 10-40 solcher Silikatschichten bilden das eigentliche Tonmineral. Den Abstand zwischen den Basisflächen zweier Silikatschichten bezeichnet man als Basisabstand. Er kann röntgenographisch ermittelt werden. Der Zusammenhalt zwischen den Silikatschichten ist entsprechend den vorliegenden Bindungsarten unterschiedlich fest (GRIM 1968, KEZDI 1969, V. OLPHEN 1977, FEESER 1983).

Unter den Schichtsilikaten sind die Glimmer (Muskovit und Biotit) wegen ihres häufigen Vorkommens in der Erdkruste am wichtigsten. Durch physikalische Verwitterung, vor allem unter der Einwirkung des Frostes, werden die größeren Glimmerblättchen zerkleinert, so daß sie die Korngröße der Tonfraktion erreichen und bei einhergehender Freisetzung von K-Ionen zu Illiten (Dreischichttonmineral) werden.

Mit Zunahme der Oberfläche geht eine verstärkte chemische Verwitterung einher, bei der aus dem Illit weitere K-Ionen freigesetzt und gegen andere Kationen wie H, Ca und Mg eingetauscht werden. Diese Ersatzkationen können bei Wasserzutritt hydratisieren und führen damit zu einer teilweisen Aufweitung der Silikatschichten.

Bei sehr starker K-Verarmung ergeben sich entsprechend vollkommen aufgeweitete Schichten, wodurch die Dreischichttonminerale der Vermiculit- oder Smektitgruppe entstehen können.

Die Smekтите reiner Lagerstätten sind meist Na- oder Ca-reich und heißen Montmorillonit. Je nach Art der vorherrschenden Zwischenschichtkationen unterscheidet man deshalb Ca- und Na-Montmorillonit. Montmorillonite sind die Hauptminerale der technisch bedeutsamen Bentonite, deren Wasserbindungsvermögen nach ENDELL (1941) bis zu 700 g Wasser je 100 g Ton ausmachen kann.

Werden bei der Verwitterung der Glimmer die in den Dreischichttonmineralen wie Vermiculit und Smektit eingebundenen Alkali- und Erdalkalitionen sehr schnell ausgewaschen, bilden sich sofort Zweischichttonminerale, vor allem Kaolinite.

Wird zwischen die Silicatschichten aufweitbarer Tonminerale eine - meist unvollständige - AlOH -Schicht eingelagert, bezeichnet man das entstandene Vierschichtmineral als sekundären Chlorit. Bereits durch die Einlagerung eines nur geringen Anteils von Al -Kationen wird der Schichtabstand dauerhaft fixiert, sofern nicht durch eine chemische Behandlung das Al wieder gelöst und die Veränderungen rückgängig gemacht werden.

Primäre Chlorite dagegen treten im wesentlichen als Verwitterungsprodukte von Metamorphiten, z.B. Chloritschiefer auf, während sekundäre Chlorite in sogenannten sauren Böden verbreitet sind. Von der sekundären Chloritisierung werden meist Vermiculite und Smektiten betroffen (SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL 1984).

Bild 5 verdeutlicht die dargestellten Zusammenhänge.

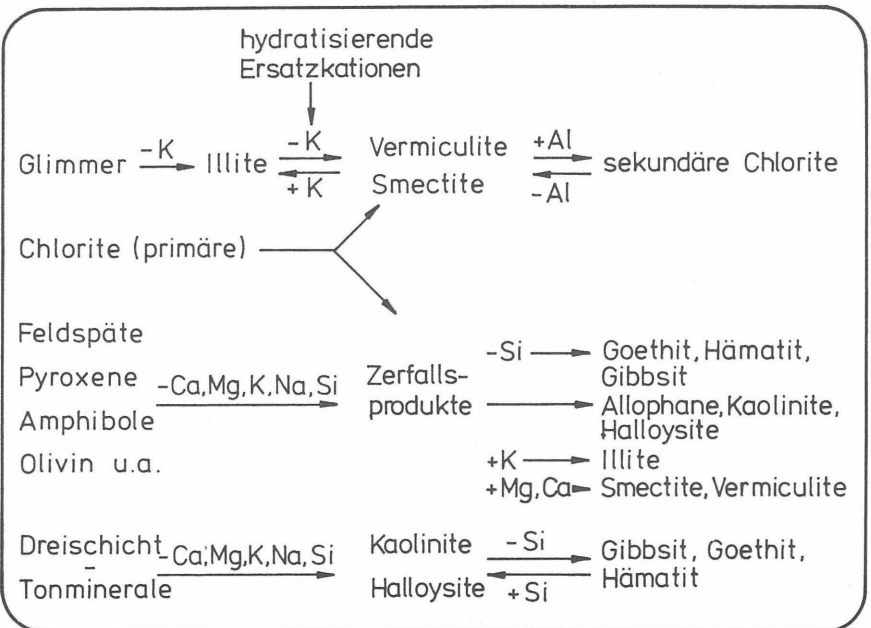


Bild 5: Schema der Bildung und Umbildung von Tonmineralen (SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL 1984)

Die Silikatschichten der Tonminerale sind untereinander durch Ionen- oder Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, weshalb beide Bindungsarten im folgenden kurz erläutert werden sollen.

Freie, ungebundene Atome sind bestrebt, zur Erlangung der Edelgaskonfiguration auf der äußeren Elektronenschale Elektronen abzugeben oder gegebenenfalls aufzunehmen. Dadurch entstehen aus Atomen die positiv geladenen Kationen (Elektronenspender) und die negativen Anionen (Elektronennehmer).

Zwischen diesen entgegengesetzt geladenen Ionen herrschen die ungerichteten, jedoch sehr weit reichenden, starken Coulomb'schen Anziehungskräfte, während eine elektrostatische Abstoßung praktisch nur zwischen sich berührenden Ionen gleicher elektrischer Ladung möglich ist. Die Ionen lagern sich unter bester Ausnutzung des Raumes möglichst dicht aneinander, so daß in dem entstehenden Molekül Ionenbindung (heteropolare Bindung) vorliegt (MITCHELL 1976, BARROW 1977).

Die Wasserstoffbrückenbindung ist eine besondere Übergangsform zwischen Ionen- und Atombindungen. Hierunter fallen die Verbindungen des Wasserstoffs mit den stark elektronegativen Elementen. Diese Verbindungen besitzen einen polaren Charakter, der von der Differenz der Elektronegativitäten abhängt. Der Wasserstoff stellt dabei den positiven Pol dar und ist in der Lage, mit einem zweiten elektronegativen Atom in Verbindung zu treten (NÄSER 1971/KRENKLER 1980).

Der Kaolinit als typischer Vertreter der Zweischichttonminerale besitzt eine feste Wasserstoffbrückenbindung und gehört dadurch zu den bei Wasserzutritt nicht aufweitbaren Tonmineralen.

Der Illit ist ein Dreischichttonmineral, dessen große Stabilität auf einer besonderen Form der Ionenbindung, nämlich der Kaliumbindung beruht, bei der zwischen den Silikatschichten ein hoher Anteil von K-Ionen eingelagert ist.

Montmorillonit dagegen verfügt nur über eine vergleichsweise schwache Ionenbindung, so daß bei Wasserzutritt H_2O -Moleküle leicht zwischen die Silikatschichten dringen können und dort zu einer Hydratisierung der Zwischenschichtkationen und damit zu einer Aufweitung (Quellen) führen können.

Das seltener vorkommende Vierschichttonmineral Chlorit gehört mit seiner sehr festen Wasserstoffbrückenbindung zu den stabilsten Tonmineralen und ist durch Wasserzutritt nicht aufweitbar.

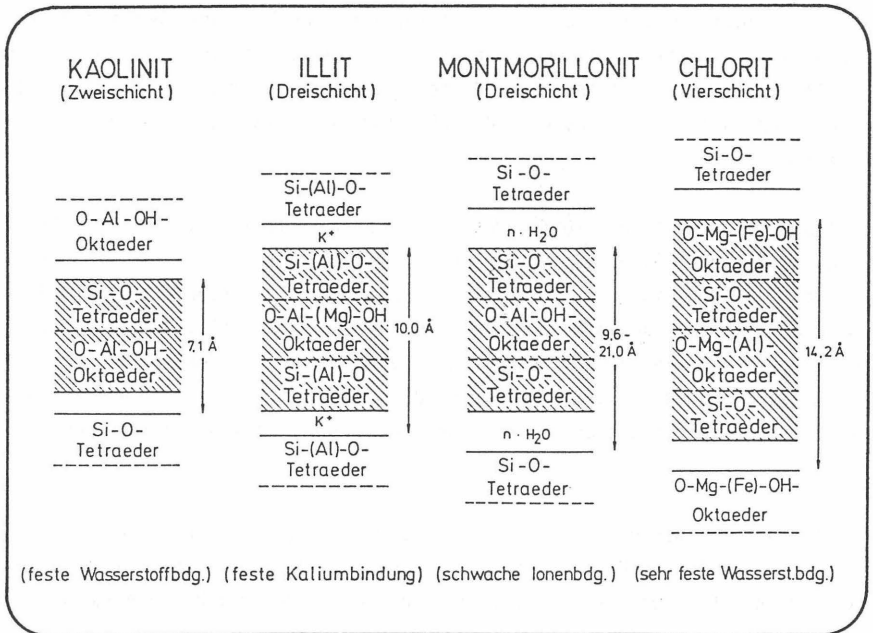


Bild 6: Struktur der wichtigsten Tonminerale (Darstellung nach Literaturangaben s. SIMONS/REUTER 1985)

In der Natur sind Tonvorkommen nie Ansammlungen reiner Tonminerale, sondern stets Mischformen und Mischungen aus unterschiedlichen Tonmineralen sowie anderen Kristallen und amorphen Beimengungen (z.B. Quarz, Karbonate, Feldspäte und organische Substanzen).

3.1.2 Das Wasser-Feststoff-System

Die Erforschung der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur der Tone hat erwiesen, daß einzelne Ionen auf der Oberfläche der Kristalle adsorbiert werden können. Das bedeutet also, daß diese Oberfläche polarisiert ist. Sie erzeugt ohne äußere Einwirkungen ein elektrisches Kraftfeld.

Ursache dieser Polarisierung ist die allen Tonmineralen mehr oder minder eigene negative Oberflächenladung, eine Folge des diadochen Ersatzes von Si durch Al in den Tetraederschichten des Gitters oder von Al durch Mg in den Oktaederschichten. Diese Erscheinung wird auch häufig als isomorphe Substitution bezeichnet.

Die negative Ladung der Tonmineralteilchen, oder besser gesagt ihrer Oberfläche, wird neutralisiert durch Kationen, die mehr oder weniger dissoziieren können. Bei der Dissoziation bilden sie eine diffuse Ionenwolke um das Tonmineralteilchen. Man spricht von alters her von einer diffusen Doppelschicht, wobei aber nur die Ladungsverteilung in der äußeren Kationenwolke diffus ist. Da die Kationen dissoziationsfähig sind, sind sie auch austauschfähig. Sie sind es, die den Kationenaustausch der Tonminerale repräsentieren (HOFMANN 1964).

Diese Kationen werden an die Tonminerale durch die Porenflüssigkeit, z. B. bei der natürlichen Gesteinsbildung durch Infiltrationsflüssigkeit oder Grundwasser oder bei Durchlässigkeitsversuchen durch die Prüflösung herangeführt.

Zahlreiche Faktoren haben Einfluß auf die Größe der Kationenaustauschkapazität, so daß keine allgemein gültigen Angaben gemacht werden können. Nach DORFNER (1970), DROSCH/KELLER (1972), GRIM (1968), JASMUND (1951), V. OLPHEN (1977), SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL (1984), WEISS (1958) und WEISS/MEHLER/KOCH/HOFMANN (1956) sind diese Faktoren:

- o Art und Aufbau der Tonminerale
- o Umfang der isomorphen Substitution
- o Größe der inneren Oberfläche
- o pH-Wert der Lösung
- o Art der Ionen in der Lösung, ihre Wertigkeit, Größe und Konzentration
- o Hydratationsstufe der Ionen
- o Temperatur der Lösung
- o Kontaktzeit

Die Anionenadsorption von Tonmineralen ist quantitativ weitaus geringer einzuschätzen als die Kationenadsorption. Sie kann i. w. auf den Austausch von OH-Ionen an der Basisfläche einer Silikatschicht sowie die Absättigung gebrochener, positiv geladener Seitenflächen zurückgeführt werden (WEISS/MEHLER/KOCH/HOFMANN 1956).

Auf der Oberfläche der Silikatschichten werden neben den Kationen auch dipolare Wassermoleküle gebunden. An der Schicht aus Kationen und Wassermolekülen können sich wiederum andere Ionen und weitere Wassermoleküle anlagern, sodaß durch den dipolaren Charakter dieser Moleküle endliche Ketten entstehen, die sich in dem elektrischen Kraftfeld ausrichten.

Die Polarisierung der Moleküle nimmt jedoch entsprechend der Feldstärke mit der Entfernung von der Oberfläche rasch ab.

Durch die beschriebenen Kraftwirkungen bildet sich so um jedes Mineralkorn eine Schicht von der Dicke einiger Moleküle. In dieser diffusen Wasserhülle verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Wassers in Abhängigkeit der Entfernung von der Oberfläche des Korns.

Ein von GOUY (1910) aufgestelltes und von STERN (1924) weiterentwickeltes Porenraummodell unterteilt die in den Poren befindliche Flüssigkeit in eine Außenlösung, in der die Moleküle und Ionen aufgrund ihrer Entfernung von der Oberfläche frei beweglich sind und eine Innenlösung, die auch als elektrische Doppelschicht bezeichnet wird und in der die Ionen konzentriert und mehr oder weniger stark gebunden auftreten.

Durch den vorhandenen Konzentrationsunterschied zwischen Innen- und Außenlösung sind die Ionen einerseits bestrebt, in die dünnere Lösung außerhalb des elektrischen Feldes zu diffundieren und dieses Konzentrationsgefälle auszugleichen. Andererseits werden die Ionen jedoch durch die polarisierte Oberfläche elektrostatisch angezogen.

Es stellt sich so ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem für jeden Punkt der Innenlösung die elektrostatische Anziehungskraft gleichgroß der entgegengesetzten Diffusionskraft ist (KORTOM 1970).

Das von STERN weiterentwickelte Modell teilt die elektrische Doppelschicht (Innenlösung) in zwei Bereiche:

1. Die an die Oberfläche grenzende STERN-Schicht, in der die Ionen durch ihre Nähe zur Oberfläche und das dort wirkende elektrische Potential streng lokalisiert und weitgehend unbeweglich gebunden sind.

2. In der anschließenden diffusen oder GOUY-Schicht sind die Ionen nicht mehr absolut gebunden und gehorchen den bereits beschriebenen Regeln des Gleichgewichts zwischen Diffusionskraft und elektrischem Potential.

Die Dicke der elektrischen Doppelschicht hat einen ganz erheblichen Einfluß auf das Durchlässigkeitsverhalten feinkörniger Böden, da die starken Oberflächenspannungen bewirken, daß sich die dem Feststoff unmittelbar nahe liegenden Wassermoleküle immer mehr wie ein Festkörper verhalten.

Demnach kann das Wasser in einem feinkörnigen Boden folgende unterschiedliche physikalisch-chemischen Erscheinungsformen haben (KEZDI 1969):

- o freies Porenwasser, welches die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzt wie das "normale" flüssige Grundwasser und ohne Einschränkungen den bodenhydraulischen Gesetzen unterliegt (Außenlösung).
- o gebundenes Porenwasser, welches bereits unter dem Einfluß der elektrischen Kräfte der Ionenverbindungen steht, aber noch beweglich ist. Die Dichte und Viskosität sind größer als die des freien Porenwassers (Innenlösung GOUY-Schicht).
- o adsorbiertes Wasser, welches in einer Schicht von der Dicke einiger Moleküle die Tonminerale umgibt und auch in das Innere des Kristallgitters eindringen kann. Wegen der hohen Oberflächenspannungen, denen dieses Wasser unterliegt (bis zu 2.000 MN/m^2) ist es nicht beweglich (Innenlösung STERN-Schicht)

Bild 7 verdeutlicht graphisch die beschriebenen Zusammenhänge.

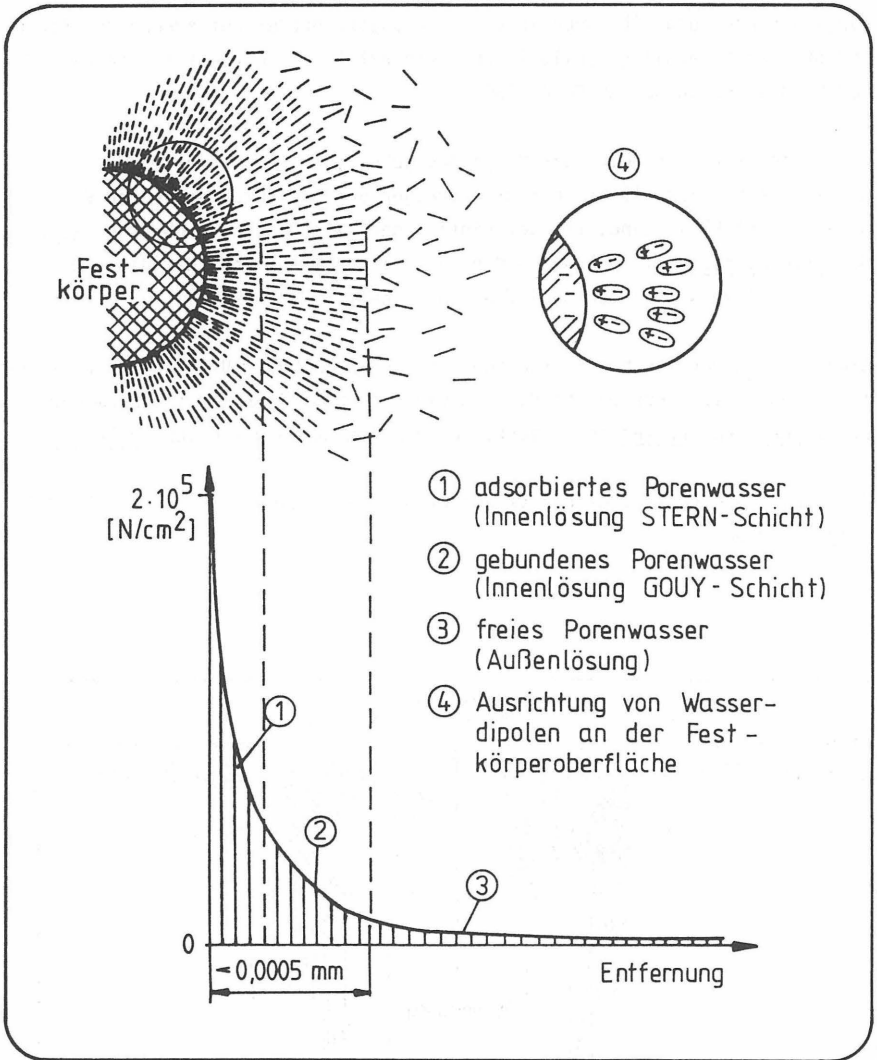


Bild 7: Wasserarten im Boden (KEZDI 1969)

Mit zunehmender Entfernung von der Kornoberfläche feinkörniger Böden nimmt zwar die Bindungsstärke der Wasserdipole rasch ab, aber infolge der hohen Aus-

gangsspannung verbleibt noch in vergleichsweise großer Entfernung zur Bindung der dritten Moleküllage (Bild 7, Schnittpunkt 1 - 2) ein Anteil von ca. 40 % der Randhaftspannung (GÜDECKE 1980).

Da bei feinkörnigen Böden die Menge des gebundenen, adsorbierten Wassers erheblich größer ist als bei den grobkörnigen und die Durchmesser der Kapillarporen derart klein sind, daß der Einfluß der Haftspannungen über den gesamten Durchflußquerschnitt wirksam werden kann, ist es deutlich, daß diese das Fließverhalten wesentlich beeinflussen können (KOVACS 1957).

Nach einer theoretischen Betrachtung von BASAK/MADHAV (1976) können diese molekularen Haftspannungen die Durchströmung feinkörniger Erdstoffe um mindestens zwei Zehnerpotenzen im Vergleich zum laminaren Durchfluß verlangsamen.

Der durchflußwirksame, effektive Porenraum stellt sich somit wie in Bild 8 aufgezeigt dar.

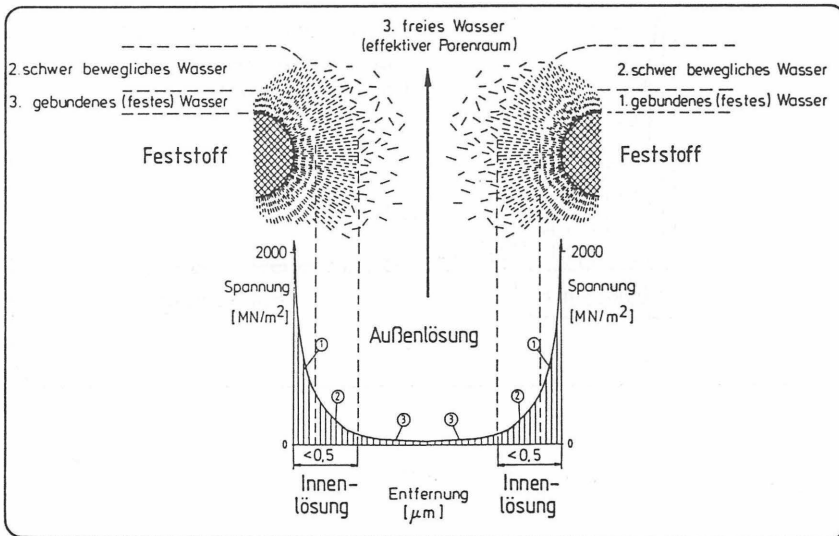


Bild 8: Durchflußwirksamer Porenraum feinkörniger Erdstoffe

3.2 Grundlagen zum Angriff wässriger Chemikalienlösungen auf Tone

3.2.1 Peptisierung und Koagulation

Die Adsorption der Wassermoleküle ist an den Grenzflächen der Tonpartikel nicht allein wirksam, sondern gleichzeitig mit mehreren anderen Kräften, deren Stärke im Prinzip in der gleichen Art wie die der Adsorption mit zunehmender Entfernung von der Teilchenoberfläche abnimmt. Da diese Abnahme nicht gleichmäßig intensiv ist, ergeben sich wechselnde Abstoßungs- und Anziehungswirkungen zwischen den Teilchen.

Überwiegt in einem aufgeschlammten Ton-Wassersystem die Abstoßung, hält sich die Suspension in einem peptisierten Zustand. Überwiegt dagegen die Anziehung, flockt die Suspension aus und die Feststoffe setzen sich rasch ab (Koagulation).

Auf die Erhaltung des peptisierten Zustandes wirken diejenigen Kräfte hin, die die Annäherung der Teilchen aneinander behindern. Das ist auf Entfernungen im Bereich von 10-20 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$) vor allem die elektrostatische Abstoßung, mit der die diffuse Doppelschicht der austauschbaren Ionen aufrechterhalten wird. Sie setzt ihrer Zurückdrängung durch die diffuse Doppelschicht eines anderen Tonteilchens und somit dessen Annäherung Widerstand entgegen. Die Wirkungsweite dieser Kraft nimmt mit zunehmender Salzkonzentration im umgebenden Wasser ab.

Auf die Erzeugung eines geflockten Zustandes wirken die "van der-Waalsschen Kräfte" hin. Diese Kräfte sind zwischen jeweils zwei Atomen wirksam. Sie addieren sich jedoch und können daher bei Vorhandensein zahlreicher Atome sowohl hinsichtlich ihrer Stärke als auch ihrer Reichweite Beträge erreichen, die in der Größenordnung denjenigen entsprechen, die in der diffusen Doppelschicht auftreten. Diese Kräfte sind von der Salzkonzentration der Umgebung unabhängig (HARTGE 1978).

Bild 9 beschreibt anschaulich den Einfluß der Salzkonzentration der Porenlösung auf die Kräfte an der Oberfläche eines Tonteilchens.

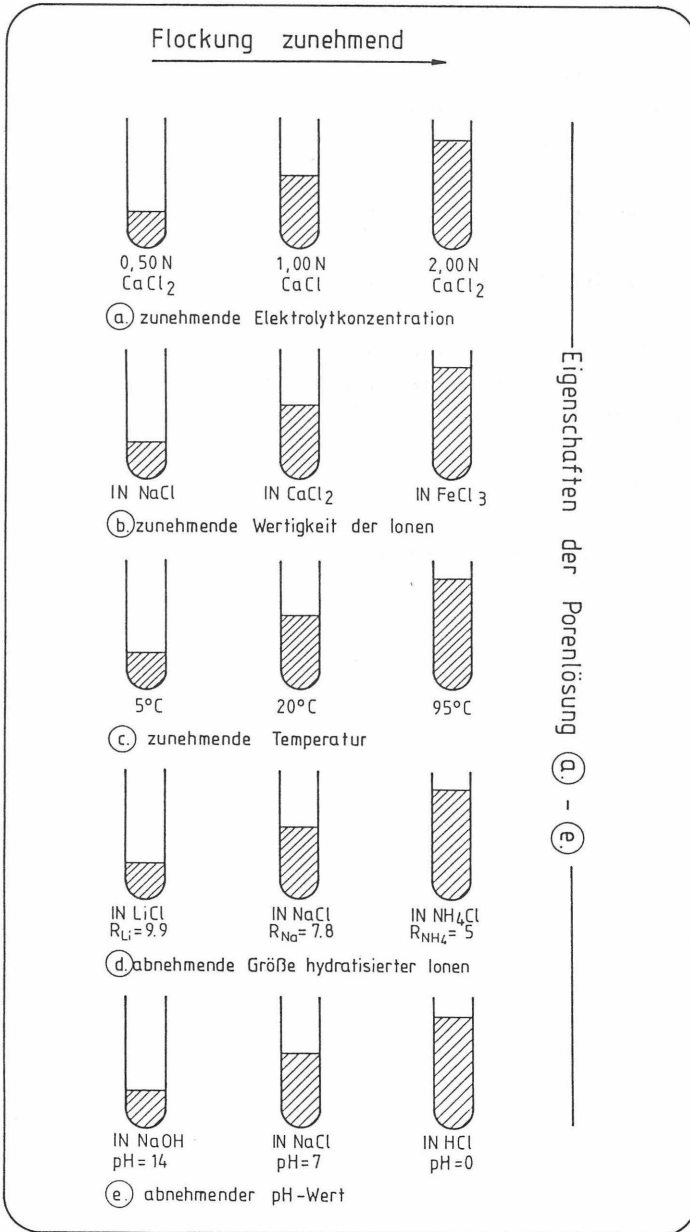


Bild 10: Auswirkungen unterschiedlicher Parameter auf die Koagulation des Boden-Wasser-Systems (LAMBE 1958)

Nach ANDERSON/JONES (1983) hat auch das Dipolmoment organischer Lösungen einen erheblichen Einfluß auf die Abstoßungskräfte zwischen Tonpartikeln. Nach ihren Erkenntnissen führt ein kleineres Dipolmoment zu einer ähnlich koagulierten Struktur wie ein hoher Salzgehalt.

Die gleiche Grundsituation wie bisher beschrieben liegt nach HARTGE (1978) auch vor, wenn die Flüssigkeitsmenge verringert wird, wenn der Ton also nicht mehr eine Suspension, sondern eine plastische Masse bildet.

3.2.2 Hydrolyse

Die Hydrolyse ist nach MITCHELL (1976) die vielleicht bedeutendste chemische Wechselwirkung zwischen einer Porenlösung und den Feststoffpartikeln. Hydrolyse ist ein Begriff der Geochemie und bezeichnet die Austauschreaktion zwischen den verschiedenen Ionen eines Minerals und den H-Ionen der Porenlösung. Die geringe Größe der H-Ionen ermöglicht ihr Eindringen in das Kristallgitter. Dabei werden die H-Ionen durch die Tonminerale adsorbiert und zwar mit steigender Konzentration der Lösung, d.h. geringerem pH-Wert, immer mehr.

Die H-Ionen ersetzen am Anfang die austauschbaren Kationen der Tonminerale, können jedoch auch Al oder Si aus den Silicatschichten verdrängen und so eine Zerstörung der Kristallgitter bewirken.

Die Bedeutung des pH-Wertes auf diese Reaktion hat als erster KRAUSKOPF (1959) quantitativ nachgewiesen und geochemisch erläutert.

Danach liegt Silicium in Wasser bei 25°C und pH-Werten kleiner 9 in einer Konzentration von etwa 120 ppm im Lösungsgleichgewicht in monomolekularer Form vor. Oberhalb eines pH-Wertes von 9 dissoziiert Silicium stärker und kann Konzentrationen von mehreren tausend ppm erreichen (Bild 11).

Ebenfalls in Bild 11 ist dargestellt, wie sehr die Löslichkeit von Aluminium durch den pH-Wert beeinflußt wird.

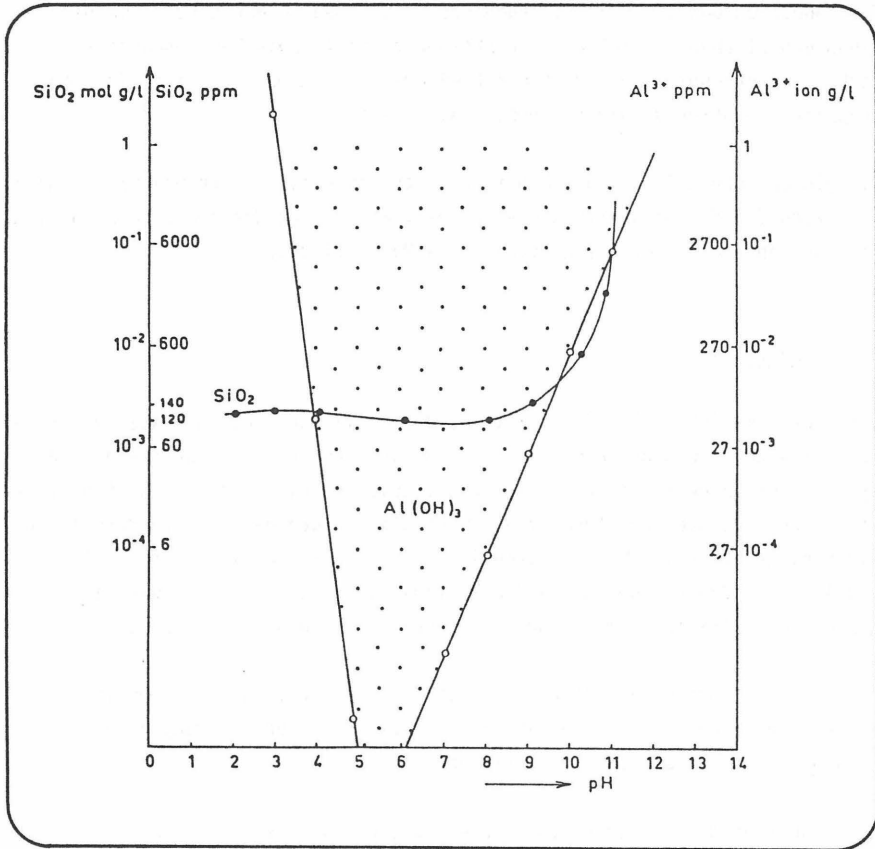


Bild 11: Überlagerung der Löslichkeitskurven für Silicium und Aluminium als Funktion des pH-Wertes (nach KRAUSKOPF 1956 und WEY 1962)

Untersuchungen von WEY (1962) und KELLER (1964) ergaben eine starke Löslichkeit für Aluminium im sauren Bereich bei pH-Werten kleiner 4 sowie im alkalischen Medium für pH-Werte größer 10. Im neutralen Bereich ist Aluminium ihren Untersuchungen zufolge unlöslich.

Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit anderer austauschbar an die Silikate gebundener Kationen soll am Beispiel der Fe-Ionen kurz beschrieben werden. Hierzu sollen Untersuchungen von POHL/ SCHWIETE (1969) herangezogen werden, die an einem Illit und einem Montmorillonit

durchgeführt wurden. Bild 12 zeigt den Einfluß einer unterschiedlich sauren Zitronensäure-Natriumzitat-Lösung auf die Löslichkeit von Fe-Ionen.

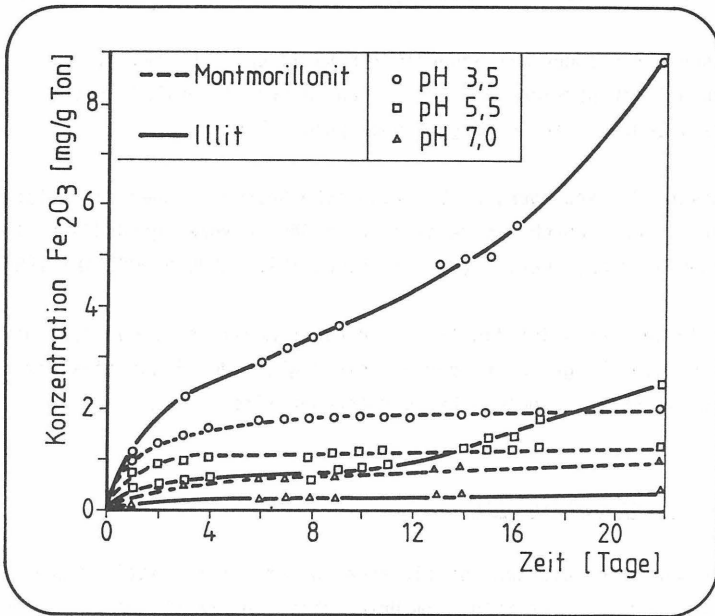


Bild 12: Löslichkeit von Fe durch Huminsäuren (POHL/SCHWIETE 1969)

Für den untersuchten Montmorillonit ermittelten sie Lösungsdaten von bis zu 150 mg Fe je 100 g Ton während aus dem Illit dagegen etwa doppelt soviel Fe-Ionen freigesetzt wurden. Daraus wird deutlich, daß neben der Wasserstoffionenkonzentration der Porenlösung auch der Mineralbestand eines Iones für die Hydrolyse von großer Bedeutung ist.

Nach MILLOT (1970) zeigen alle bisher bekannten Untersuchungen, daß die Hydrolyse aller Silikate eine Form des Basenaustausches zwischen zwei Medien, hier Wasser und Kristall, darstellt. Die große Verfügbarkeit der kleinen H-Ionen (= geringer pH-Wert) ermöglicht diesen Austausch, so daß auch Kationen des Kristallgitters in die Porenlösung diffundieren. Ist die kristalline Grundstruktur einmal angegriffen, kann sie schnell zusammenbrechen und das Kristall in sehr kleine Bestandteile zerfallen und mit der Lösung abtransportiert werden.

Nach COLEMAN/CRAIG (1961) werden aufweitbare Minerale am ehesten zerstört, Illite und Chlorite langsamer, aber immer noch eher als Kaolinite. Die Austauschreaktion mit H-Ionen beschleunigt sich mit steigender Temperatur.

Der Austausch der H-Ionen mit adsorbierten Kationen (z.B. Na, K, Ca) und mit den Gitterbausteinen Al, evtl. auch Fe und Si verläuft nicht nacheinander, sondern die Vorgänge finden parallel statt.

Auch organische Verbindungen, z. B. organische Säuren, können das Kristallgitter zerstören, wobei durch die meist starken Säuren vorwiegend die Si-Ionen der Tetraeder verdrängt werden (DROSCH/KELLER 1972, KOHLER/MORTEANI 1984).

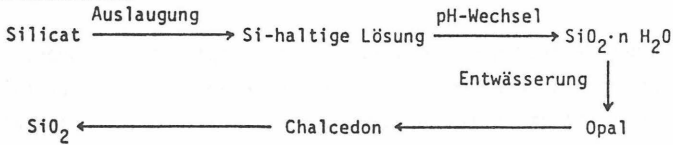
Mit der Auflösung des Kristallgitters und einer möglichen Umwandlung der Tonminerale kann eine Vergrößerung der Durchlässigkeit des Erdstoffes verbunden sein, worauf in Kap. 3.3 noch näher eingegangen wird.

3.2.3 Angriff auf Porenzemente

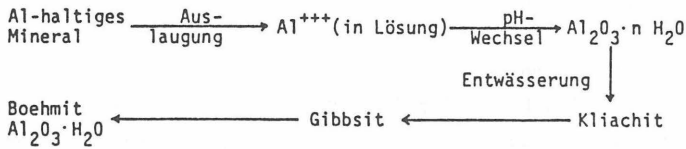
Die Bildung von Porenzementen ist ein auch in der Natur stattfindender, diagenetischer Vorgang, d.h. er findet im Unterschied zur Metamorphose bei geringen Drücken und Temperaturen statt (KOHLER/MORTEANI 1984).

Da die Auslaugung der Silicate durch Säuren, Basen und organische Verbindungen sowie durch chemisch heterogene, hochkonzentrierte Flüssigkeiten schneller als in der Natur verlaufen dürfte und ebenso eine Zementation vorkommen kann, sind diese Phänomene für die in dieser Arbeit behandelte Fragestellung besonders wichtig. Über das Ausmaß dieser Vorgänge herrscht jedoch zur Zeit noch Unklarheit. Der Mechanismus der Zementation ist unterschiedlich je nach Art der ausgelaugten Ionen und der Verhältnisse in der Lösung. Einen Überblick erhält man aus Bild 13.

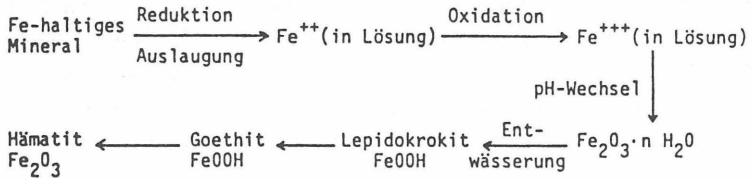
QUARZZEMENT



BOEHMITZEMENT



EISENZEMENT



KARBONAT- und SULFATZEMENT

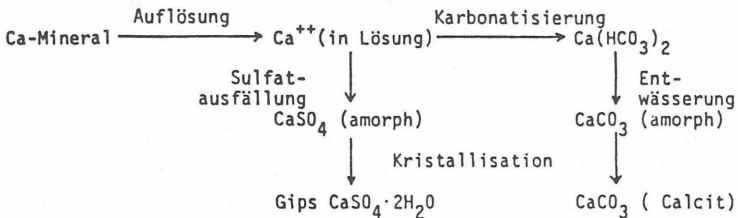


Bild 13: Bildungsmechanismen der natürlichen Porenzemente
(KÖHLER/MORTEANI 1984)

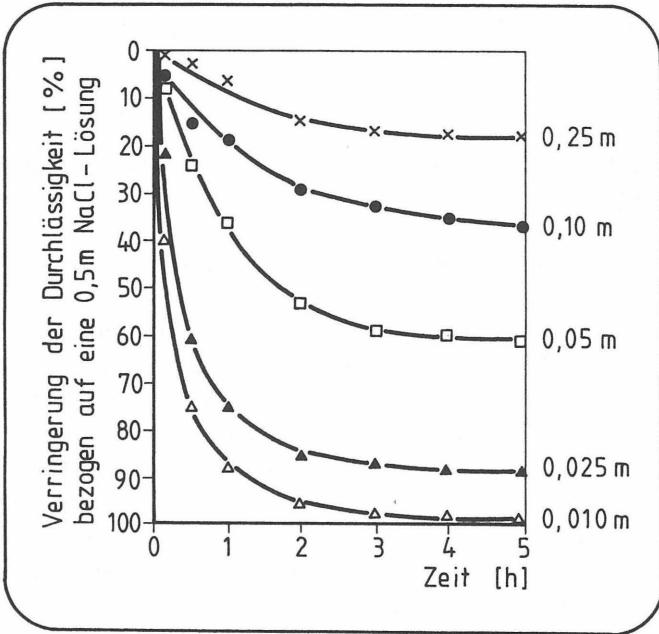


Bild 14: Einfluß unterschiedlicher Elektrolytkonzentrationen auf das Durchlässigkeitsverhalten eines schwach tonigen, schluffigen Sandes am Beispiel einer NaCl-Lösung (nach QUIRK/SCHOFIELD 1955)

Weitere, ähnliche Untersuchungsergebnisse finden sich im Schrifttum immer wieder, können jedoch inhaltlich nicht alle hier wiedergegeben werden. Es sei deshalb an dieser Stelle verwiesen auf OLSEN (1962), ROSEN (1966), MC NEAL/COLEMAN (1966), MC NEAL (1968), NAGHSHINEH-POUR/KUNZE/CARSON (1969), GREENBERG/ MITCHELL/WITHERSPOON (1973), die sich alle speziell mit dieser Fragestellung beschäftigt haben.

In der Bundesrepublik Deutschland wurden Untersuchungen zum Durchlässigkeitsverhalten von Tonen in Abhängigkeit vom Chemismus der Prüfliquidität erstmals in breiter Form an der Rheinisch-Westfälisch Technischen Hochschule Aachen durchgeführt. In ihrem Bericht über Untersuchungen zur Beurteilung der Dichtigkeit des Untergrundes bei der Standortauswahl für Sonderabfalldeponien stellen HEITFELD/OLZEM/STOLPE (1979) heraus, daß "Salze wie NaCl und CaCl_2 auch in unterschiedlicher Konzentration die Dichtungseigenschaften der hier untersuchten Tone praktisch nicht beeinflussen." Die Konzentrationen der Prüfliquiditäten betragen bei ihren Untersuchungen bis zu 4 normaler NaCl - sowie bis zu 0,5 normaler CaCl_2 -Lösung.

BROWN/ANDERSON (1983) berichten über Durchlässigkeitsversuche an unterschiedlichen Tonen mit Essigsäure (Bild 15). Nach einer anfänglichen Verringerung der Durchlässigkeit im Vergleich zur Wasserdurchlässigkeit um i.M. 1 Zehnerpotenz berichten sie über Durchlässigkeitserhöhungen. Hierbei haben sie bei allen Tonen eine starke Färbung der austretenden Flüssigkeit beobachtet. Beim Kaolinit färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot, was die Autoren auf eine Auflösung der im Ton enthaltenen Eisenoxide zurückführen. Eine hellgelbe Färbung beim kalkreichen Smektit erklären sie durch die starken Anteile herausgelösten Calciums. Eine Zerstörung der Tetraeder- oder Oktaederschichten der Tonmineralkristalle wurde nicht nachgewiesen. Die Durchlässigkeitsversuche wurden jedoch nicht bis zur Stabilisierung der k-Werte gefahren.

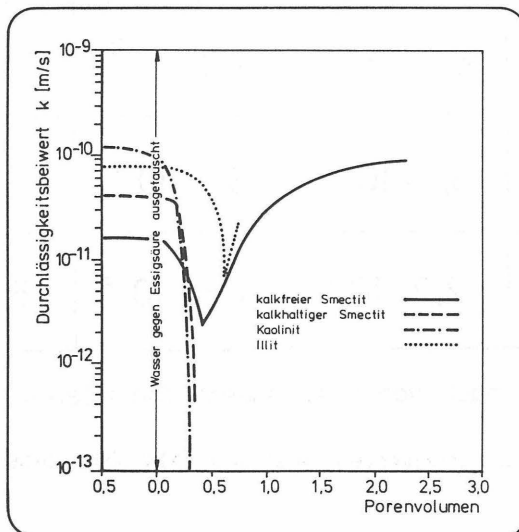


Bild 15: Durchlässigkeit von vier Tonen gegenüber Essigsäure (nach BROWN/ANDERSON 1983).

PAVILOVSKI (1983) berichtet über Langzeitdurchlässigkeitsversuche an Tonen und Schluffen mit Laufzeiten bis zu 1.100 Tagen unter Verwendung von 7 %iger Salpetersäure, 5 %iger Schwefelsäure, 4 %iger Salzsäure, 6 %iger Essigsäure und anderen, teilweise auch basischen Prüfflüssigkeiten. Feststellen konnte er Unterschiede der ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte bis zum Faktor 1000. Ursachen hierfür werden nicht angegeben.

Ferner berichten PEIRCE und SÄLLFORCE (1984) über die Ergebnisse von Durchlässigkeitsversuchen, in denen ein 2- bis 18-facher Austausch der Porenlösung durch vier anorganische Prüfflüssigkeiten erfolgte. Die Ergebnisse weisen eine geringe, jedoch eindeutige Durchlässigkeitserhöhung der drei Chemikalienlösungen (500 mg/l FeCl_3 -Lösung, 50 mg/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 300.000 mg/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung) im Vergleich zu einer 0,01 N CaSO_4 -Lösung aus, die maximal eine halbe Zehnerpotenz beträgt.

Prüf- flüssigkeit \ Ton	Mont- morillonit *	Illit *	Kaolinit *
0,01 n Ca SO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$
500 mg / l Fe Cl_3	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
50 mg / l $\text{Ni} (\text{NO}_3)_2$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
300 000 mg / l $\text{Ni} (\text{NO}_3)_2$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$

* Bezeichnung nach vorherrschendem Tonmaterial

Bild 16: Durchlässigkeitsbeiwerte k [m/s] nach PEIRCE/SÄLLFORCE (1984)

FANG und EVANS (1986) empfehlen, für die Abdichtung von Mülldeponien Tone geringer Aktivität gegenüber Tonen großer Aktivität vorzuziehen. Sie stützen sich dabei auf eigene Ergebnisse aus Durchlässigkeits- und Konsistenzgrenzbestimmungen an einem schluffigen Ton unter Verwendung von Wasser und einem neutralen, elektrolythaltigen Deponiesickerwasser (u.a. 898 mg/l Cl, 300 mg/l Mg, 400 mg/l SO_4 , 258 mg/l Fe).

Bild 17 zeigt als ein typisches Ergebnis die ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte einer Probe aufgetragen über den Porenvolumenaustausch.

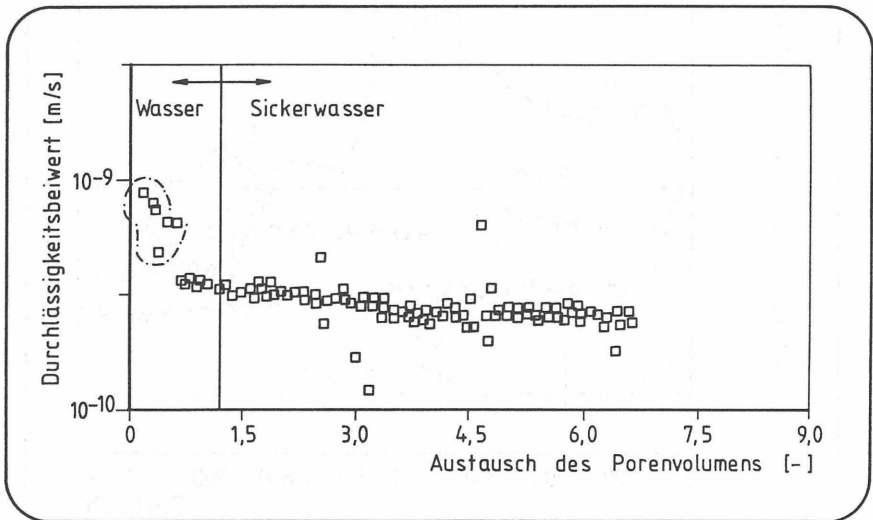


Bild 17: Durchlässigkeitsversuch mit einem neutralen, anorganischen Deponiesickerwasser (nach FANG/EVANS 1986)

Eine komplexere Sickerwasserzusammensetzung verwendeten FINNO und SCHUBERT (1986) bei ihren ca. 1 Monat dauernden Durchlässigkeitsversuchen an zwei Tonen (S1 und S3: Fließgrenze w_L ca. 0,3, Plastizitätszahl I_p ca. 0,2 und einem Schluff (S2: Fließgrenze w_L ca. 0,2, Plastizitätszahl I_p ca. 0,18). Die charakteristischen Parameter des Sickerwassers waren pH = 7,0, 3.310 mg/l Cl, 1.600 mg/l SO_4 , 820 mg/l Ca, 3,0 mg/l Phenol, 0,03 mg/l

Benzol und 0,13 mg/l Methylenchlorid. Die Ergebnisse der Durchlässigkeitsversuche zeigt Bild 18. Zum Zeitpunkt t_1 wurde in allen 3 Versuchen der hydraulische Gradient von $i = 120$ auf $i = 300$ erhöht.

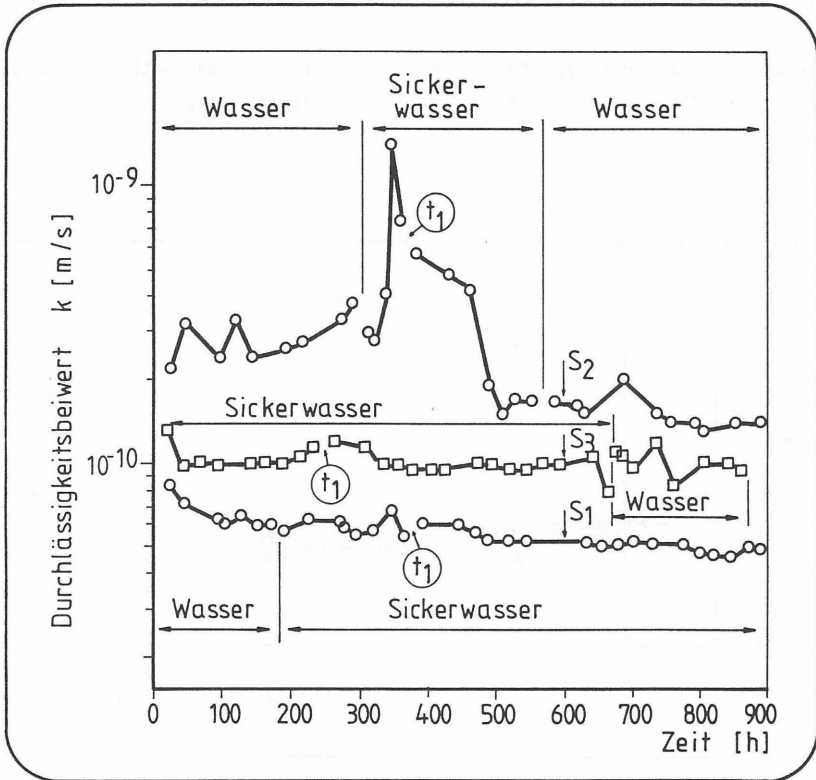


Bild 18: Durchlässigkeitsversuch mit Deponiesickerwasser
(nach FINNO/SCHUBERT 1986)

Bild 18 dokumentiert für beide untersuchten Tonproben im wesentlichen ein stabiles Durchlässigkeitsverhalten im Bereich von Durchlässigkeitsbeiwerten $k \leq 1 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$. Dagegen zeigt das schluffige Material kurz nach Aufbringen des Sickerwassers eine plötzliche Durchlässigkeitserhöhung um nahezu eine Zehnerpotenz gegenüber der Wasserdurchlässigkeit. Dieser Anstieg reduziert sich jedoch mit fortschreitender Versuchsdauer auf die Größenordnung des

ursprünglich festgestellten Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes von $k = 2 \cdot 10^{-10}$ m/s. Die Autoren führen diese Ergebnisse auf die geringere Plastizität des Schluffes im Vergleich zu den Tönen zurück sowie auf starke Koagulation durch den Elektrolytgehalt in Verbindung mit innerer Erosion. Die langfristige Verringerung der Durchlässigkeit begründen sie mit dem einhergehenden Feststofftransport von Feinteilen und der damit verbundenen teilweisen Porenverstopfung durch Kolmation.

Zusammenfassend läßt sich über die Auswirkungen chemischer Lösungen auf das Durchlässigkeitsverhalten toniger Böden feststellen, daß über die Grundlagen der Angriffsmechanismen vor allem aus dem Bereich der Bodenkunde detaillierte Untersuchungen seit mehr als 30 Jahren vorliegen. Danach können im wesentlichen drei Mechanismen unterschieden werden:

- o Strukturverändernde Wirkungen (z.B. Peptisierung, Koagulation)
- o geochemische Mechanismen (z.B. Hydrolyse, Ionenaustausch)
- o Auflösung der Bindemittel

Die meisten und auch ältesten Durchlässigkeitsversuche mit Chemikalienlösungen an tonigen Böden untersuchen den Einfluß der Salzkonzentration auf den k-Wert. In der Regel werden erhebliche Beeinträchtigungen der Dichtungswirkung dokumentiert, die übereinstimmend auf Koagulation des tonigen Materials zurückgeführt werden. Die Angaben über ungefährliche Elektrolytkonzentrationen sind widersprüchlich und betragen bis zu 4 normale Salzkonzentration bei einwertigen und bis zu 0,5 normale Salzkonzentration bei zweiwertigen Ionen.

Ein Zusammenhang zwischen Ionenauslaugung und Durchlässigkeit toniger Böden ist bisher nicht untersucht worden. Ebenso fehlt in allen bisher bekannten Untersuchungen der Nachweis, daß die Durchlässigkeitsversuche bis zu einer chemischen Gleichgewichtsphase zwischen Prüfflüssigkeit und Bodenprobe gefahren worden sind.

3.4 Quantitative Erfassung chemischer Wechselwirkungen durch die Ermittlung von Auslaugraten

Die drei wichtigsten Mechanismen, aufgrund derer sich gelöste chemische Stoffe im Wasser durch einen Ton bewegen, sind

- o die Konvektion von gelösten Stoffen mit dem Bodenwasser $\hat{=}$ Massenfluß):

Wenn beim Transport von gelösten Stoffen nur Konvektion eine Rolle spielt, dann kann man folgendes beobachten (Bild 19): In einer Säule, die mit einem porösen Medium gefüllt ist, fließt salzfreies Wasser. Zum Zeitpunkt t_1 wird am Anfang der Säule das salzfreie Wasser durch Wasser mit einer Salzkonzentration c ersetzt. Zum Zeitpunkt $t_2 > t_1$ fließt wieder salzfreies Wasser in die Säule. Beobachtet man die Salzkonzentration als Funktion der Säulenlänge zu einem späteren Zeitpunkt t_3 , dann findet man den Bereich mit der Salzkonzentration c unverändert, aber in einem anderen Abschnitt der Säule vor (abhängig von der Fließgeschwindigkeit). Diese Art von Stofftransport wird "piston flow" oder "Kolbenhub-Verdrängung" genannt (DUYNISFELD 1983).

- o die molekulare Diffusion:

Die molekulare Diffusion wird durch die thermische Bewegung der Moleküle der im Wasser gelösten Stoffe verursacht und findet auch ohne Wasserbewegung statt. Die Ausbreitung durch molekulare Diffusion wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben. Der Diffusionskoeffizient für molekulare Diffusion in einem porösen Medium weicht von dem Diffusionskoeffizienten desselben gelösten Stoffes in freiem Wasser wegen der Porengeometrie und der Beeinflussung durch andere Eigenschaften des porösen Mediums ab. Der molekulare Diffusionskoeffizient ist auch abhängig von Temperatur und Konzentration der Bodenlösung. In Bild 20 ist der Einfluß der molekularen Diffusion dargestellt. Nimmt man eine mit einem porösen Medium gefüllte Säule, die mit salzfreiem Wasser gesättigt ist und ersetzt man zum Zeitpunkt t_1 an einer bestimmten Stelle der Säule salzfreies Wasser durch Salzwasser, ohne eine Wasserbewegung zu verursachen, dann kann man zu einem späteren Zeitpunkt $t_2 > t_1$ eine Ausbreitung des gelösten Stoffes beobachten, die unter dem Einfluß der molekularen Diffusion zustandegekommen ist (DUYNISFELD 1983).

- o hydrodynamische Dispersion aufgrund ungleichmäßiger Geschwindigkeitsverteilung einer Flüssigkeit in einem porösen Medium (BEESE 1982):

Die Ursachen dafür liegen in den gegenseitigen Beeinflussungen zwischen flüssiger und fester Phase:

- a) Die Fließgeschwindigkeit in einer Pore ist im Zentrum größer als im Randbereich (Bild 21/a))

- b) Die Fließgeschwindigkeit ist in weiten Poren größer als in engen Poren (Bild 21/b)
- c) Entsprechend des Verlaufes der Kapillaren fließt das Wasser nicht nur in der Richtung der Säule, sondern auch in unterschiedlichem Winkel zur Hauptfließrichtung (Bild 21/c))

Bei der Durchsickerung feinkörniger Erdstoffe mit Chemikalienlösungen kommt es zu einem Zusammenwirken aller drei Phänomene.

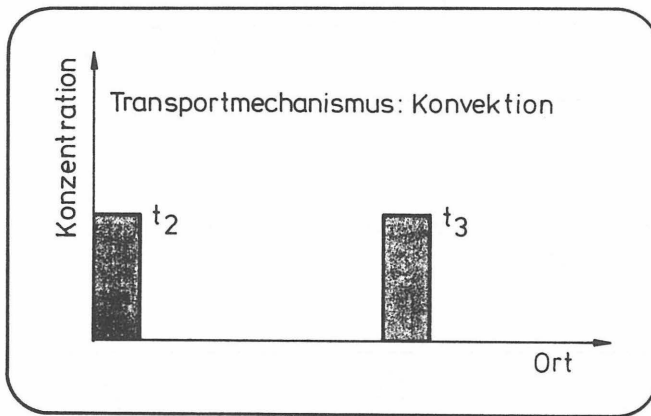


Bild 19: Transportmechanismus durch Konvektion (DUYNISFELD 1983)

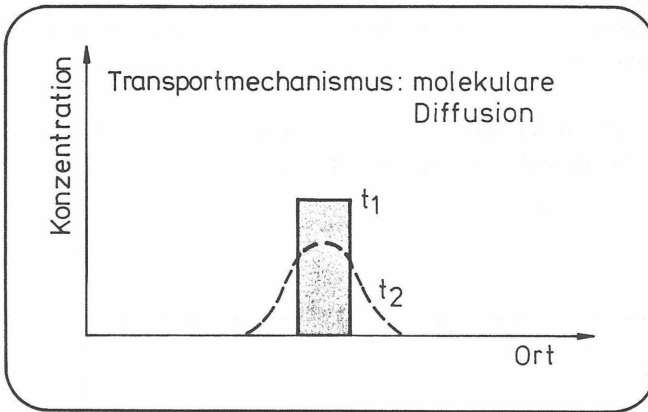


Bild 20: Transportmechanismus durch molekulare Diffusion
(DUYNISFELD 1983)

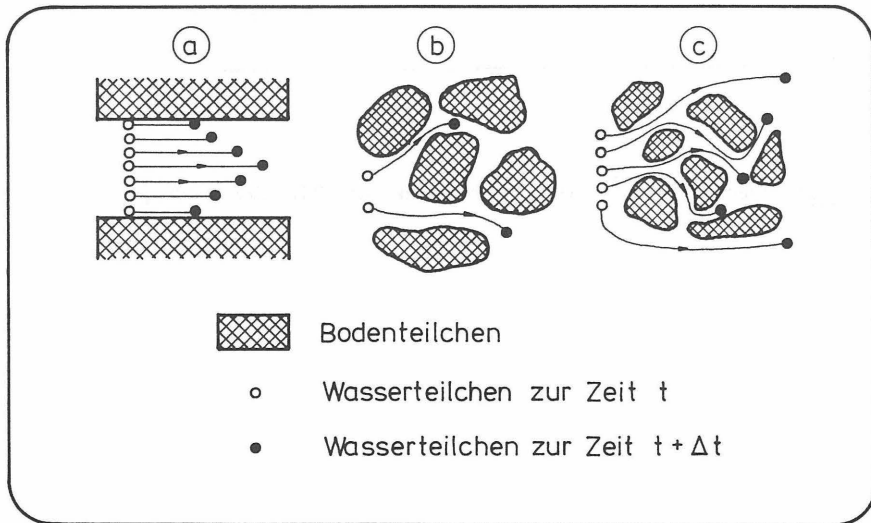


Bild 21: Komponenten der hydrodynamischen Dispersion (BEESE 1982)

Sogenannte Durchbruchskurven sind eine häufig verwendete Möglichkeit, um die oben erläuterten Konzentrationsänderungen an einer bestimmten Stelle oder am Ende einer Transportstrecke darzustellen. Durchbruchskurven stellen die relative Konzentration an einer bestimmten Stelle der untersuchten Probe als Funktion des durchflossenen Porenvolumens Q/V_p dar.

Sie geben damit die relativen Konzentrationsänderungen in einer Lösung in Abhängigkeit von der Durchflußmenge über eine definierte Transportstrecke an. Wird als Transportstrecke der Fließweg in einer Durchlässigkeitsprobe und als Bezugskonzentration C_0 die Ausgangskonzentration der Prüflösung zugrunde gelegt, erhält man damit eine relative Beurteilungsmöglichkeit für das Rückhaltevermögen ($C/C_0 < 1,0$) bzw. die Auslaugung ($C/C_0 > 1,0$) mineralischer Abdichtungsmaterialien.

Für die Beurteilung der Beständigkeit mineralischer Abdichtungsmaterialien sind diese relativen Darstellungen hilfreich, jedoch nicht hinreichend. Deshalb wurden aus den vorhandenen chemischen Prüfflüssigkeitsanalysen und geochemischen Bodenuntersuchungen in dieser Arbeit sogenannte Auslaugraten nach Gleichung 1 berechnet und als Summenlinien über das durchsickerte Porenvolumen dargestellt.

$$A = (C - C_0) \cdot \Delta Q \cdot 100 / C_1 \quad [\%] \quad (Gl. 1)$$

mit A = Auslaugrate bezogen auf C_1 [%]

C = Ionenkonzentration in der während eines beliebigen Meßintervalls Δt durchsickerten Prüfflüssigkeitsprobe [mg/l]

C_0 = Ausgangsionenkonzentration der Prüfflüssigkeit [mg/l]

ΔQ = Während des Meßintervalls Δt durchsickertes Prüfflüssigkeitsvolumen [l]

C_1 = Ionengehalt in der untersuchten Materialprobe [mg]

Die Vorgehensweise und ein typisches Ergebnis einer solchen Auswertung veranschaulicht Bild 22.

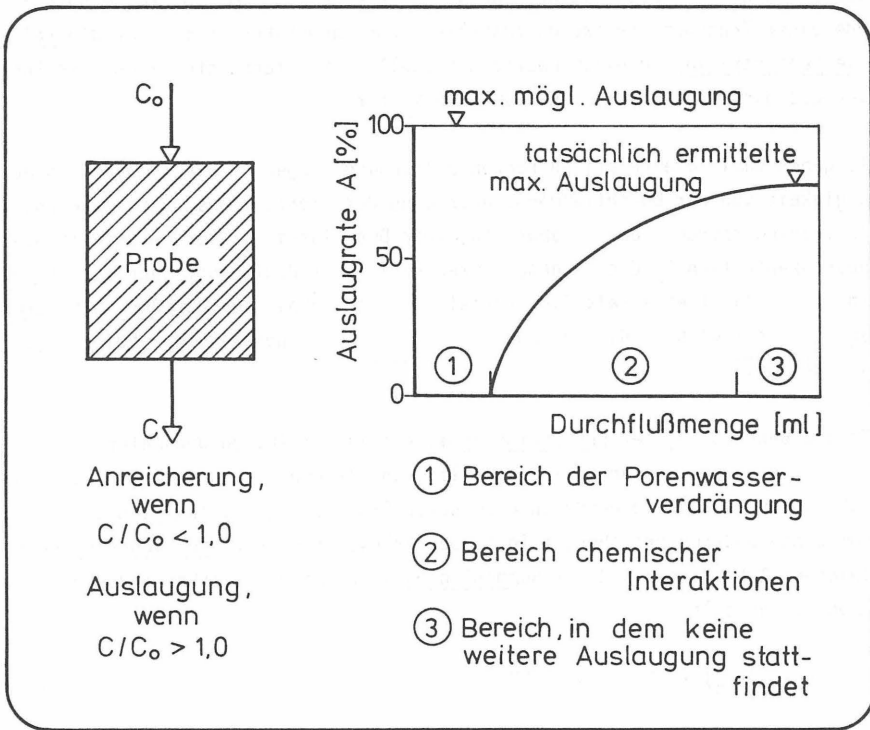


Bild 22: Bestimmung der Auslaugrate mineralischer Abdichtungsmaterialien

Mit Hilfe dieser gewählten Auswertung ist es möglich, Art und Intensität chemischer Wechselwirkung zwischen Chemikalienlösungen und mineralischen Abdichtungsmaterialien detailliert zu beschreiben und die Ergebnisse verschiedener Auslaugversuche miteinander quantitativ zu vergleichen.

Die erreichten Absolutwerte der Auslaugraten geben darüber Auskunft, ob bei der Durchsickerung einer Probe eine vollständige Ionenauslaugung erfolgt ist. Trägt man den Verlauf der Auslaugraten graphisch über das Porenvolumen auf, lassen diese Diagramme eine Beurteilung darüber zu, ob eine chemisch stabile Phase (chemisches Gleichgewicht) im Porensystem erreicht wurde (vgl. Kap. 6).

4. Eigene Untersuchungen

4.1 Klassifizierung der Dichtungsmaterialien

Tone sind die Grundstoffe der mineralischen Barrieren, die als Basisabdichtungen für neuanzulegende Deponien, als Oberflächenabdichtungen für bereits geschlossene Ablagerungen oder als Dichtungswände für die Sanierung von Altlasten infrage kommen.

Natürliche Tone sind immer Mehrstoffsysteme, die verschiedene Mineralarten, überwiegend die Tonminerale (vgl. Kap. 3.1.1), jedoch auch unterschiedliche Beimengungen an Quarz, Feldspäten und organischen Stoffen enthalten. Diese natürlichen Tone werden in der Regel dann zur Abdichtung von Deponien herangezogen, wenn sie in mächtigen Schichtpaketen ohne Verbindung zu einem Grundwasserleiter unterhalb der Deponiebasis anstehen oder kostengünstig aus nahen Tonvorkommen zum Deponiestandort transportiert werden können.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen sind an drei aus niedersächsischen Tonvorkommen gewonnenen natürlichen Tönen durchgeführt worden. Die Materialauswahl erfolgte in Absprache mit dem Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung, Hannover. Es handelt sich bei allen drei Materialien um Gesteine der Unterkreide, wobei Ton I einem Vorkommen bei der Ortschaft Duingen im Leinebergland entnommen wurde. Das Material Ton II stammt aus einem Tonvorkommen aus Hoheneggelsen bei Hildesheim und Ton III aus einer Lagerstätte bei Dolgen/Peiner Becken.

Der Mineralbestand der drei Tone wurde am Institut für Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Berlin bestimmt. Hierbei wurde der Quarzgehalt röntgenographisch bestimmt. Der Tonmineralbestand wurde im Röntgendiffraktometer an unterschiedlich präparierten Proben ermittelt. Dazu wurden vorab die Proben von Karbonaten und Gemengeteilen mit einem Korndurchmesser $d > 0,002 \text{ mm}$ befreit. Dies erfolgte durch Behandlung mit 0,2 N Salzsäure und anschließendem Aufschlännen im Atterbergzylinder.

Im ersten Untersuchungsgang wurden orientierte (Textur-) Präparate geröntgt. Zur besseren Identifizierung der aufweitbaren Tonminerale (z. B. Illit, Montmorillonit) wurden ferner orientierte und mit Äthylenglykol bedampfte Präpa-

rate hergestellt und geröntgt. Schließlich wurden die ersten, nicht bedampften Präparate bis 490°C geglüht und nach Abkühlung wiederum geröntgt. Da der Kaolinit bei diesem Glühen sein Kristallwasser unter Bildung einer amorphen Phase abgibt und demnach in den entsprechenden Diagrammen sein Hauptreflex (Peak) verschwindet, konnten diese Diagramme zur besseren Identifizierung des Kaolinitanteiles herangezogen werden. Der Chlorit bleibt als überaus stabiles Tonmineral in allen Diagrammen unverändert.

Ferner wurden noch der Gesamtkohlenstoffgehalt sowie der Schwefelgehalt (zur Umrechnung auf Pyrit) bestimmt.

Die Ergebnisse der Analysen der drei Tone sind in Bild 23 dargestellt.

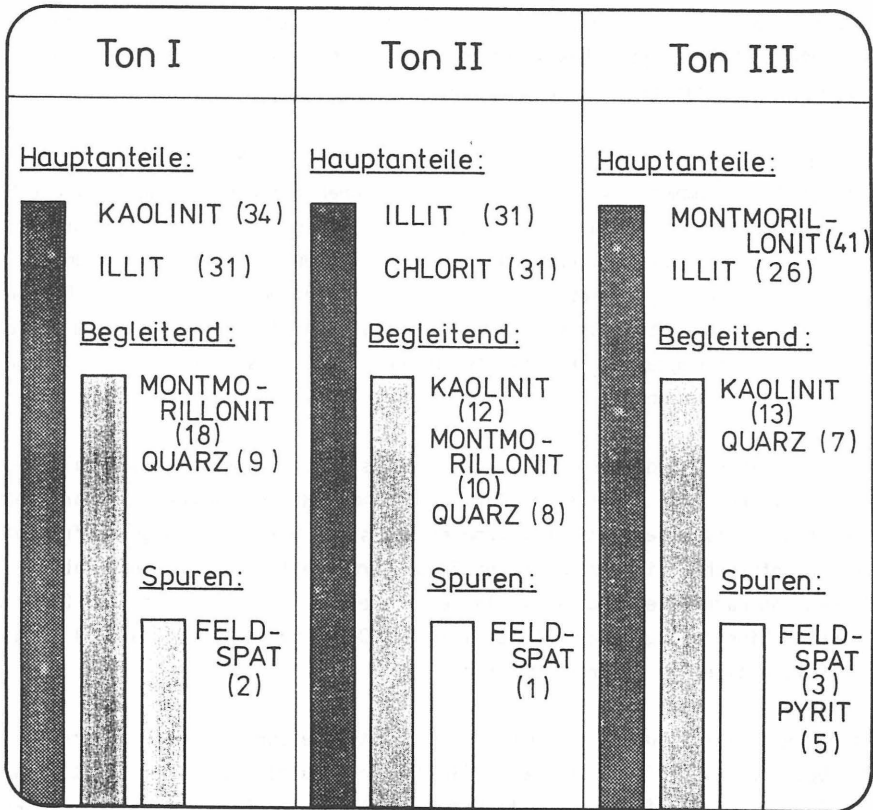


Bild 23: Zusammensetzung der drei untersuchten Tone (Angaben in Gew.-%)

Des weiteren wurde der Kationenbestand der Tone ermittelt. Dazu wurden die Proben bei 40°C mehrere Tage lang getrocknet und anschließend gemahlen. Es folgte die Bestimmung des Glühverlustes (Lost of Ignition - LOI) durch einstündige Ofenglühung bei 1000°C. Bei diesen Temperaturen enthält der LOI als quantitative Angabe neben der organischen Substanz auch die Karbonate Calcit (Zerfall bei 908°C) und Magnesit (Zerfall bei 540°C), den karbonatisch und organisch gebundenen Kohlenstoff und das kristallchemisch gebundene Wasser.

Anschließend wurden von den Proben sowohl ein Lithiumtetraborat-Schmelzaufschluß sowie ein Flußsäure-Perchlorsäureaufschluß hergestellt. Die geochemischen Untersuchungen wurden am Institut für Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die Elemente Aluminium, Eisen III, Mangan, Magnesium, Calcium, Natrium und Kalium wurden mittels Plasmaemission am ICP (Inductively Coupled Plasma) gemessen.

Die Ergebnisse der geochemischen Analysen für alle drei Tone sowie einiger reiner Tonminerale und eines Schluffes bzw. Sandes sind zum Vergleich in Bild 24 dargestellt.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Gl.v.	Summe
Ton I	53,4	19,6	1,28	6,73	0,02	0,86	0,18	0,90	1,71	10,56	101,1
Ton II	52,8	18,6	0,72	4,90	0,54	0,65	7,74	0,76	3,12	11,20	101,0
Ton III	53,6	17,2	0,78	7,31	0,04	1,82	1,82	3,61	2,42	12,56	100,0
Kaolinit	48,2	37,8	0,31	0,40	0,01	0,08	0,10	0,01	0,57	13,27	100,7
Illit	55,5	25,7	0,03	0,28	0,01	3,11	0,42	0,03	6,81	9,08	100,9
Montmorillonit	61,37	21,35	0,12	3,10	n.a.	2,25	1,15	2,02	0,31	11,05	102,7
Chlorit	31,7	21,4	0,30	12,75	0,10	24,1	0,05	0,20	1,52	8,99	101,1
Attapulgit	41,0	0,40	0,04	1,48	0,09	40,9	0,22	0,05	0,03	17,05	101,2
Schluff	72,36	9,84	0,75	5,28	n.a.	1,28	2,86	n.a.	2,08	4,6	99,1
Sand	96,8	2,0	0,03	0,17	0,01	0,03	0,02	0,10	1,13	0,34	100,6
alle Angaben in Gew.-%											
n.a. = nicht analysiert											

Bild 24: Ergebnisse der geochemischen Analysen der drei untersuchten Tone (Angaben als Oxide)

Parallel wurden die grundlegenden bodenphysikalischen Klassifizierungen durchgeführt. Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden von jeder Tonprobe ca. 20 g im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Nach Abkühlung im Exsikator wurden diese über Nacht mit etwa 1/2 l destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Um die Haftkraft der einzelnen Tonpartikel untereinander aufzuheben, wurden der Suspension einige Tropfen eines Dispergierungsmittels (Natriumpyrophosphat 0,5 g/l) zugegeben. Anschließend wurden die Proben durch ein Sieb der Maschenweite 0,063 mm geschlämmt. Dabei wurden keine Rückstände erhalten. Nach Absetzen im Atterbergzylinder wurde die Fraktion < 0,002 mm durch Zentrifugieren und der Bodensatz > 0,002 mm durch Pipettieren entsprechend British Standard Nr. 1377 (Absetzverfahren) getrennt. Auch diese Untersuchungen erfolgten im Institut für Geologie und Paläontologie der TU Braunschweig.

Die Bestimmung des Kalkgehaltes erfolgte nach SCHEIBLER (beschrieben bei SMOLTCZYK 1980), die Bestimmung des Glühverlustes durch Ofenglühung bei 600°C (2 Std.).

Der Wassergehalt wurde nach DIN 18121 (April 1976) und die Konsistenzgrenzen nach DIN 18122 (April 1976) ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Bild 25.

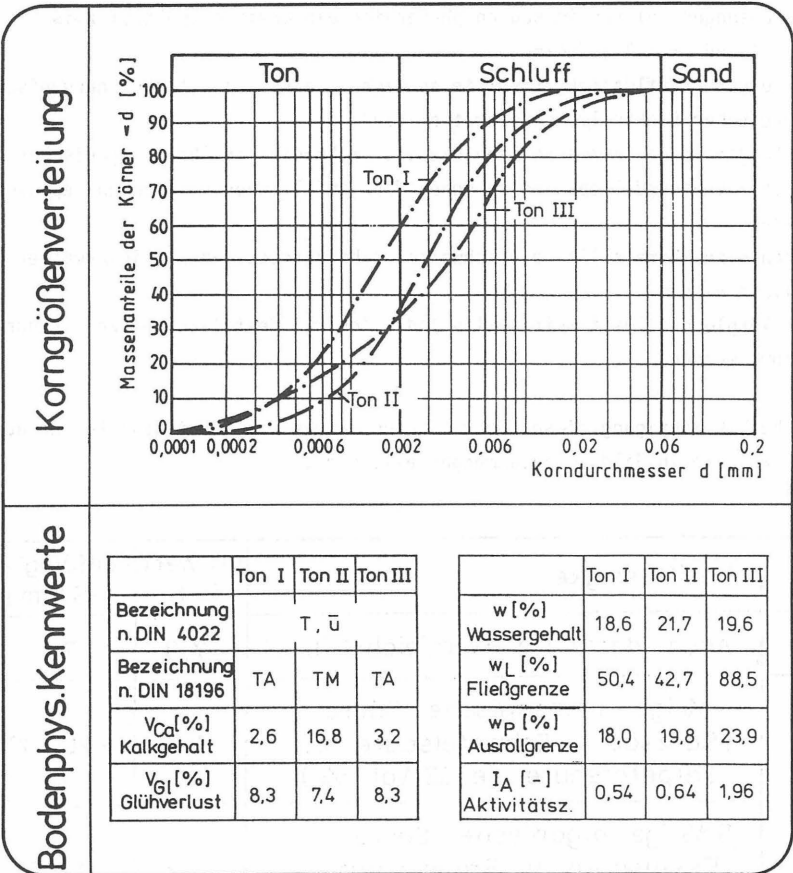


Bild 25: Bodenphysikalische Kennwerte der drei untersuchten Tone

4.2 Auswahl der Prüfflüssigkeiten

Die Zusammenstellung der Prüfflüssigkeiten erfolgte unter den folgenden Gesichtspunkten:

- o Die Lösungen sollten im sauren pH-Bereich ein breites Spektrum zwischen $\text{pH} = 1$ und $\text{pH} = 7$ abdecken.
- o Bei einer Prüfflüssigkeit sollte es sich um eine sehr starke anorganische Säure hoher Elektrolytkonzentration handeln.
- o Die organischen Säuren sollten die beim mikrobiellen Abbau organischer Abfälle aus Hausmülldeponien in hohem Maße anfallenden Fettsäuren repräsentieren.
- o Durch eine Säure sollte ein schwermetallbelastetes Deponiesickerwasser simuliert werden.
- o Als Vergleichsflüssigkeit sollte jeder Ton mit destilliertem Wasser durchströmt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen wurden die Prüfflüssigkeiten ausgewählt, wie sie in Bild 26 zusammengestellt sind.

Nr.	Prüfflüssigkeit	pH-Wert [-]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
0	Aqua destillata (Vergleichsflüss.)	7,3	7,1
1	5 % ige anorganische Säure (Salzsäure, Schwefelsäure u. Salpetersäure je 33 Vol. %)	1,0	> 200 000
2	5 % ige organische Säure (Essigsäure u. Propionsäure je 50 Vol. %)	2,2	1206
3	Schwermetallsalzlösung (je 1g/l Nickelchlorid, Kupfer- chlorid, Chromchlorid u. Zinkchlorid)	2,9	4760
4	synthet. Sickerwasser organisch (Natriumacetat, Glycin, Essigsäure u. Salizylsäure)	4,2	9920

Bild 26: Zusammenstellung der verwendeten Prüfflüssigkeiten

4.3 Versuchsaufbau zur Durchlässigkeitsprüfung

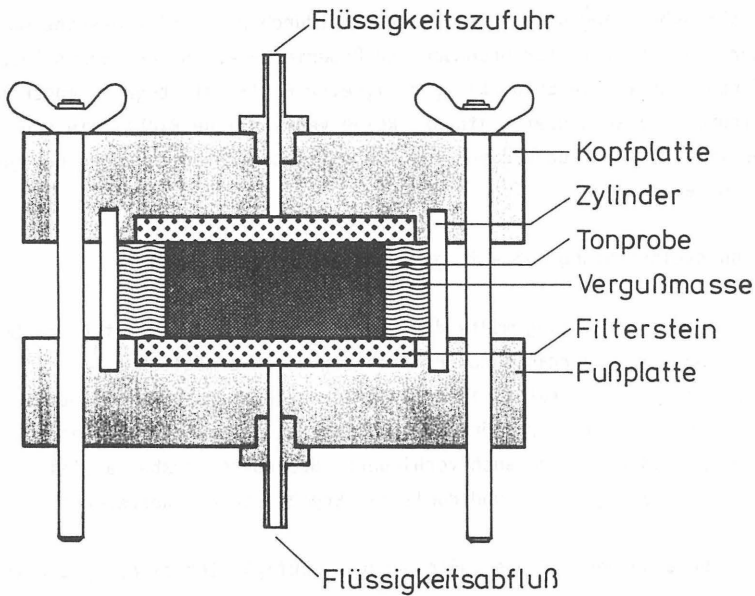
Die dieser Arbeit zugrunde gelegten Langzeitdurchlässigkeitsversuche wurden im Labor des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik in den Jahren 1982 bis 1985 durchgeführt. Die Entwicklung geeigneter Prüfgeräte begann jedoch bereits früher, da zu diesem Zeitpunkt keine verbindliche Richtlinie oder Norm existierte, deren Versuchsaufbau für die geplanten Untersuchungen geeignet gewesen wäre.

Die Versuchseinrichtung mußte folgende Anforderungen erfüllen:

- o Die Versuchseinrichtung mußte die Beaufschlagung einer Dichtungsprobe mit organischen und anorganischen Prüf Flüssigkeiten ermöglichen.
- o Wegen der Aggressivität einiger zu verwendender Flüssigkeiten mußten die Prüfgeräte mit allen Zubehörteilen aus korrosionsbeständigen Materialien bestehen. Dadurch wurde auch verhindert, daß Korrosionsbestandteile in den Wässern in Lösung gingen und damit die Ergebnisse der Wasseranalysen verfälschten.
- o Die zu untersuchende Probe mußte gegen Umläufigkeiten sicher gedichtet werden.
- o Der Durchfluß und das hydraulische Gefälle mußten zuverlässig gemessen werden können.
- o Die Versuchseinrichtung mußte die Berechnung des k-Wertes über eine Direktmessung der aussickernden Flüssigkeitsmenge zulassen.
- o Es mußte die Möglichkeit vorhanden sein, die aussickernde Prüf Flüssigkeit kontinuierlich aufzufangen und in Teilproben chemisch zu analysieren.

Als Prüfmethode wurde schließlich die Vergußmethode gewählt, bei der in einer Prüfzelle die zu untersuchende Tonprobe seitlich durch eine Vergußmasse gedichtet wird. Als Vergußmaterial wurde Paraffin gewählt, da dieses Material sich in einer Testserie gegenüber den Prüf Flüssigkeiten als beständig gezeigt hatte und sehr einfach zu verarbeiten ist.

Die in Bild 27 dargestellte Prüfzelle wurde für die Durchlässigkeitsuntersuchungen verwendet. Dazu wurden die drei Tone vor dem Einbau in einem Laborrührer unter Wasserzugabe mit einem Wassergehalt nahe der Fließgrenze homogenisiert und danach im Kompressionsgerät (Ödometer) bei einer Normalspannung von 200 kN/m² konsolidiert.



Probenfläche $A = 40 \text{ cm}^2$

Probenhöhe $h = 3,0 \text{ cm}$

Bild 27: Prüfzelle für Durchlässigkeitsversuche nach der Vergußmethode

Die konsolidierten Proben wurden auf den Boden der Prüfzelle auf ein über einen Filterstein gelegtes Filterpapier gesetzt. Der zwischen Zylinder und Probe verbleibende Ringspalt wurde danach mit Paraffin vergossen und der Zellendeckel geschlossen.

Die Dichtigkeit des Paraffins gegen die Prüfflüssigkeit wurde in Serienversuchen überprüft, in denen die Testzellen vollständig mit dem verwendeten Paraffin ausgefüllt und mit den Prüfflüssigkeiten unter den maximal möglichen Drücken von 2,1 bar beaufschlagt worden sind. Undichtigkeiten konnten hierbei

nicht beobachtet werden. Die Dichtigkeit der Paraffinummantelung wurde ferner nach Versuchsende an jeder Probe durch Augenschein überprüft.

Um in einer relativ kurzen Zeit möglichst oft die Porenflüssigkeit gegen die Prüfflüssigkeiten austauschen zu können, wurden die Versuche mit extrem hohen hydraulischen Druckgradienten $167 < i < 667$ gefahren. Die Zulässigkeit solch hoher Gradienten für Tone ohne den postlinearen Bereich des Filtergesetzes $v(i)$ zu erreichen gründet sich auf verschiedene Literaturangaben, wie sie bei NAGY/KARADI (1961) zusammengestellt sind.

Übereinstimmend wird in der Literatur festgestellt, daß als Kriterium zur Turbulenzgrenze die Reynoldszahl R_e , wie sie aus der Hydromechanik bekannt ist, auch auf feinkörnige Böden übertragen werden kann. Die Grenze zwischen dem linearen (Darcy) Bereich und dem postlinearen (turbulenten) Regime liegt bei $R_e = 1$ bis $R_e = 10$. Je nach Definition des Widerstandsgesetzes bzw. des Widerstandsbeiwertes werden in der Literatur unterschiedliche Angaben zum Ansatz der charakteristischen Länge L in der Bestimmungsgleichung der Reynoldszahl

$$R_e = \frac{v \cdot L}{\nu} \quad [-] \quad (Gl. 2)$$

gemacht. Unterstellt man die Gültigkeit des Darcy'schen Gesetzes, so kann man schreiben

$$R_e = \frac{k \cdot i \cdot L}{\nu} \quad [-] \quad (Gl. 3)$$

Hierin sind

k = Durchlässigkeitsbeiwert n. Darcy [m/s]

i = hydraulischer Druckgradient [-]

L = charakteristische Weite des Porenkanals [m]

ν = kinematische Viskosität der Flüssigkeit [m²/s]

(bei 20°C gilt für Wasser mit hinreichender Genauigkeit $\nu = 10^{-6}$ m²/s)

Damit ergibt sich das kleinste Grenzgefälle für $R_e = 1$ zu

$$i_{\text{grenz}} = \frac{\nu}{k \cdot L} \quad [-] \quad (Gl. 4)$$

Bei einer angenommenen maximalen Durchlässigkeit von $k = 1 \cdot 10^{-8}$ m/s ergeben sich die in Bild 28 nach verschiedenen Literaturangaben für die drei Tone errechneten Grenzgefälle.

$i_{\text{grenz}} = \frac{10^{-6}}{10^{-8} \cdot L}$	$L = d_{10}$ [mm]	$L = d_{\text{eff}}$ [mm]	$L = d_{\text{max}}$ [mm]
	i_{grenz} [-]	i_{grenz} [-]	i_{grenz} [-]
Ton I	0,00039	0,00206	0,016
	256.410	48.544	6.250
Ton II	0,00072	0,00380	0,063
	138.889	26.316	1.587
Ton III	0,00035	0,00634	0,063
	285.714	15.773	1.587

Bild 28: Grenzgefälle zwischen linearem und postlinearem Bereich

Alle errechneten Grenzwerte liegen weit über den tatsächlich in den Versuchen gefahrenen Gradienten.

Daten aus verschiedenen Durchlässigkeitsversuchen an Tonen unter extremen Strömungsdrücken zeigt Bild 29. Auch hier konnte die Linearität des Filtergesetzes nachgewiesen werden, aufgrund derer sich eine lineare Proportionalität zwischen Sickergeschwindigkeit bzw. Sickerrate und hydraulischem Gradienten ergibt.

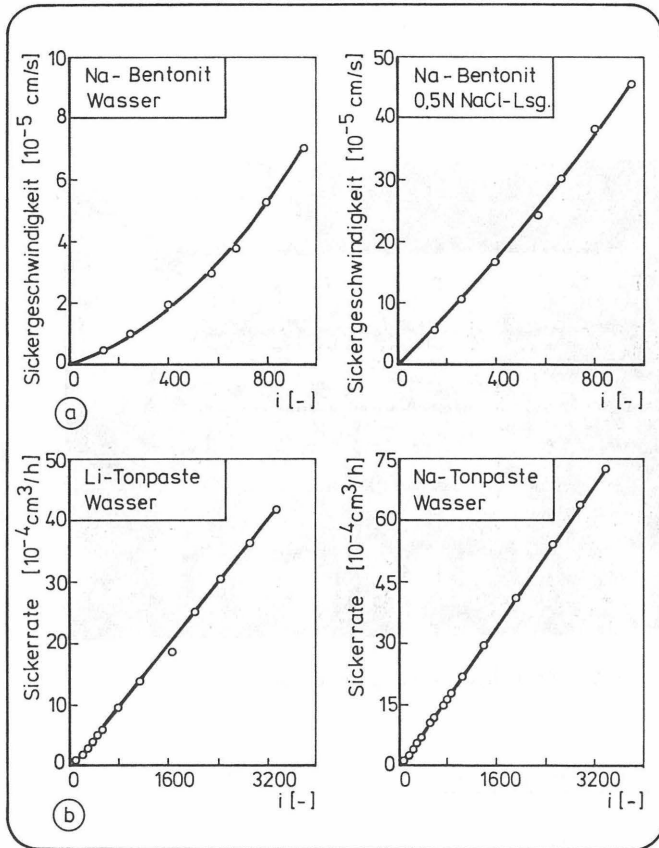


Bild 29: Versuche zur Gültigkeit des Darcy'schen Gesetzes im Bereich extremer Strömungsdrücke nach MILLER/LOW (1963, Abb. a) und SWARTZENDRUBER (1962, Abb. b)

Ein vollständiger Versuchsstand zur Durchlässigkeitsprüfung bestand aus

- o Prüfzelle
- o Vorratsbehälter für Prüfflüssigkeit
- o Druckluftreglereinheit und -manometer
- o Meßzylinder mit Verdunstungsschutz
- o Zu- und Ableitungen, Absperrhähne, Kleinmaterial

Bild 30 zeigt eine Ansicht von 18 kompletten Versuchsständen.

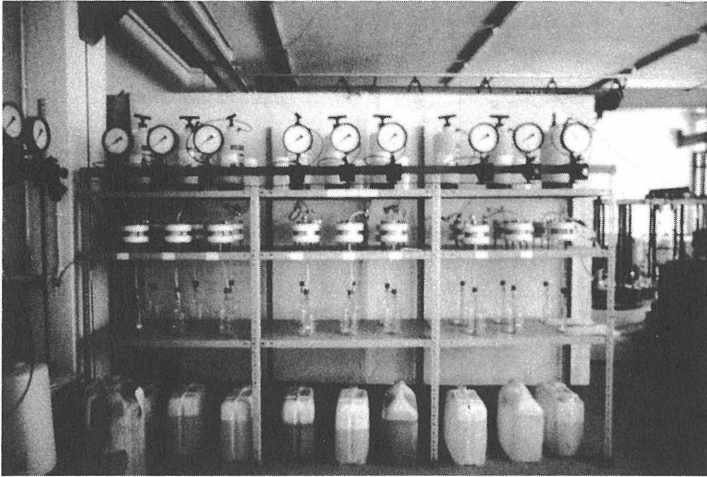


Bild 30: Gesamte Versuchsanordnung im Labor

4.4 Chemische Wasseranalysen

Alle Durchlässigkeitsversuche wurden durch chemische Wasseranalysen begleitet. Dazu wurden die Prüfflüssigkeiten nach Durchströmen der Dichtungsmaterialien in einem Glasmeßzylinder aufgefangen und in Probenflaschen abgefüllt. Hierbei wurden kontinuierlich pH-Wert und Leitfähigkeit der Abfüllproben bestimmt, die danach für Serienanalysen auf ausgewählte Inhaltsstoffe gesammelt wurden.

Da die Ergebnisse dieser Analysen maßgeblich zur Beurteilung der Ionenauslaugung der Dichtungsmaterialien verwendet werden sollten, wurden die Analysen im wesentlichen auf die in den Tönen enthaltenen Kationen (vgl. Bild 24) beschränkt.

Somit umfaßten die Wasseranalysen die folgenden Parameter:

o pH-Wert, Leitfähigkeit, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K

Für die Analysen wurden folgende Geräte verwendet:

- o pH-Wertmessung - pH-Meter CG 710 der Fa. Schott/Mainz
- o Leitfähigkeitsmessung - Leitfähigkeitsmeßgerät LF 530 der Fa. Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten WTW/Weilheim
- o Spectralanalyse - Photometer PM 200 B der Fa. Riele/Berlin
- o Titration - handelsübliche Büretten und Meßlösungen

Die Reproduzierbarkeit und die Nachweisgrenzen der angewendeten Analyseverfahren liegen nach Hersteller- bzw. Literaturangaben in den in Bild 31 angegebenen Bereichen.

pH - Wert		—	$\Delta \text{pH} = 0,05$
Leitfähigkeit		—	1–200.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Silicium	Si^{4+}	—	> 0,03 mg / l
Aluminium	Al^{3+}	—	> 0,06 mg / l
Eisen	Fe^{3+}	—	> 0,04 mg / l
Calcium	Ca^{2+}	—	> 1,0 mg / l
Magnesium	Mg^{2+}	—	> 1,0 mg / l
Natrium	Na^{+}	—	> 0,1 mg / l
Kalium	K^{+}	—	> 0,1 mg / l

Bild 31: Genauigkeit der angewendeten Analyseverfahren

5. Untersuchungen zum Durchlässigkeitsverhalten

5.1 Vorbemerkungen

Mit den drei untersuchten Tönen (vgl. Kap. 4.1) und den ausgewählten Chemikalienlösungen (vgl. Kap. 4.2) wurden insgesamt 30 Langzeitdurchlässigkeitsversuche gefahren.

Die Prüfflüssigkeitsmengen, die durch die Proben sickerten, wurden - je nach Dichtigkeit - in der Regel täglich, in Ausnahmefällen drei bis vier Mal wöchentlich gemessen und der Durchlässigkeitsbeiwert k nach Gl. 5 auf der Grundlage des Darcy'schen Gesetzes berechnet.

$$k = \frac{\Delta Q}{A \cdot i \cdot \Delta t \cdot 100} \quad [\text{m/s}] \quad (\text{Gl. 5})$$

mit k = Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]

ΔQ = pro Meßintervall durchsickerte Prüfflüssigkeitsmenge [ml]

A = Probenfläche [cm²]

i = hydraulischer Gradient [-]

Δt = Dauer des Meßintervalls [s]

Die so berechneten Durchlässigkeitsbeiwerte k wurden als Funktion der Versuchsdauer t aufgetragen. Daneben wurden zur Verdeutlichung des Durchlässigkeitsverhaltens und zur Charakterisierung von Wechselwirkungs- und Stabilitätsphasen, die auf den Endwert bezogenen normierten Darstellungen der aktuell gemessenen Durchlässigkeitsbeiwerte über das ausgetauschte Porenvolumen aufgetragen ($k/k_{\text{end}} = f(Q/V_p)$) und den Diagrammen $k = f(t)$ gegenübergestellt.

Weiterhin können den Diagrammen die Tendenzen des Durchlässigkeitsverhaltens bei Versuchsabbruch entnommen werden. Zur Quantifizierung wurde folgende Einteilung zugrunde gelegt:

Ein stabiles Durchlässigkeitsverhalten wurde den Proben zugesprochen, deren k -Werte über einen mindestens 20fachen Porenvolumenaustausch mit Prüfflüssigkeit um nicht mehr als ± 10 % des Endbetrages streuten.

Andernfalls kann aus den Diagrammen abgelesen werden, ob die Tendenz der k -Werte bei Versuchsende zunehmend (durchlässiger) oder abnehmend (dichter) war.

Als Anfangswert k_{anf} wurde der arithmetische Mittelwert aller k -Werte während des ersten Porenvolumenaustausches zugrunde gelegt.

Als maßgeblicher Endwert k_{end} wurde das arithmetische Mittel derjenigen letzten k -Werte festgelegt, die um weniger als $\pm 10 \%$ untereinander streuten.

5.2 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber Wasser

Im Rahmen des bereits vorgestellten Untersuchungsprogramms wurden insgesamt sechs Durchlässigkeitsversuche mit destilliertem Wasser an drei natürlichen, statisch verdichteten Tonproben durchgeführt (je 2 Parallelproben).

Eine Übersicht über die Einbaukennwerte der Tonproben und die Wasserdurchlässigkeitsbeiwerte k zeigt Bild 32.

Material	Probe	Dichte $\rho [t/m^3]$	Wassergehalt $w [\%]$	Sättigungsgrad $S_r [-]$	Durchlässigkeitsbeiwert $k [m/s]$
Ton I	1	1,878	33,4	0,994	$1,1 \cdot 10^{-11}$
	2	1,896	33,3	1,0	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Ton II	1	1,884	33,2	0,999	$5,7 \cdot 10^{-11}$
	2	1,854	36,1	1,0	$5,4 \cdot 10^{-11}$
Ton III	1	1,718	52	1,0	$1,4 \cdot 10^{-11}$
	2	1,722	51,8	1,0	$1,2 \cdot 10^{-11}$

Bild 32: Ergebnisse der Wasserdurchlässigkeitsversuche

Die graphischen Darstellungen jedes Meßwertes über die Versuchsdauer ($k = f(t)$) sowie die normierten Darstellungen der aktuell gemessenen Durchlässigkeitsbeiwerte bezogen auf den Endwert über das durch die Flüssigkeit beim Durchströmen ausgetauschte Porenvolumen ($k/k_{end} = f(Q/V_p)$) zeigen die Bilder 33 bis 38.

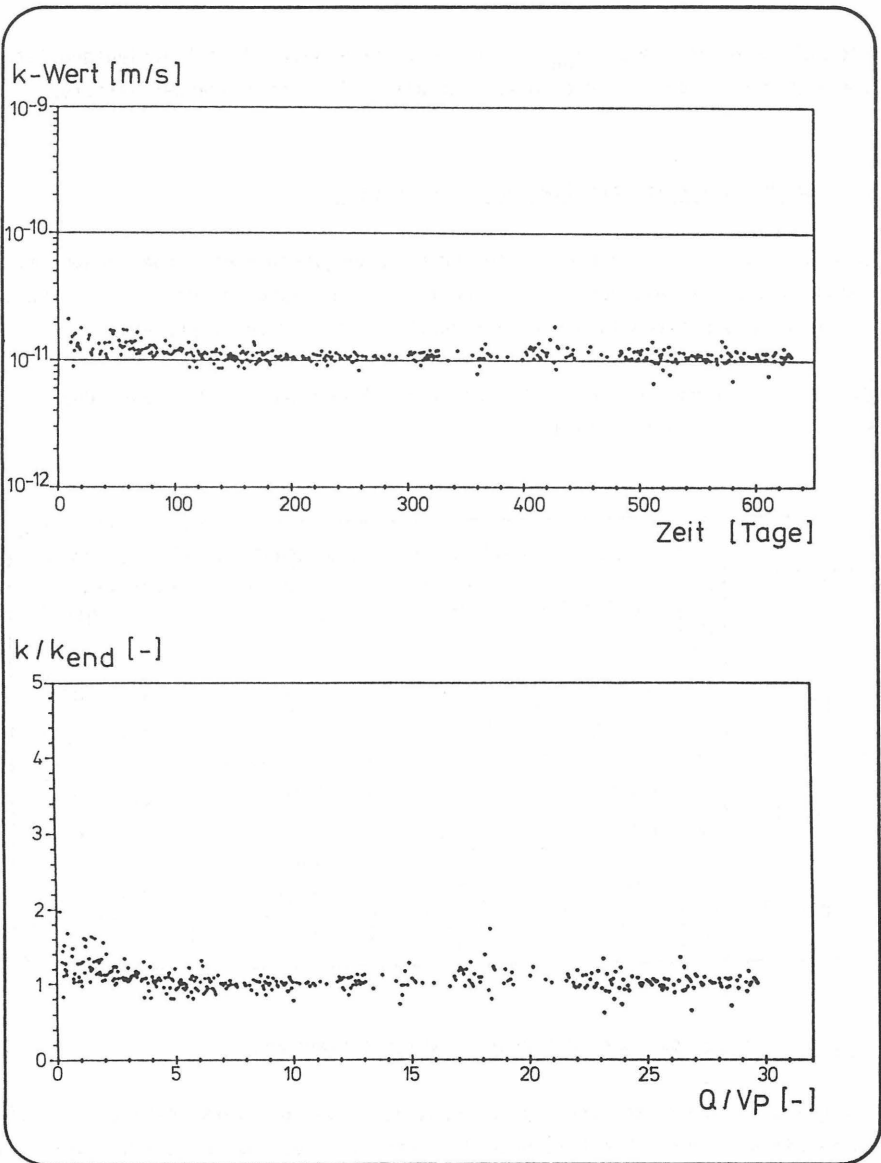


Bild 33: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton I, Probe 1

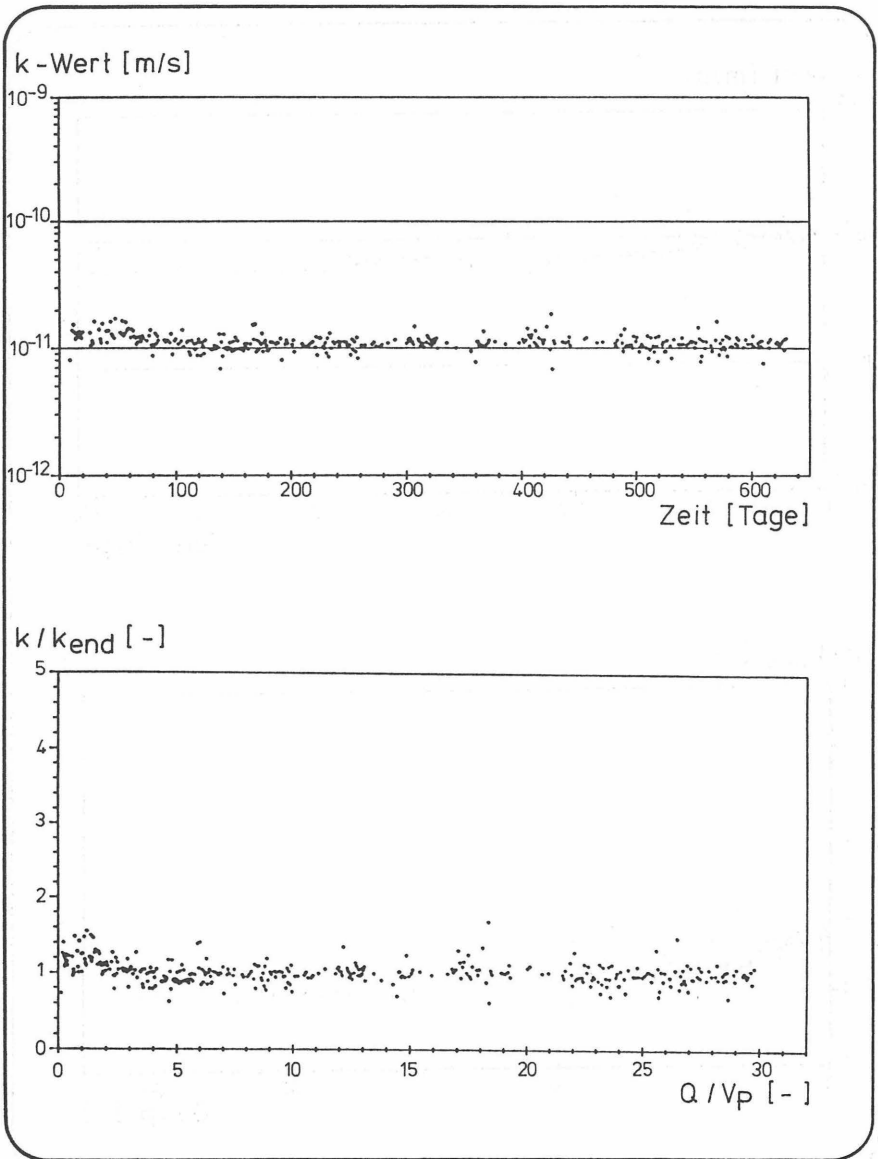


Bild 34: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton I, Probe 2

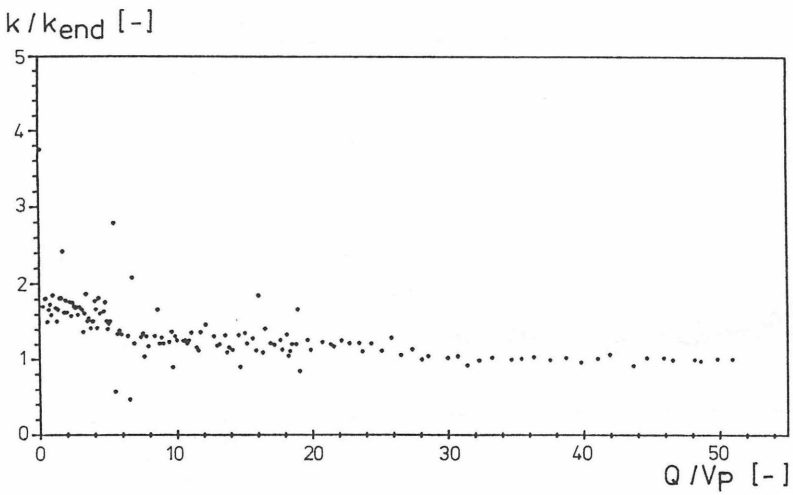
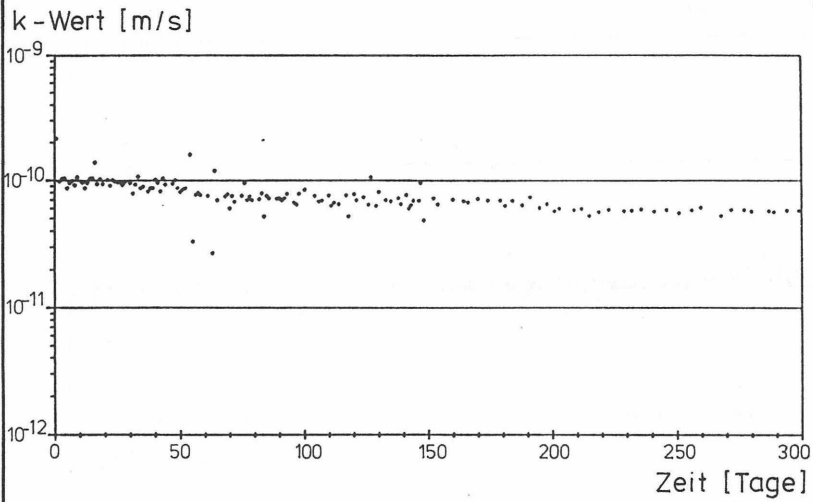


Bild 35: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton II, Probe 1

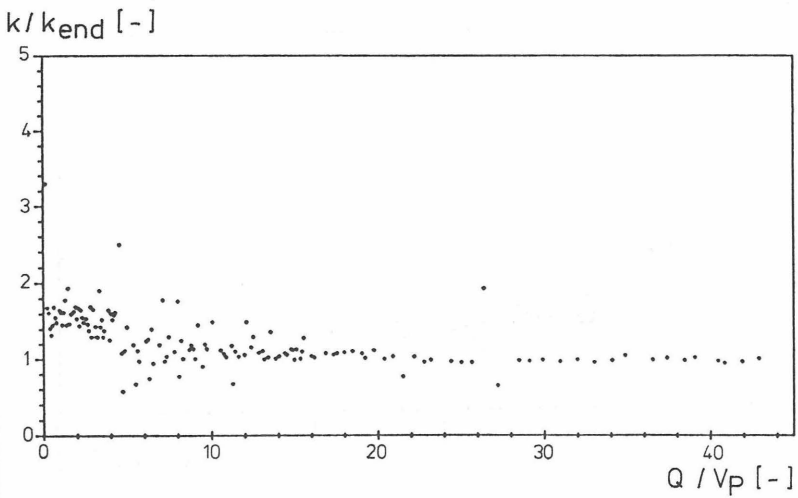
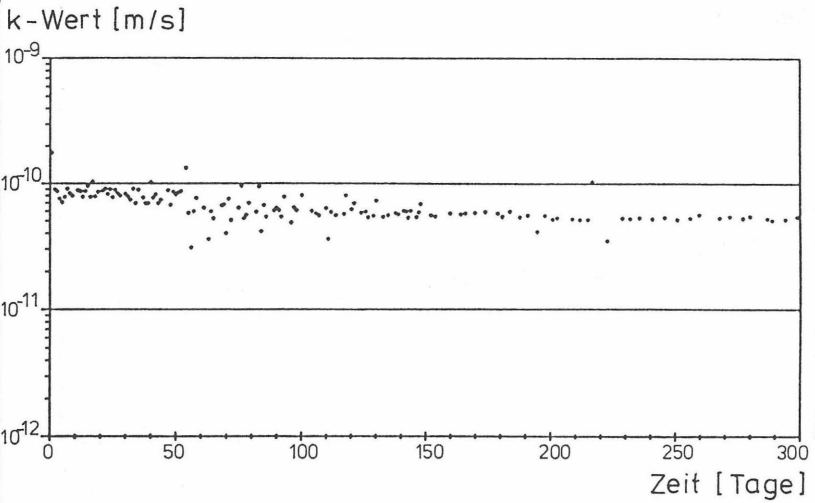
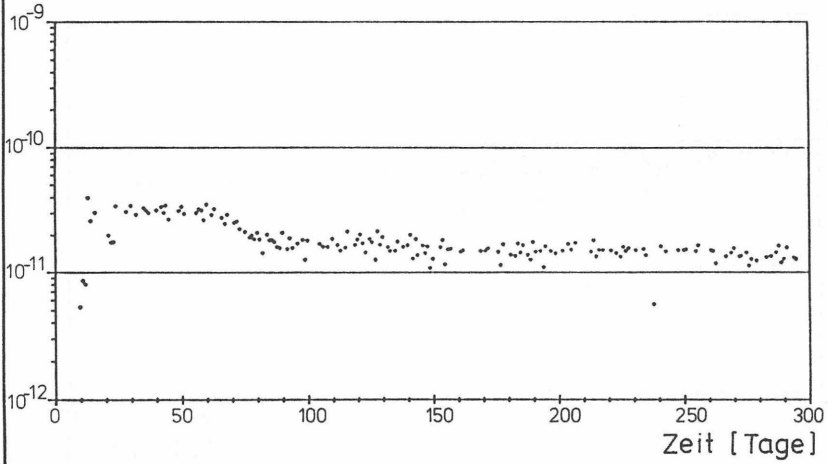


Bild 36: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton II, Probe 2

k - Wert [m/s]



k/k_{end} [-]

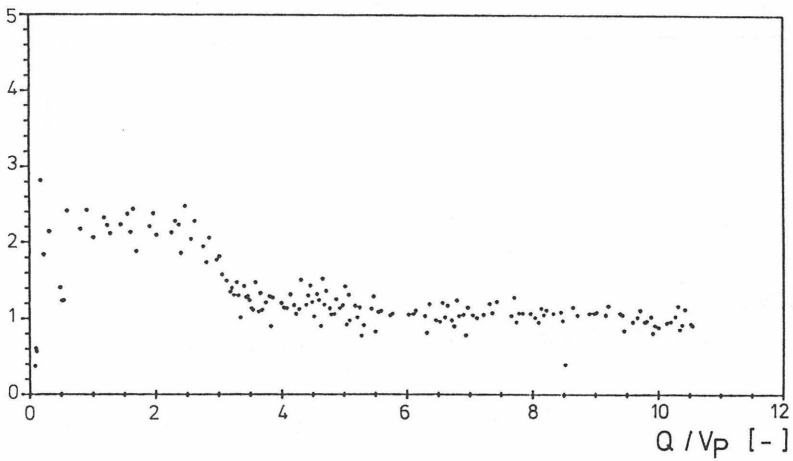


Bild 37: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton III, Probe 1

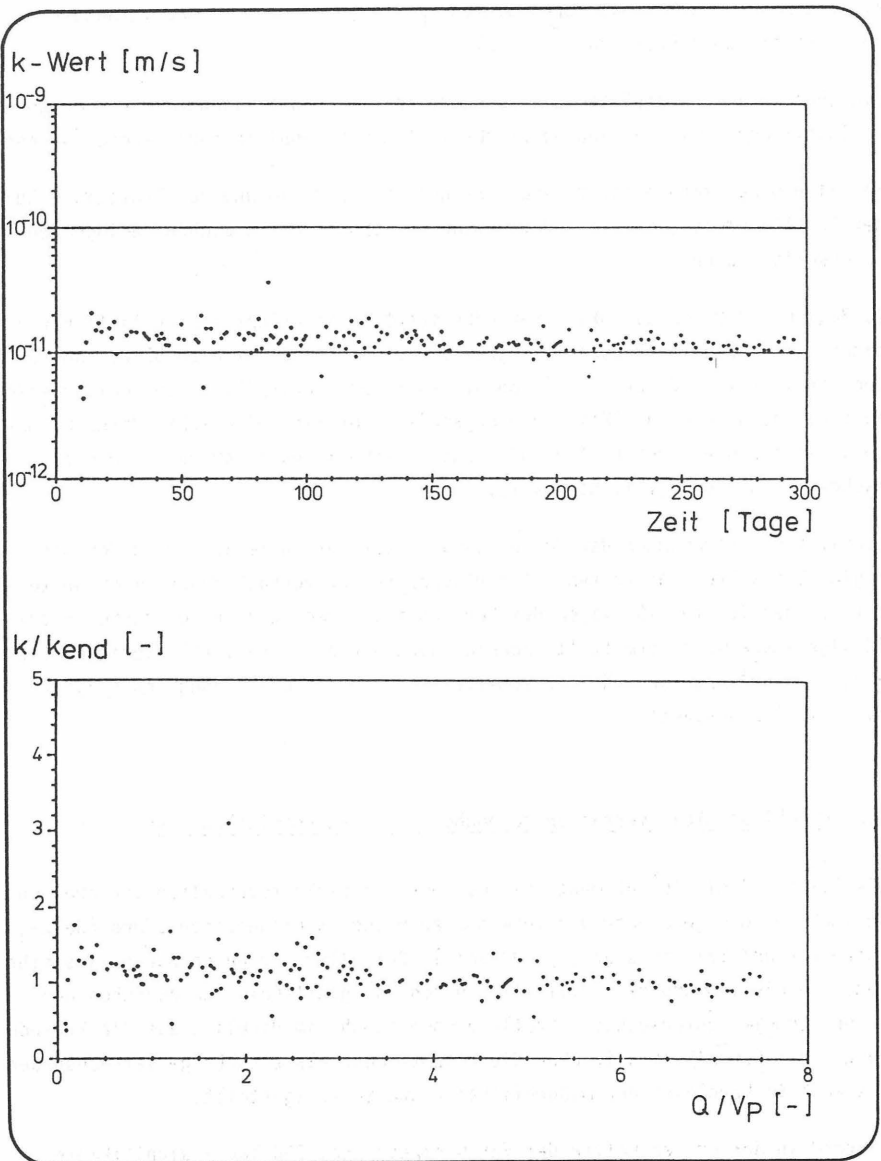


Bild 38: Wasserdurchlässigkeitsversuch am Ton III, Probe 2

Hierbei wurde für die Sickermenge Q [cm³] die insgesamt durchströmte Prüfflüssigkeitsmenge und für das Porenvolumen V_p [cm³] der beim Einbau vorhandene Porenanteil jeder Probe zugrunde gelegt.

Die oben zusammengestellten Diagramme können zur Beurteilung der Versuchsgenauigkeit und damit zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse herangezogen werden.

In allen Diagrammen besteht eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Parallelproben, die zu jedem Versuchszeitpunkt den gleichen Bedingungen unterworfen waren.

Zu Beginn der Durchlässigkeitsversuche führten offensichtlich Quelleffekte zu einer Verringerung der Durchlässigkeit. Das ist in den Bildern 35 bis 38 für den Ton II (Illit/Chlorit) und Ton III (Montmorillonit/Illit) am deutlichsten zu beobachten. Dies bestätigt die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen, die für diese beiden Tone die größten Anteile quellfähiger Tonminerale nachgewiesen haben (vgl. Kap. 4.1).

Signifikante Streuungen der Versuchsergebnisse wurden lediglich zu Versuchsbeginn beobachtet und traten mit fortschreitender Versuchsdauer immer seltener auf. In den letzten 100 Tagen des Versuchszeitraumes wurden konstante Durchlässigkeitsbeiwerte ermittelt. Abweichungen waren in jedem Fall geringer als $\pm 0,2 \cdot 10^{-11}$ m/s, was für die ermittelten Daten eine Streuung von $\pm 3,5$ % bis $\pm 18,5$ % ausmacht.

5.3 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer anorganischen Säure

Die Bilder 39 bis 45 dokumentieren das Durchlässigkeitsverhalten der drei untersuchten Tone gegenüber der verwendeten 5%igen anorganischen Säure (Salz-, Schwefel- und Salpetersäure, je 33 Vol%). Bei allen Prüfungen wurde eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte zwischen den beiden jeweils untersuchten Parallelproben sowohl im Hinblick auf die Veränderungen der Durchlässigkeit über die gesamte mehr als einjährige Versuchsdauer als auch im Vergleich der maßgeblichen Endwerte festgestellt.

Während in der ersten Hälfte der Versuchszeit (ca. 200 Tage) signifikante Schwankungen im Durchlässigkeitsverhalten erkennbar sind, weisen alle Proben mit zunehmender Versuchsdauer ein stabiles Durchlässigkeitsverhalten auf. Diese frühen Schwankungen sowohl zur dichten als auch zur undichten Seite können als Indiz für die starken chemischen Wechselwirkungen zwischen der aggressiven Prüfflüssigkeit und den mineralischen Feststoffen gewertet werden.

	Probe	Ton I	Ton II	Ton III
k_{anf} [m/s]	1	$0,99 \cdot 10^{-11}$	$9,39 \cdot 10^{-11}$	$3,82 \cdot 10^{-11}$
	2	$1,03 \cdot 10^{-11}$	$14,73 \cdot 10^{-11}$	$1,98 \cdot 10^{-11}$
k_{end} [m/s]	1	$5,10 \cdot 10^{-11}$	$29,30 \cdot 10^{-11}$	$23,90 \cdot 10^{-11}$
	2	$3,83 \cdot 10^{-11}$	$39,00 \cdot 10^{-11}$	$18,20 \cdot 10^{-11}$
k_{end} / k_{anf}	1	5,26	3,13	6,25
	2	3,70	2,63	9,09
k_{end} / k_{Wasser}	1	4,72	5,10	16,95
	2	3,45	7,29	15,56

Bild 39: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer 5%igen anorganischen Säure

In den normierten Diagrammen $k/k_{end} = f(Q/V_p)$ zeigt sich deutlich, daß vor dem Erreichen der Stabilitätsphase - in den Diagrammen durch eine konstante Punktverteilung bei $k/k_{end} = 1,0$ deutlich - ein Mehrfaches des Porenvolumens der durchströmten Probe gegen Prüfflüssigkeit ausgetauscht werden muß.

Dies zeigt, daß der Austausch der natürlichen Porenflüssigkeit gegen die zu prüfende wäßrige Chemikalienlösung ein Vorgang langsamer kontinuierlicher Aufkonzentration ist und kein Wechsel zweier räumlich getrennter, nicht mischbarer Phasen, bei denen die eine die andere verdrängt.

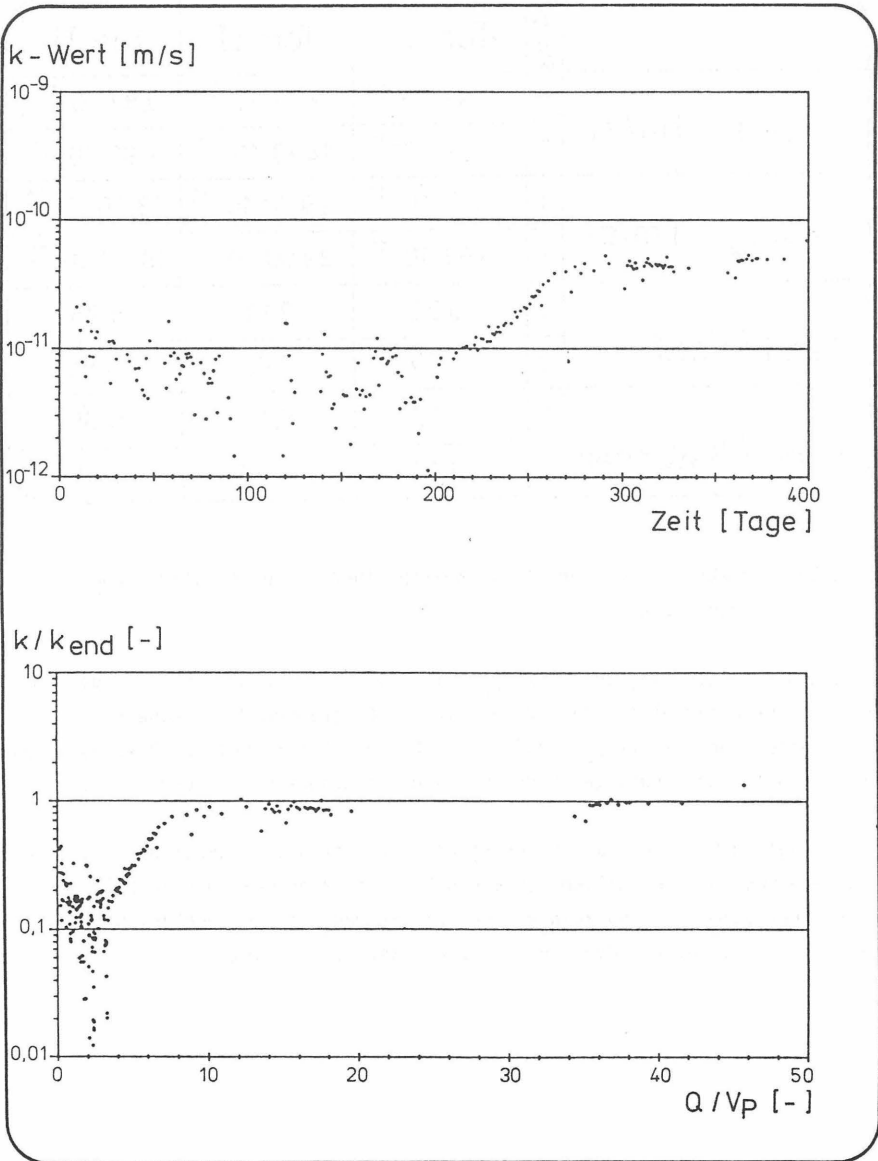


Bild 40: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton I,
Probe 1

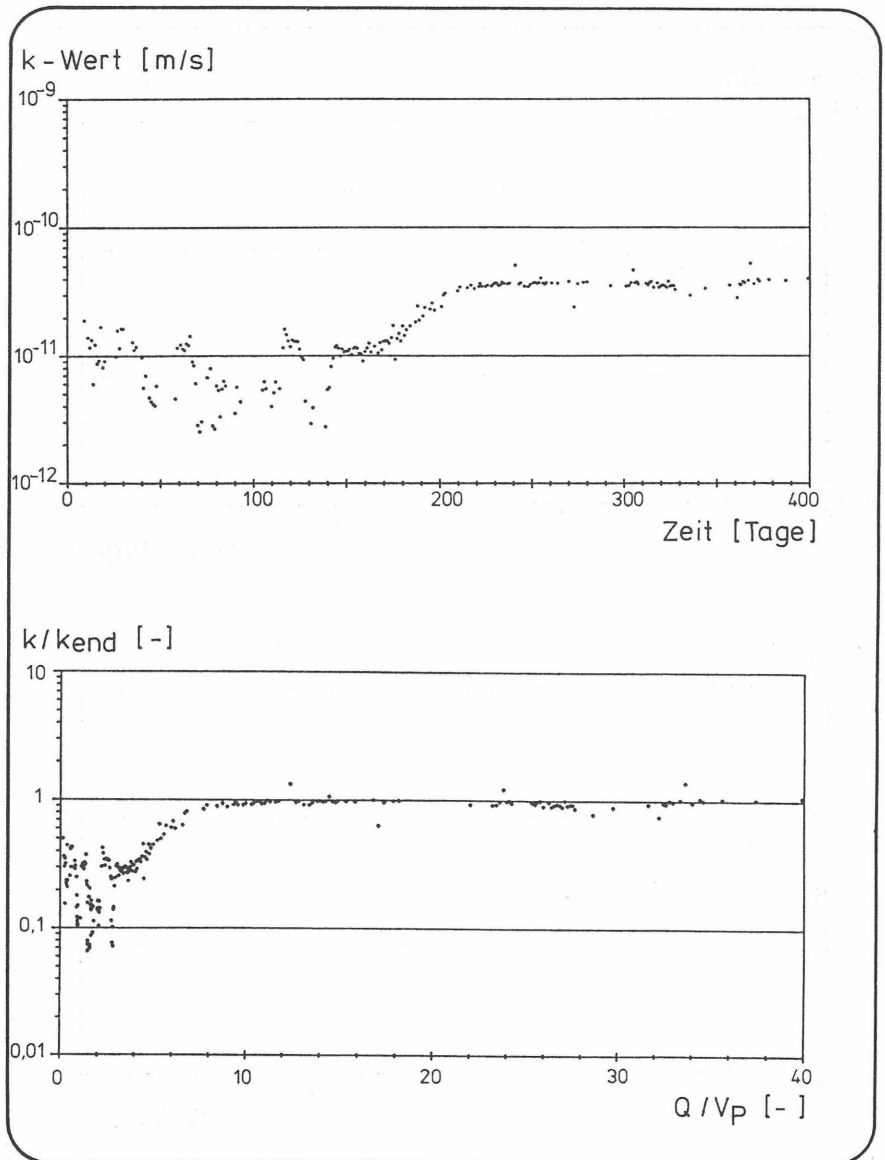


Bild 41: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton I, Probe 2

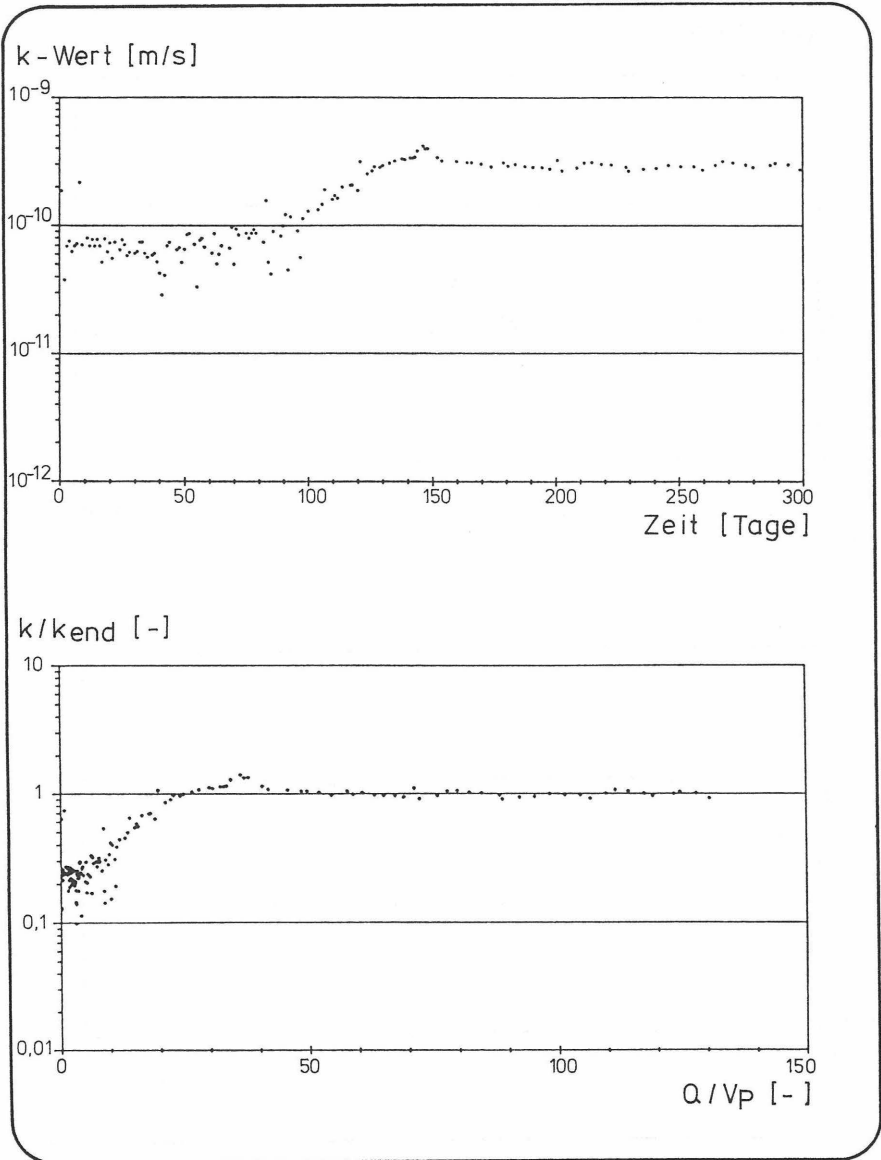


Bild 42: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton II, Probe 1

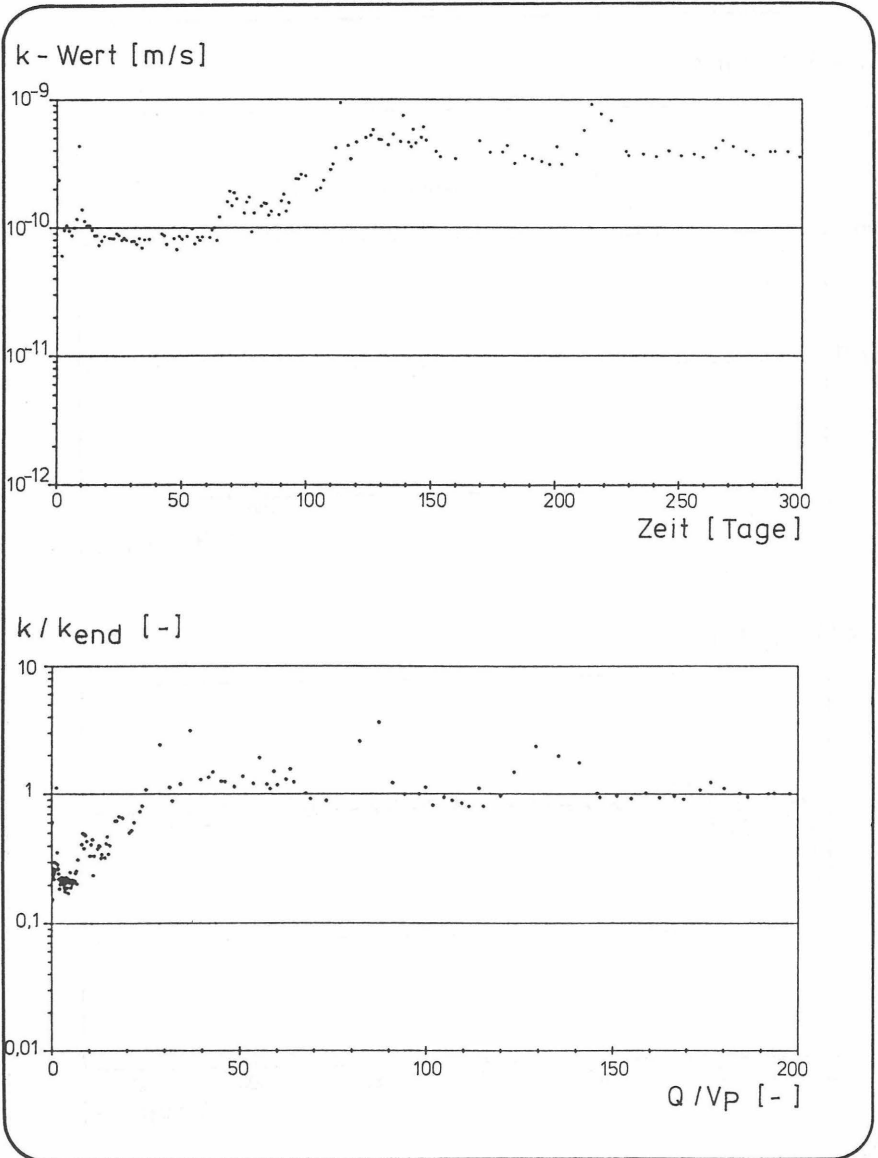


Bild 43: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton II, Probe 2

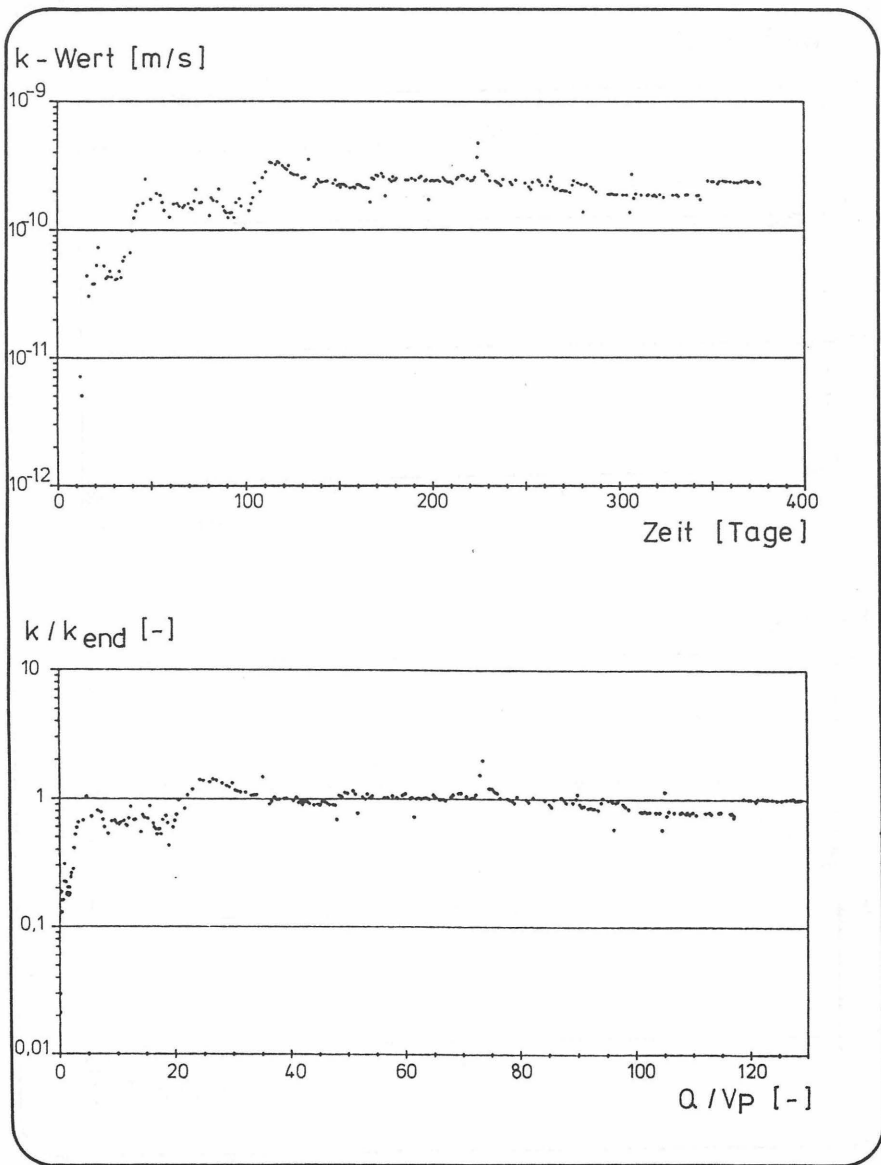


Bild 44: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton III,
Probe 1

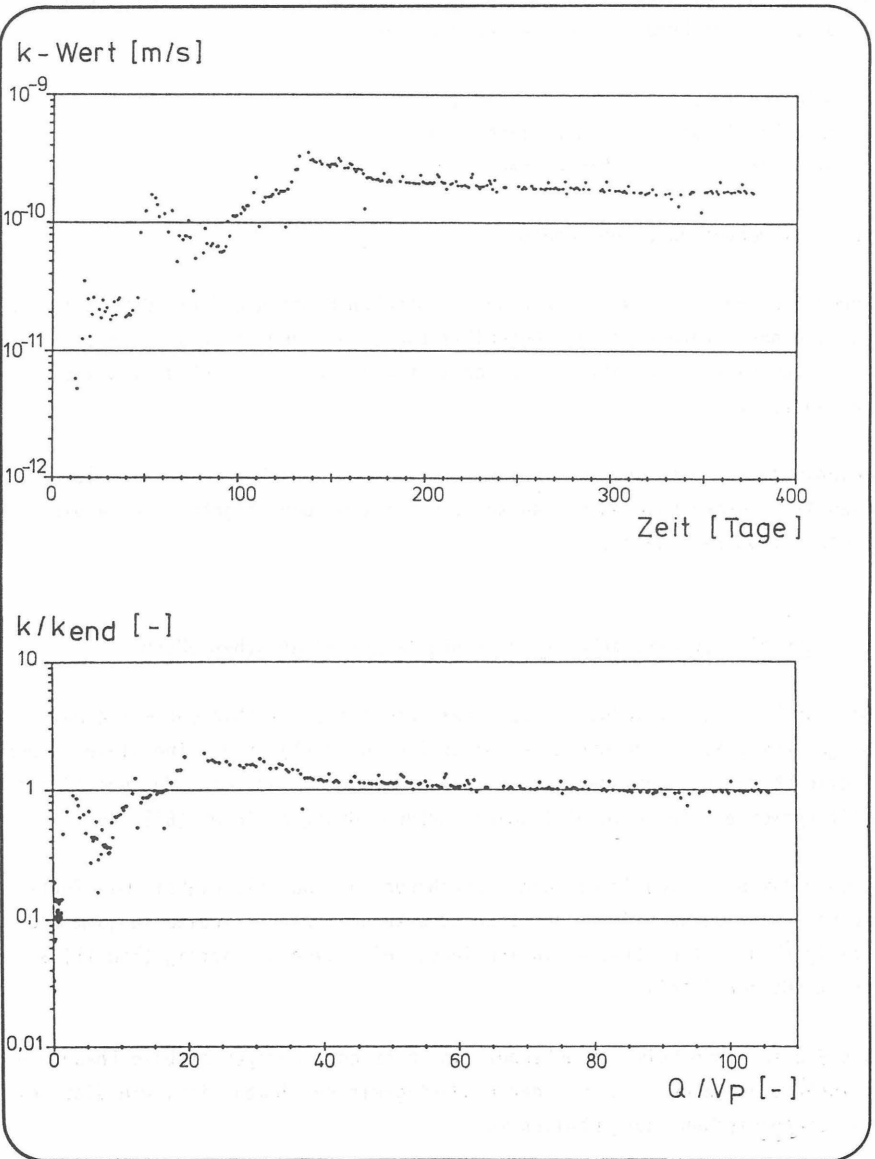


Bild 45: Durchlässigkeitsversuch mit einer anorganischen Säure am Ton III, Probe 2

In der abschließenden Stabilitätsphase streuen die k-Werte um weniger als $\pm 10 \%$. Bis zum Erreichen dieser Endphase ist

- o beim Ton I ein 10 bis 12-facher,
- o beim Ton II ein 20 bis 25-facher und
- o beim Ton III ein 35 bis 40-facher

Porenvolumenaustausch notwendig.

Durch die chemischen Wechselwirkungen zwischen Probe und Prüfliquidität kommt es zu einer Vergrößerung der Durchlässigkeit des Tonmaterials innerhalb eines Jahres um nahezu den Faktor 10 bevor sich ein stabiles Durchlässigkeitsverhalten zeigt.

Gegenüber den Durchlässigkeitsbeiwerten, die am gleichen Material unter gleichen Versuchsbedingungen mit Wasser ermittelt wurden, ergeben sich 4 bis 17-fach größere k-Werte.

5.4 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer organischen Säure

Das Durchlässigkeitsverhalten der drei Tone bei Beaufschlagung mit einem 5%igem Essigsäure/Propionsäure-Gemisch (je 50 Vol-%) zeigt eine klare tendenzielle Übereinstimmung der Parallelproben sowie zu Versuchsende Durchlässigkeitsbeiwerte, die in vergleichbaren Größenordnungen liegen (Bild 46).

Ebenso ist bei allen Proben die Vergrößerung der Durchlässigkeit mit fortschreitender Versuchsdauer deutlich zu erkennen, die teilweise langsam und stetig (Ton I, Ton III), teilweise jedoch plötzlich und heftig (Ton II) auftritt (Bilder 47 bis 52).

Die Proben haben beim Versuchsende eine mehr oder weniger stabile Phase erreicht, die jedoch nicht mit der Eindeutigkeit bestimmbar ist, wie dies bei der anorganischen Säure möglich war.

Da die Streuungen der ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte lange Zeit ein Vielfaches der Meßgenauigkeit ausmachen, muß aus den Diagrammen auf starke, langandauernde Wechselwirkungen zwischen Gestein und Prüfliquidität geschlossen werden.

	Probe	Ton I	Ton II	Ton III
k_{anf} [m/s]	1	$3,56 \cdot 10^{-11}$	$10,90 \cdot 10^{-11}$	$2,86 \cdot 10^{-11}$
	2	$16,33 \cdot 10^{-11}$	$12,50 \cdot 10^{-11}$	$1,89 \cdot 10^{-11}$
k_{end} [m/s]	1	$37,70 \cdot 10^{-11}$	$86,00 \cdot 10^{-11}$	$8,63 \cdot 10^{-11}$
	2	$47,70 \cdot 10^{-11}$	$59,20 \cdot 10^{-11}$	$20,00 \cdot 10^{-11}$
k_{end} / k_{anf}	1	11,11	7,69	3,03
	2	2,94	4,76	11,11
k_{end} / k_{Wasser}	1	34,91	14,98	6,12
	2	42,97	11,13	17,09

Bild 46: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer 5%igen organischen Säure

Die normierten Diagramme weisen deutlich erheblich länger andauernde chemische Wechselwirkungen aus, die in den starken Streuungen der k-Werte bis zu einem

- o etwa 300-fachen durchströmten Porenvolumen beim Ton I
- o etwa 280 bis 340-fachen durchströmten Porenvolumen beim Ton II und
- o einem etwa 110-fachen durchströmten Porenvolumen beim Ton III

zu beobachten sind.

Die Zunahme der Durchlässigkeit während des Versuchs beträgt bei der organischen Säure maximal das 11-fache der Anfangsdurchlässigkeit.

Gegenüber der Prüfung mit Wasser sind hier bis zu 43-mal so große k-Werte zu verzeichnen.

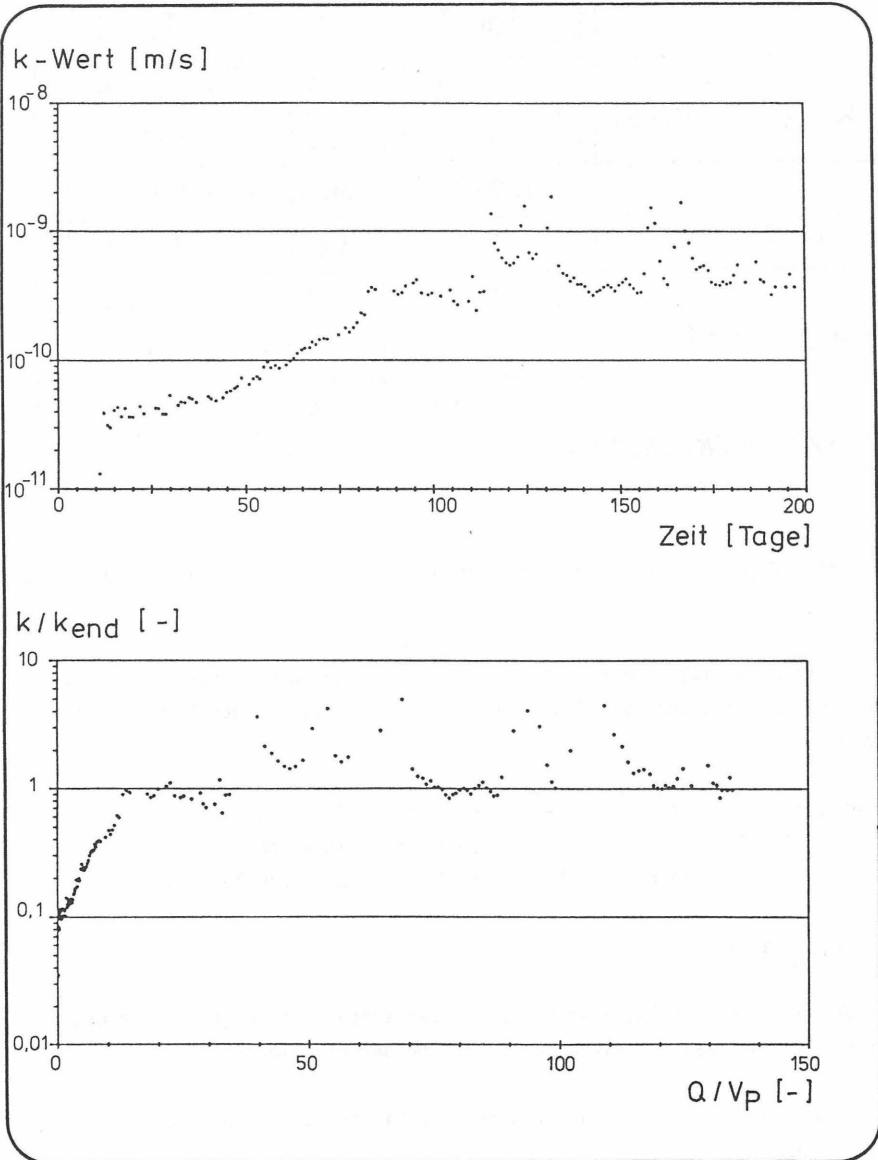


Bild 47: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure am Ton I,
Probe 1

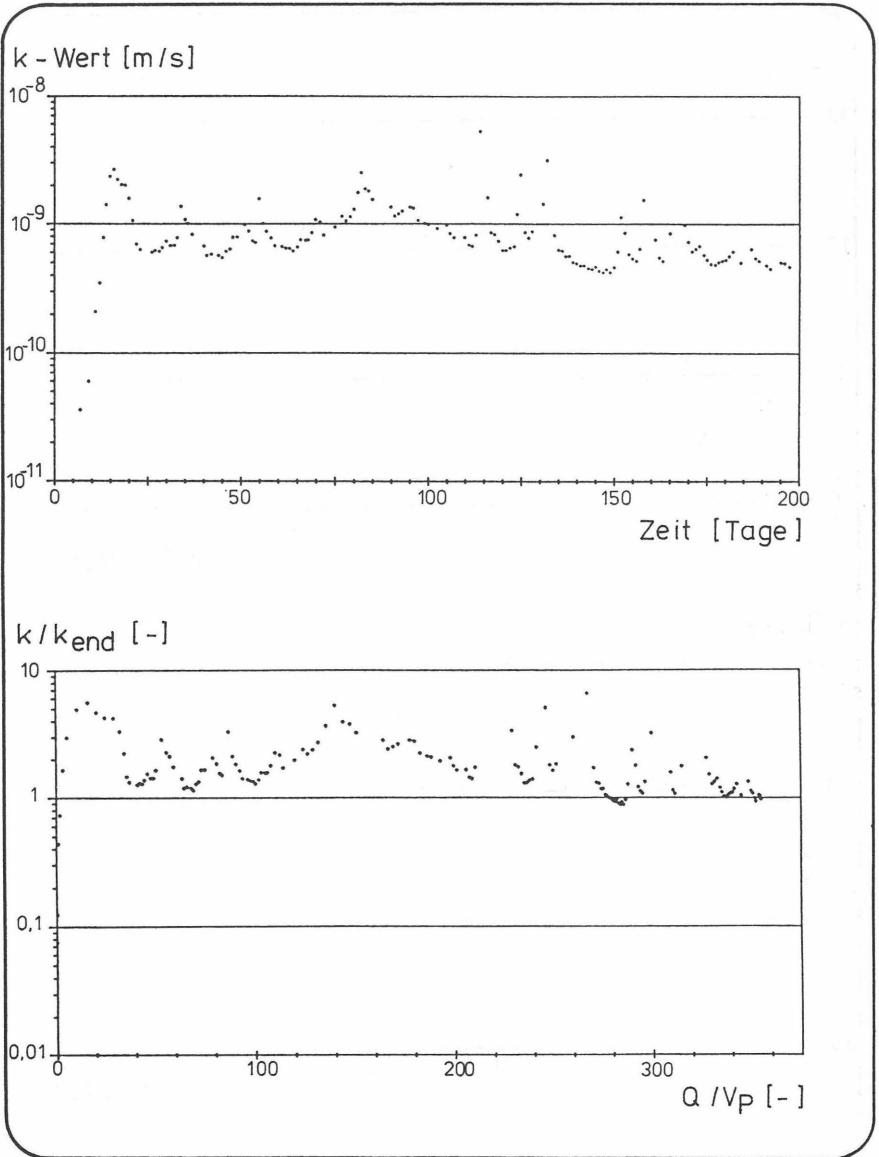


Bild 48: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure am Ton I,
Probe 2

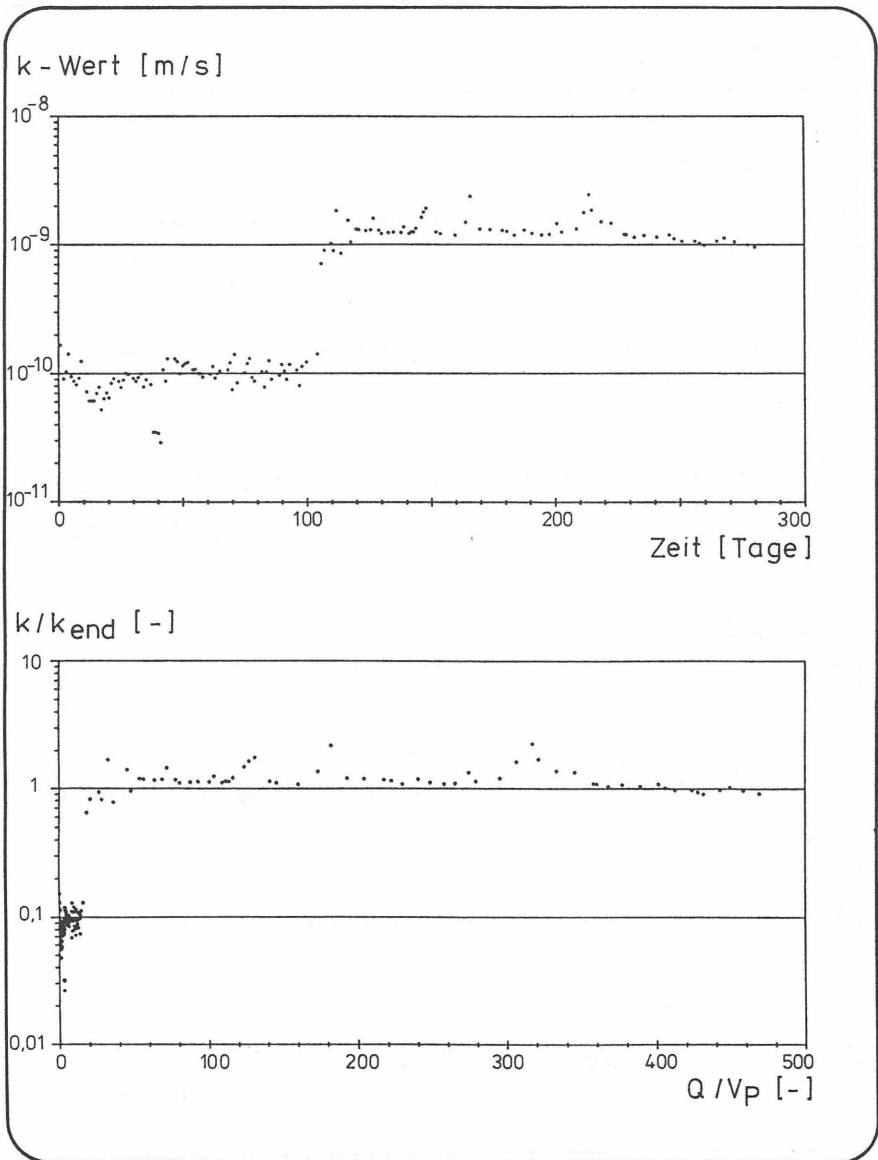


Bild 49: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure am Ton II,
Probe 1

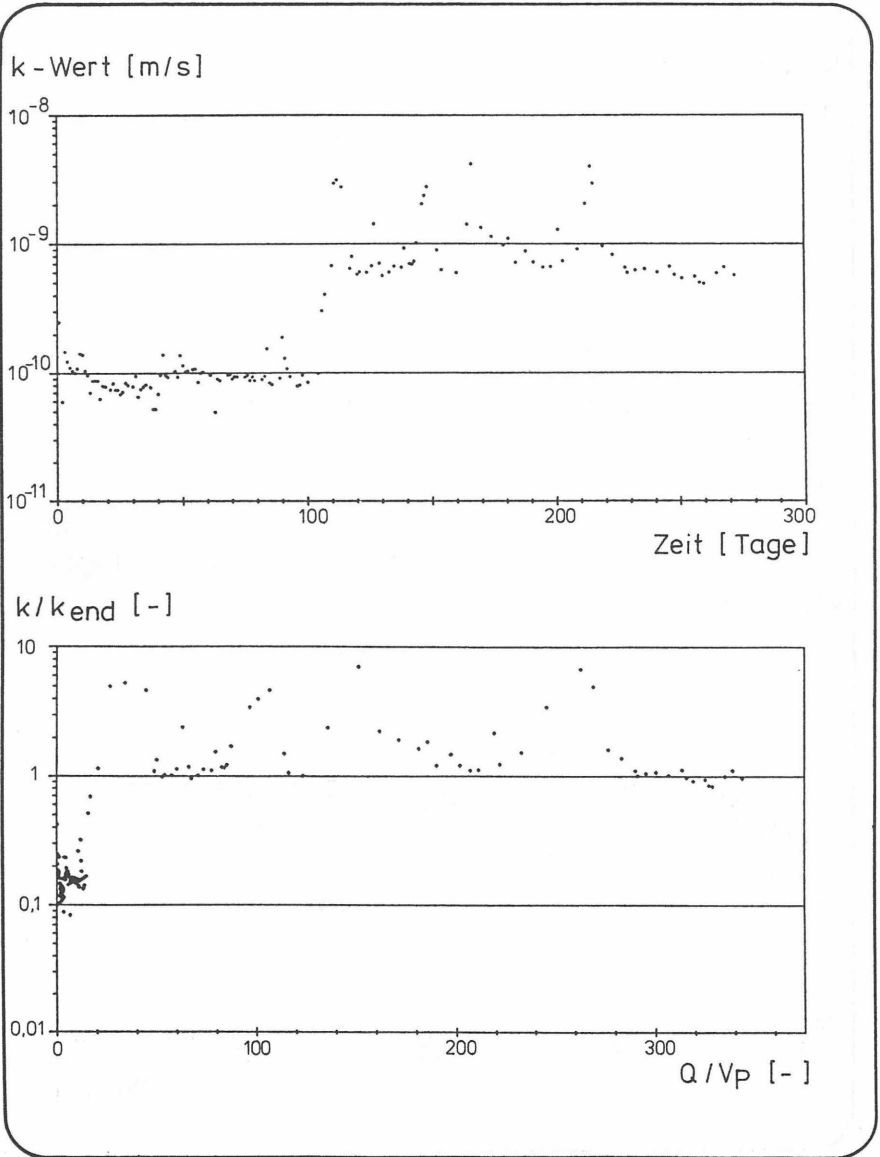


Bild 50: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure am Ton II,
Probe 2

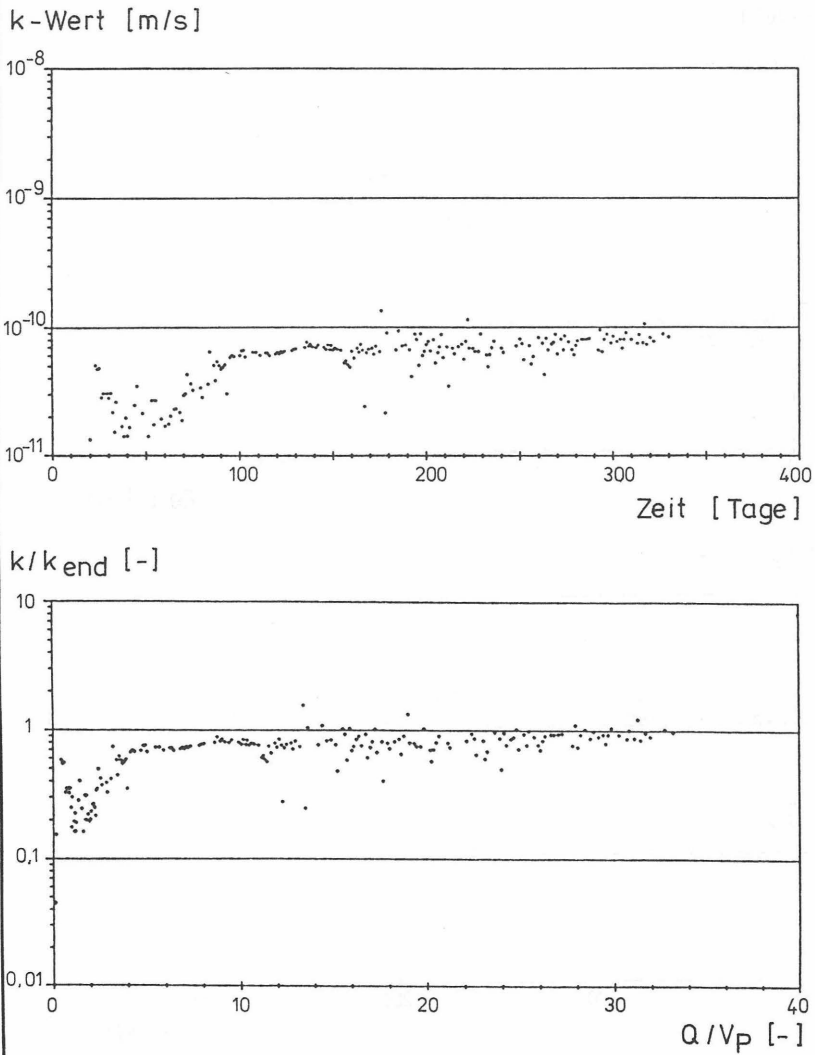


Bild 51: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure am Ton III,
Probe 1

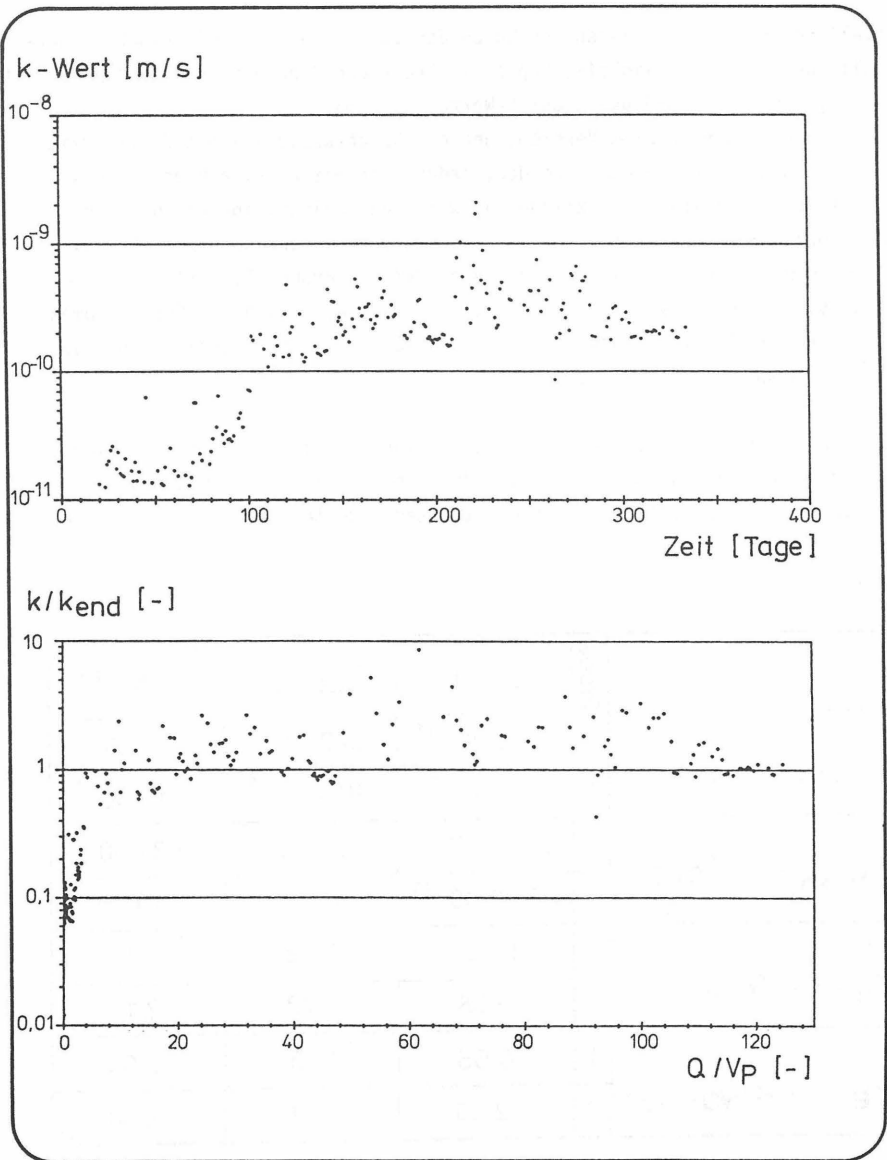


Bild 52: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen Säure am Ton III, Probe 2

5.5 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer Schwermetalllösung

Auffallend an den Ergebnissen der Durchlässigkeitsprüfungen mit einer Schwermetalllösung (je 1 g/l Nickel-, Kupfer-, Chrom- und Zinkchlorid) ist die verhältnismäßig hohe Gleichmäßigkeit der k-Werte (Bild 53).

Es muß zwar auch hier eine Vergrößerung der Durchlässigkeit mit fortschreiten der Versuchsdauer verzeichnet werden, jedoch handelt es sich hierbei um Wechselwirkungen, die keine plötzlichen Auswirkungen zeigen, sondern um eine langsame, kontinuierliche Steigerung. Vergleicht man die durchströmten Flüssigkeitsmengen miteinander, ist zu erkennen, daß die Proben Ton I/1 bzw. 2 bei Versuchsende erst einen 22-fachen bzw. 15-fachen Austausch des Porenvolumens und die Proben Ton III/1 bzw. 2 erst einen 13-fachen bzw. 12-fachen Austausch erreicht haben (Bilder 54-59).

Die Endwerte der Durchlässigkeitsprüfungen können somit für Ton I und Ton III nur unter Vorbehalt angegeben werden, da eine stabile Phase im gemessenen Durchlässigkeitsverhalten aus den ermittelten k-Werten allein nicht sicher nachweisbar ist.

	Probe	Ton I	Ton II	Ton III
k_{anf} [m/s]	1	$0,99 \cdot 10^{-11}$	$13,2 \cdot 10^{-11}$	$1,18 \cdot 10^{-11}$
	2	$1,03 \cdot 10^{-11}$	$10,4 \cdot 10^{-11}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$
k_{end} [m/s]	1	$0,71 \cdot 10^{-11}$	$12,3 \cdot 10^{-11}$	$2,87 \cdot 10^{-11}$
	2	$2,48 \cdot 10^{-11}$	$49,2 \cdot 10^{-11}$	$2,43 \cdot 10^{-11}$
k_{end} / k_{anf}	1	0,72	0,93	2,44
	2	2,38	4,73	2,13
k_{end} / k_{Wasser}	1	0,65	2,16	2,04
	2	2,23	9,11	2,08

Bild 53: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer Schwermetalllösung

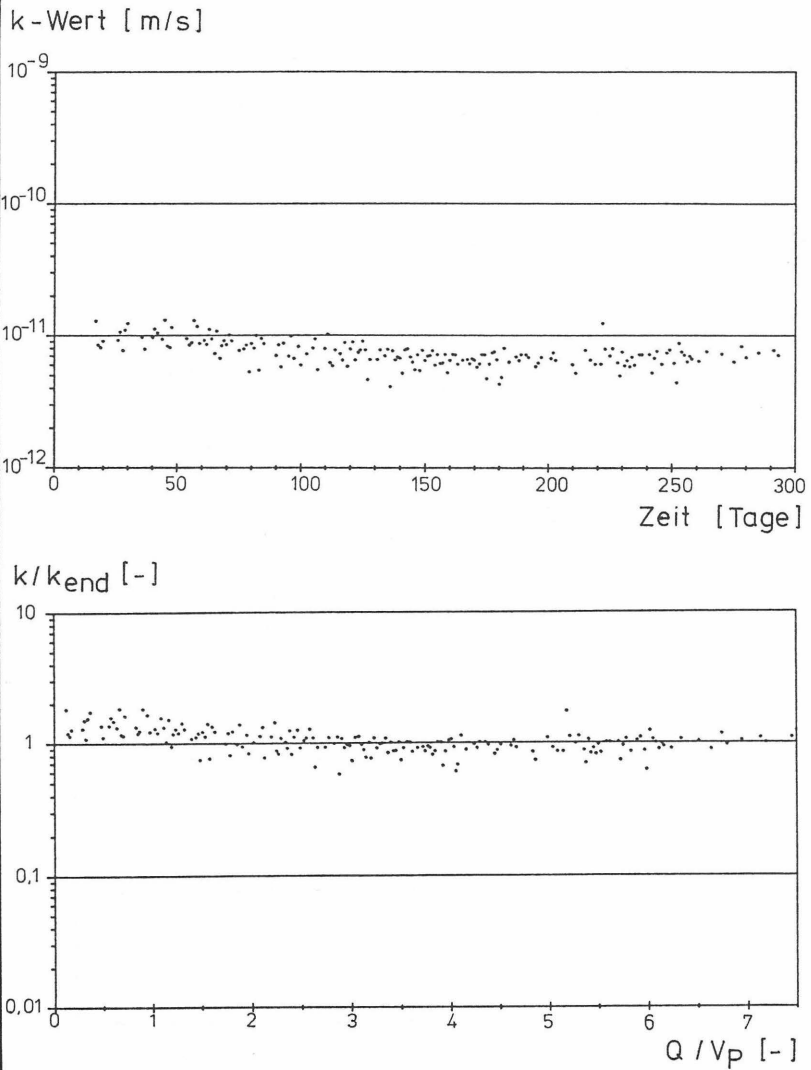


Bild 54: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton I, Probe 1

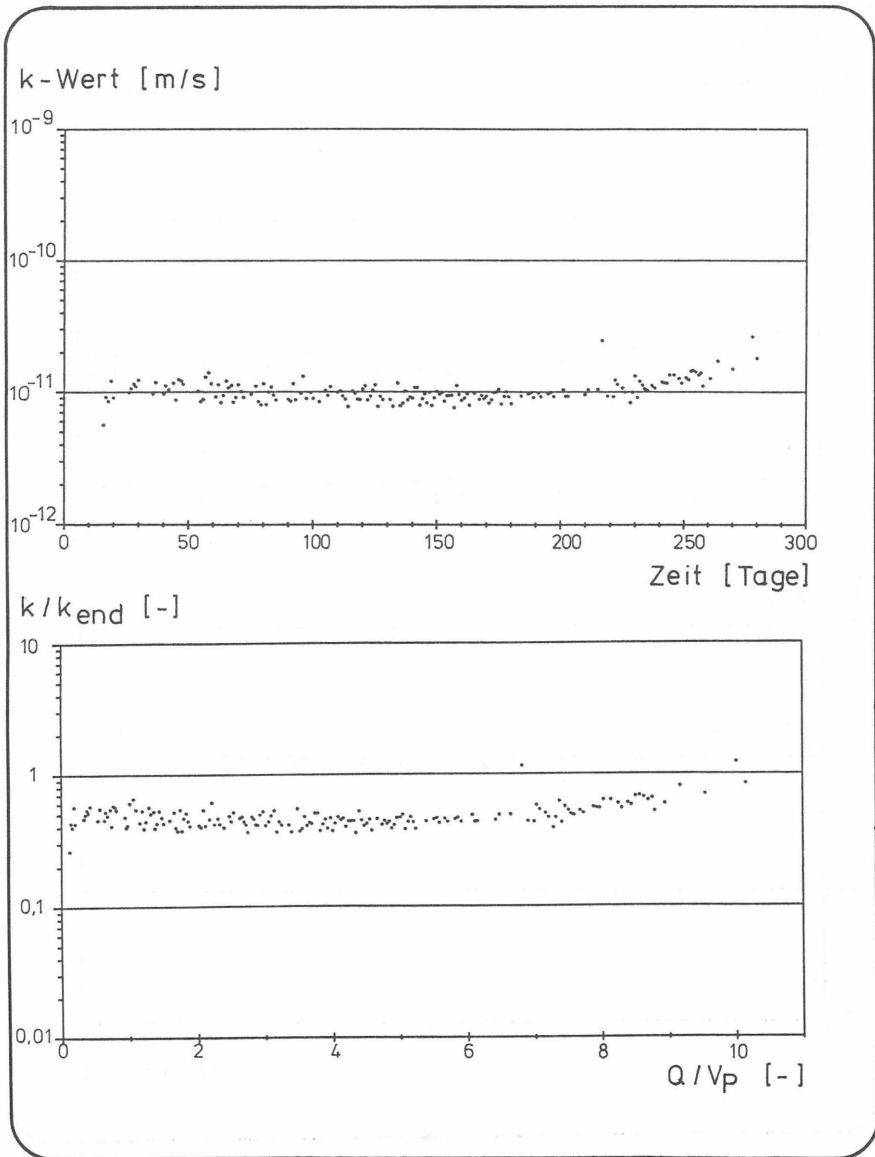


Bild 55: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton I, Probe 2

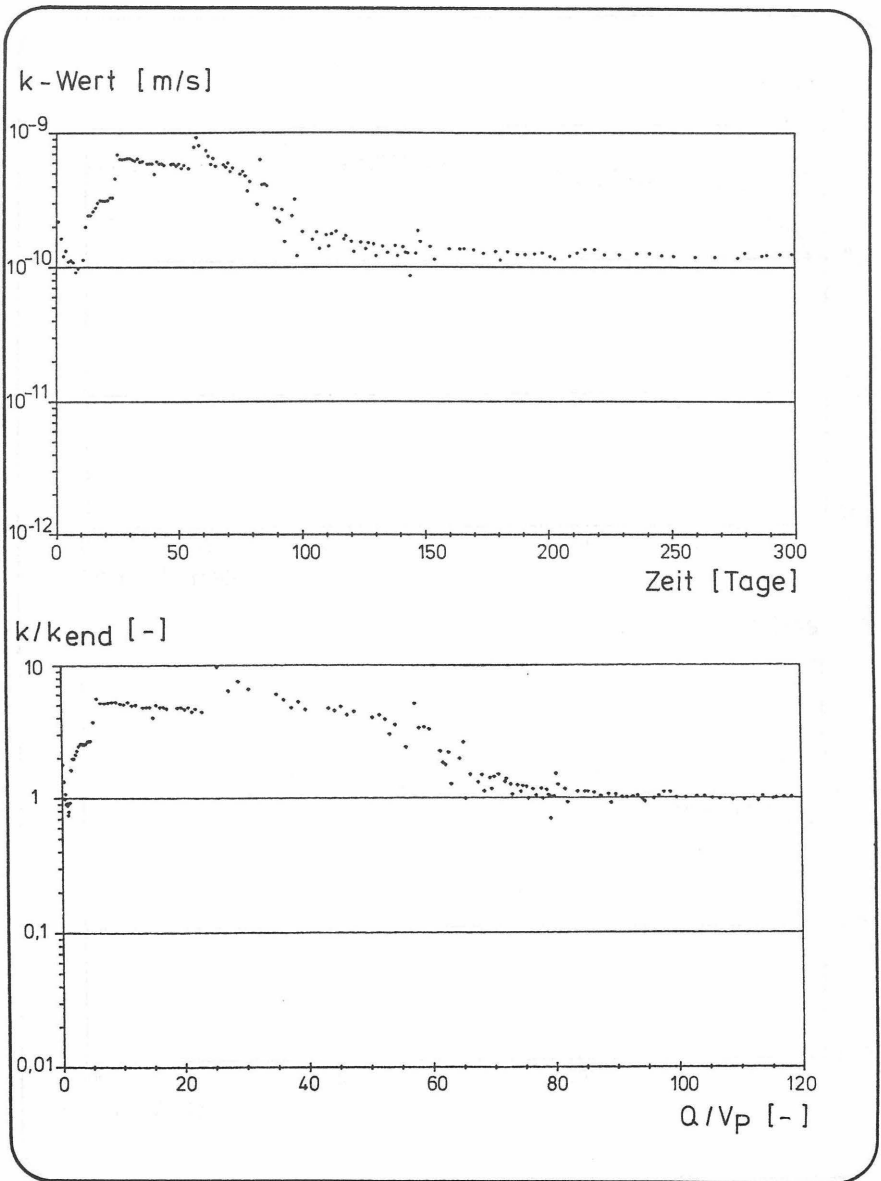


Bild 56: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton II, Probe 1

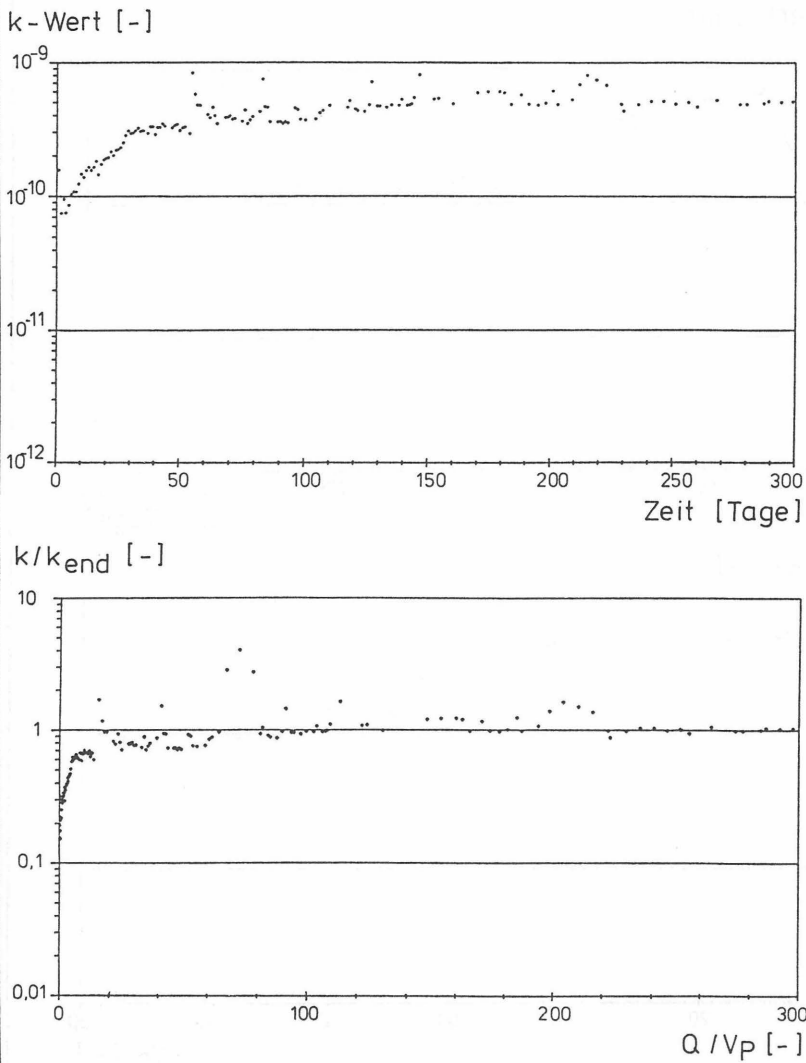


Bild 57: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton II, Probe 2

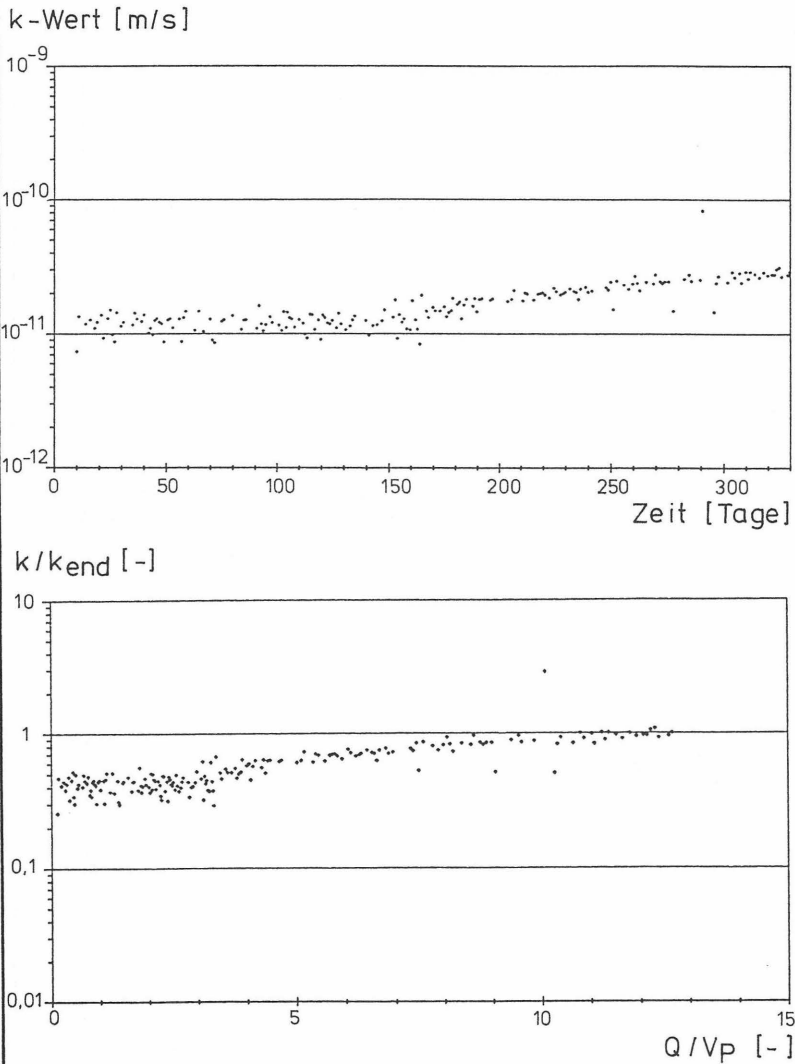


Bild 58: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton III,
Probe 1

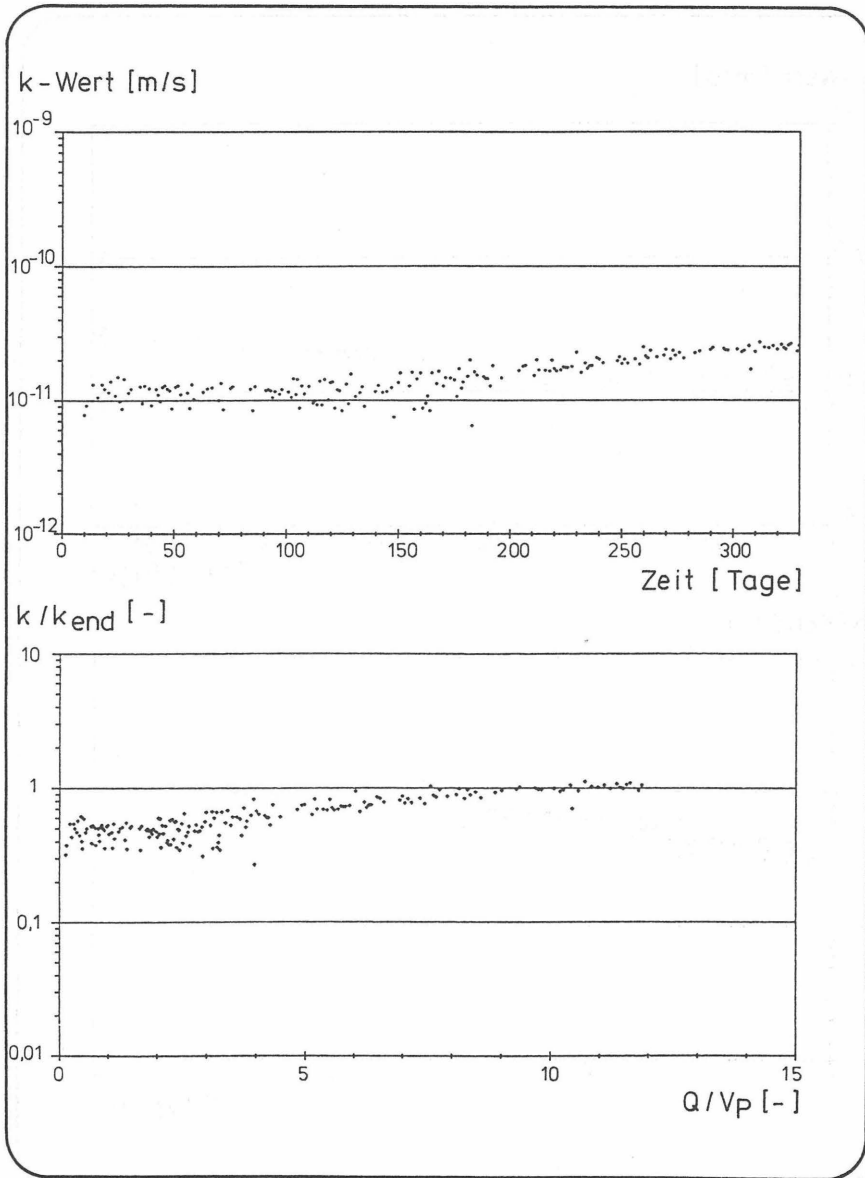


Bild 59: Durchlässigkeitsversuch mit einer Schwermetalllösung am Ton III, Probe 2

5.6 Durchlässigkeitsverhalten gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung

Das organische, synthetische Sickerwasser führt beim Ton II zu befriedigend übereinstimmenden Ergebnissen beider Parallelproben (Bild 60).

Der Ton I weist zum einen ein signifikant unterschiedliches Durchlässigkeitsverhalten beider Parallelproben auf - starke, plötzliche Durchlässigkeitserhöhungen der Probe 1 zu Versuchsbeginn gegenüber langsamer, steigender Erhöhung bei Probe 2 - zum anderen sind auch nach 530 Tagen bzw. 40-fachem Porenvolumenaustausch (Probe 2) noch streuende k-Werte zu verzeichnen (Bilder 61 und 62).

Ton II erreicht dagegen nach 170tägiger Versuchsdauer und einem ca. 70 bis 140fachen Austausch des Porenvolumens durch die verwendete Prüfflüssigkeit die stabile Endphase mit konstanten Durchlässigkeitsbeiwerten (Bilder 63 und 64).

Der Ton III zeigt zwar ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung beider Parallelproben, jedoch konnte das Porenvolumen in der zur Verfügung stehenden Zeit aufgrund der großen Dichtigkeit des Materials nur maximal 15 mal ausgetauscht werden. Zu diesem Zeitpunkt wurden jedoch nur gering streuende k-Werte ermittelt (Bilder 65 und 66).

	Probe	Ton I	Ton II	Ton III
k_{anf} [m/s]	1	$2,24 \cdot 10^{-11}$	$9,54 \cdot 10^{-11}$	$1,34 \cdot 10^{-11}$
	2	$1,37 \cdot 10^{-11}$	$24,40 \cdot 10^{-11}$	$1,03 \cdot 10^{-11}$
k_{end} [m/s]	1	$9,15 \cdot 10^{-11}$	$33,90 \cdot 10^{-11}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$
	2	$11,50 \cdot 10^{-11}$	$42,80 \cdot 10^{-11}$	$1,28 \cdot 10^{-11}$
$k_{\text{end}} / k_{\text{anf}}$	1	4,17	3,57	1,89
	2	8,33	1,75	1,25
$k_{\text{end}} / k_{\text{Wasser}}$	1	8,47	5,91	1,78
	2	10,36	8,00	1,09

Bild 60: Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung

Für die organische synthetische Sickerwasserlösung muß i. a. mit einer 6- bis 10-fach erhöhten Durchlässigkeit im Vergleich zum Wasserdurchlässigkeitsversuch gerechnet werden.

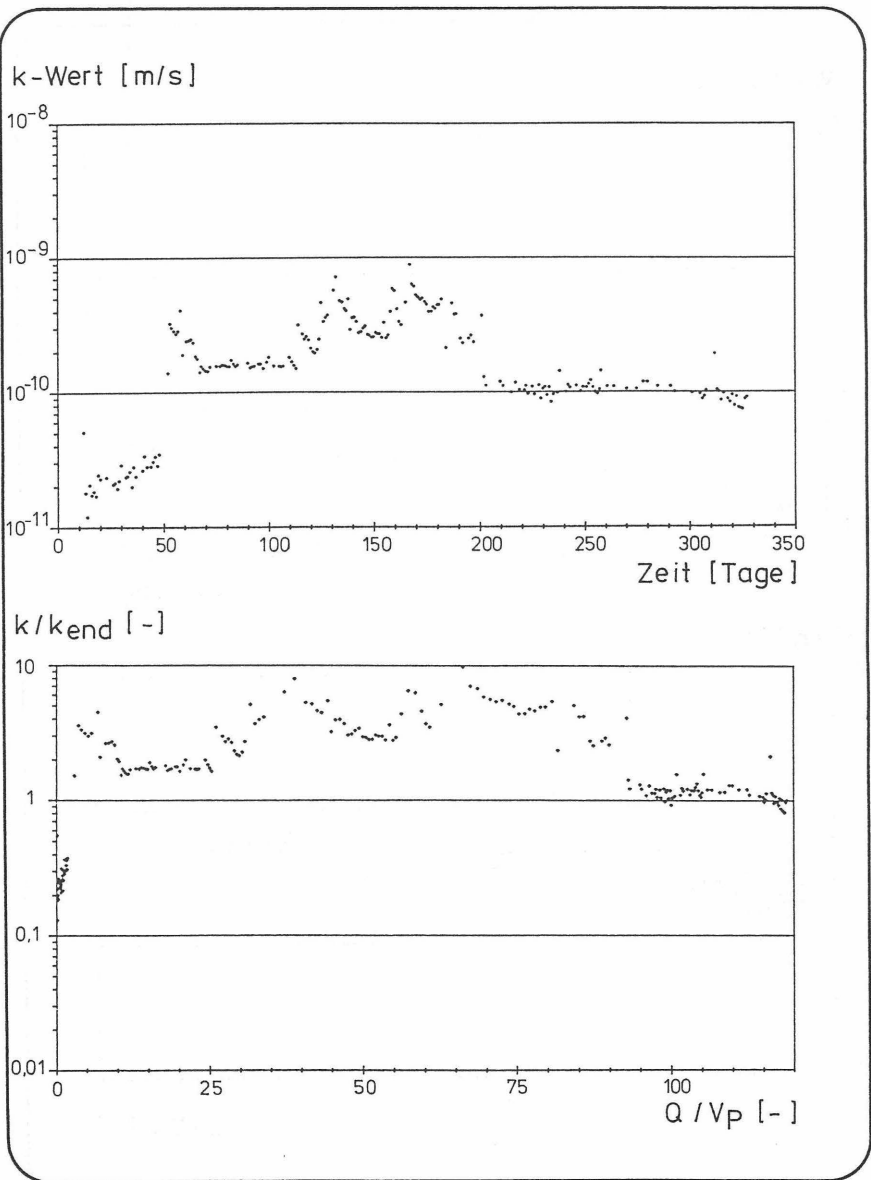


Bild 61: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton I, Probe 1

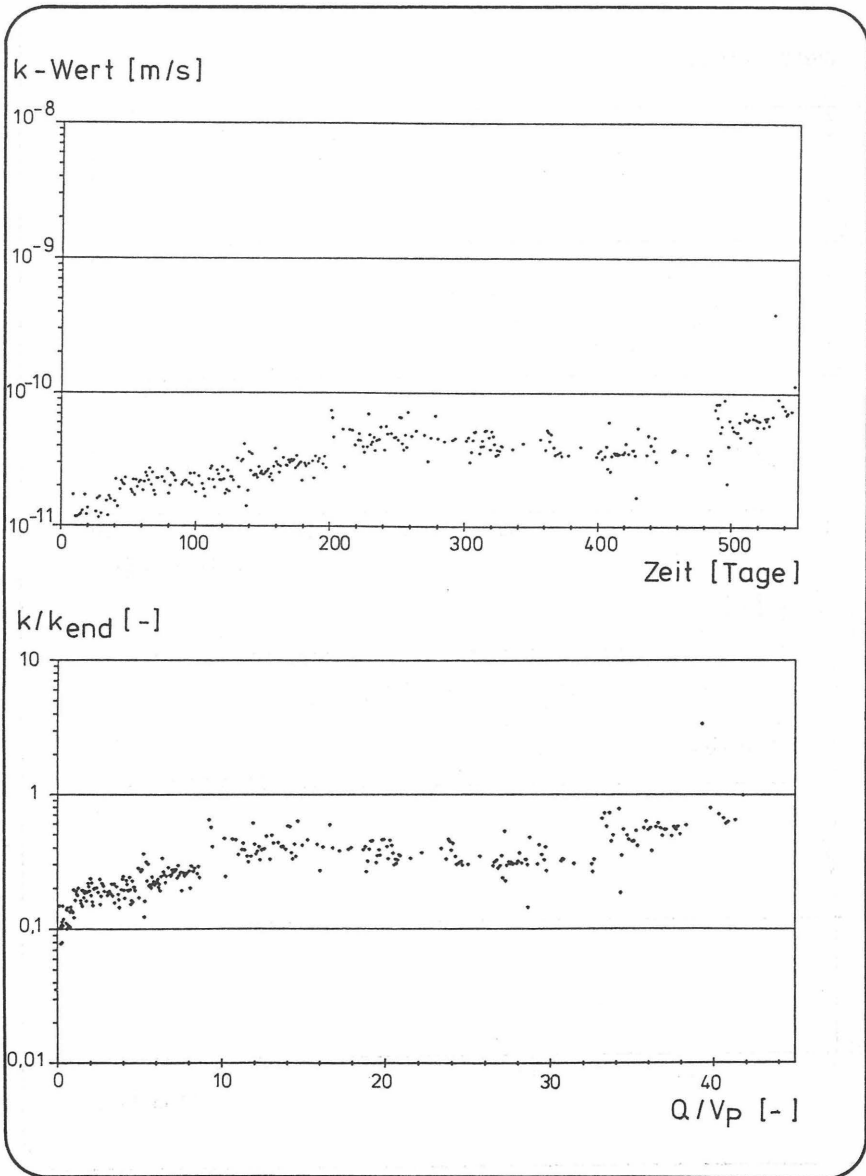


Bild 62: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton I, Probe 2

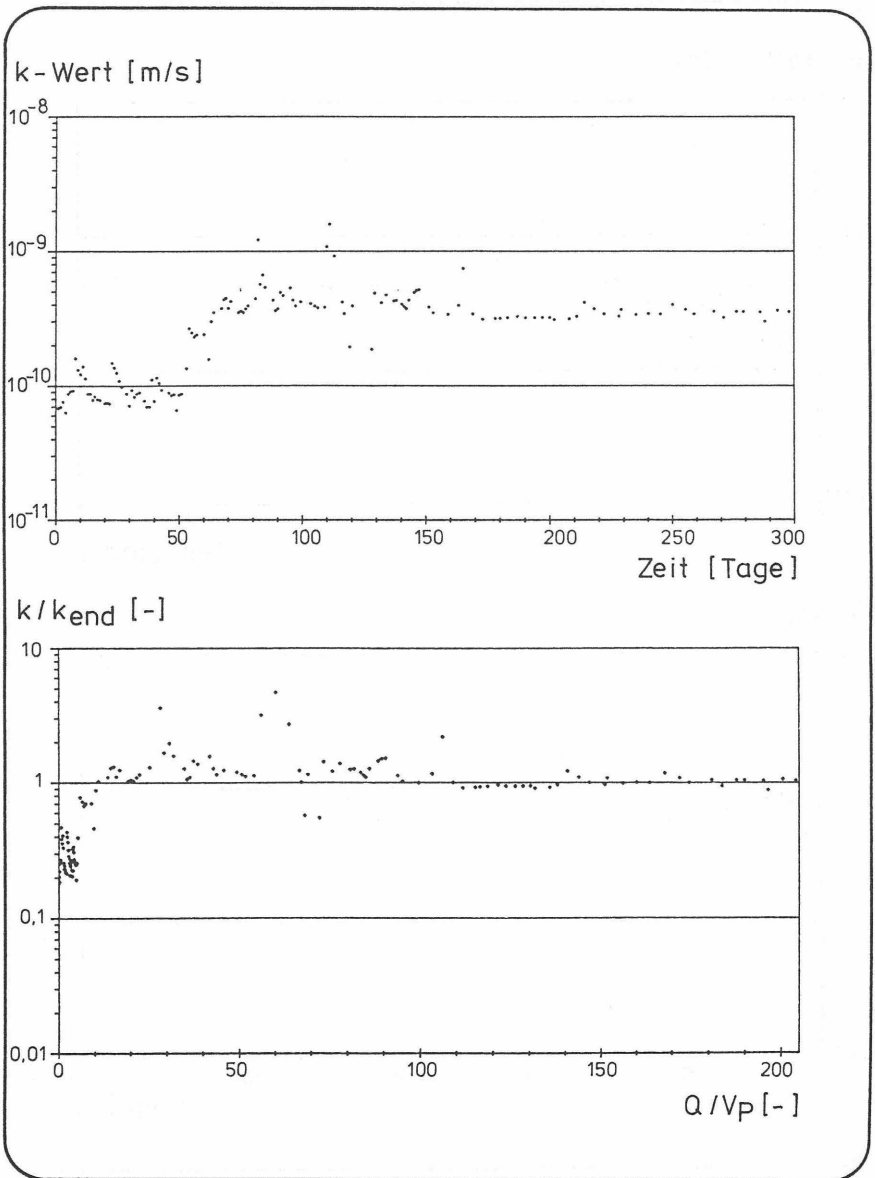


Bild 63: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton II, Probe 1

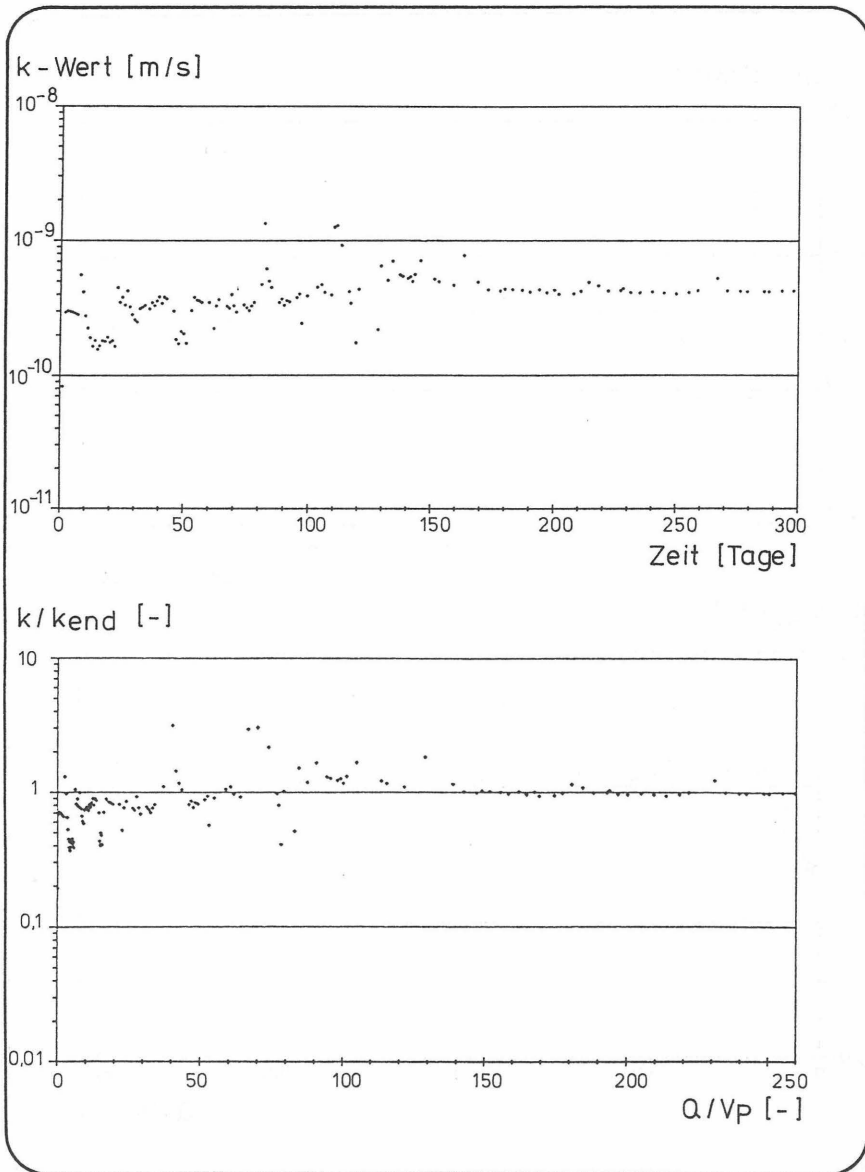


Bild 64: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton II, Probe 2

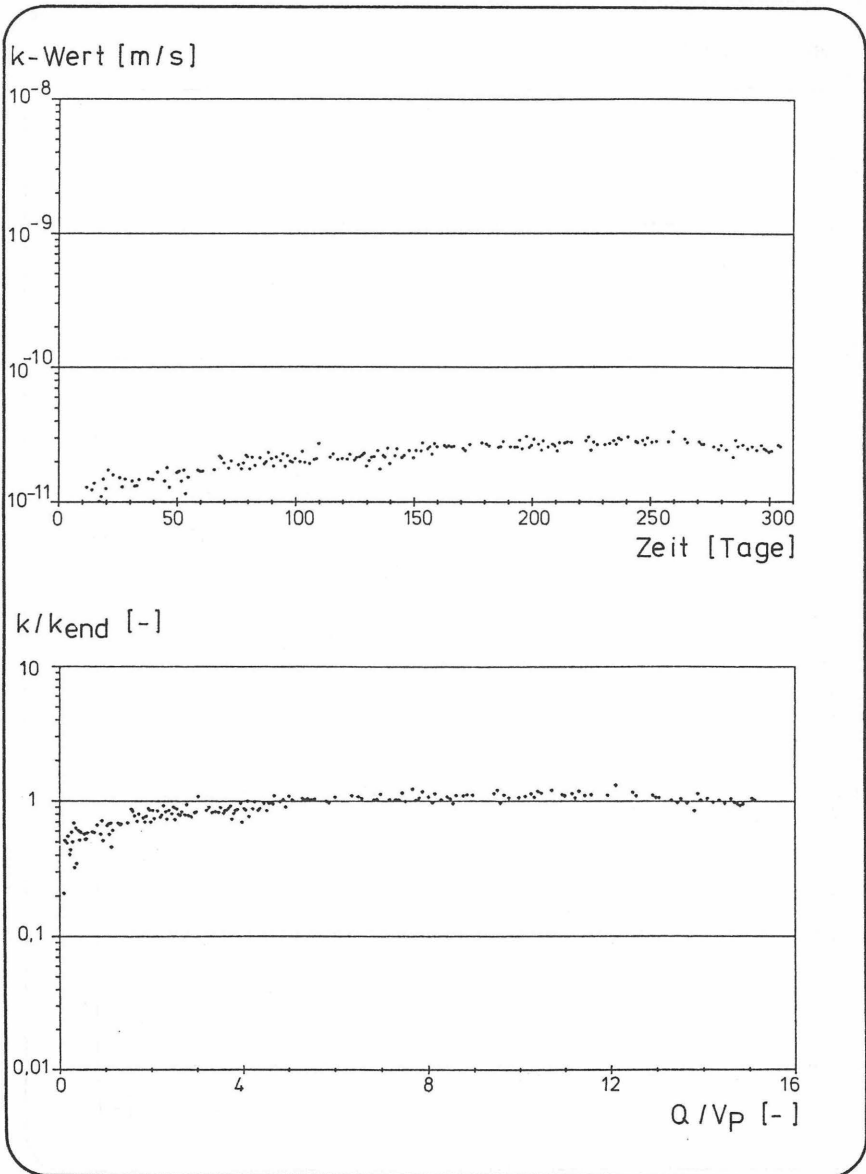


Bild 65: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton III, Probe 1

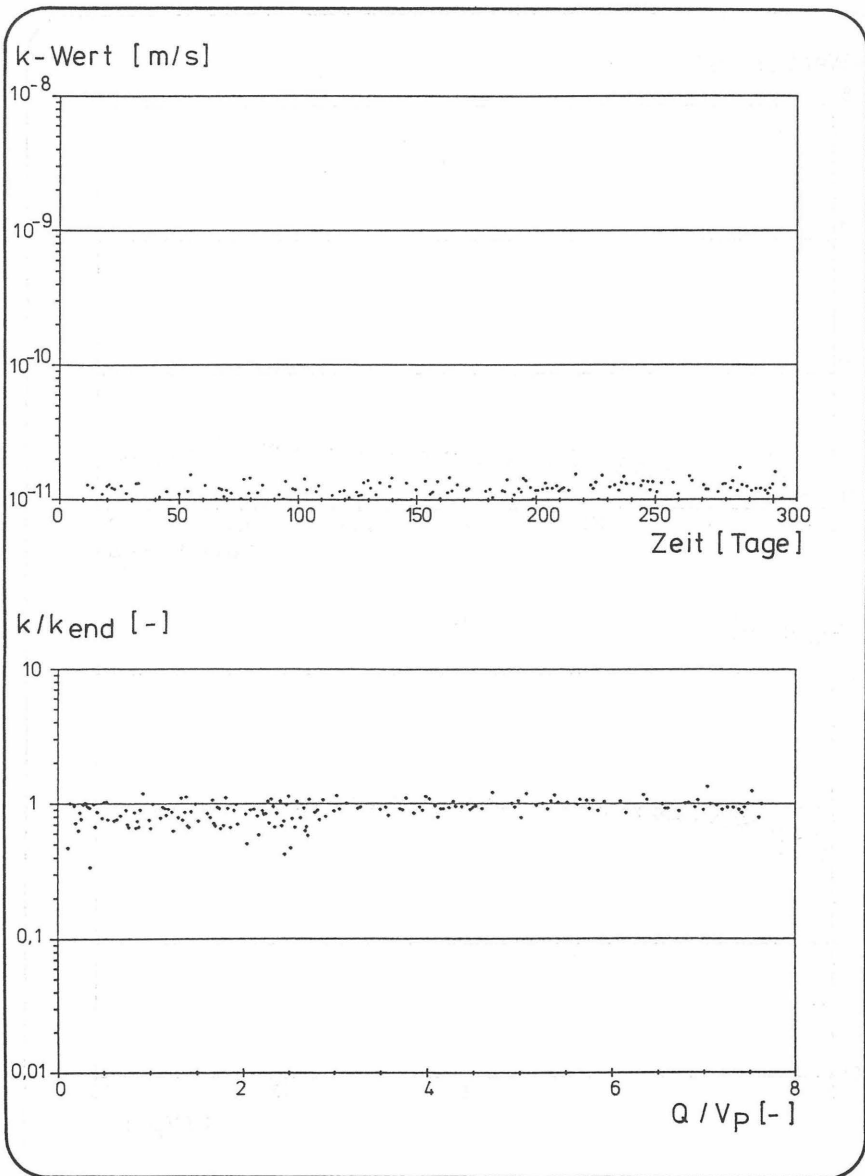


Bild 66: Durchlässigkeitsversuch mit einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung am Ton III, Probe 2

5.7 Zusammenfassung

Die vorliegenden Ergebnisse von 30 Langzeitdurchlässigkeitsprüfungen weisen sowohl im allgemeinen Durchlässigkeitsverhalten während der Versuchsdauer als auch im maßgeblichen Durchlässigkeitsbeiwert eine Beeinflussung durch chemische Wechselwirkungen zwischen Prüfflüssigkeit und Dichtungsmaterial nach.

Unabhängig davon erreichen die mineralischen Dichtungsmaterialien mit fortschreitender Versuchsdauer eine Phase, in der sich das Durchlässigkeitsverhalten wiederum stabilisiert; die ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte k sind in dieser Phase konstant (mit $\pm 10\%$ Streubreite), liegen jedoch in der Regel auf einem höheren Niveau als zu Versuchsbeginn. Langfristig ist daher mit einer zwar größeren, jedoch stabilen Chemikaliendurchlässigkeit der mineralischen Materialien im Vergleich mit Wasser zu rechnen.

Die untersuchten Tone weisen selbst bei extremen Wasserüberdrücken nur sehr geringe Wasserdurchlässigkeitsbeiwerte von $1,1 \cdot 10^{-11}$ m/s bis $5,7 \cdot 10^{-11}$ m/s auf.

In allen Versuchen werden Verringerungen der Wasserdurchlässigkeit innerhalb der ersten 50 Versuchstage festgestellt. Diese Verringerungen müssen auf Quelleffekte zurückgeführt werden.

Prüfflüssigkeit	Probe	Ton I	Ton II	Ton III
Aqua dest.	1	$1,08 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$5,74 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$1,41 \cdot 10^{-11}$ (stabil)
	2	$1,11 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$5,35 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$1,17 \cdot 10^{-11}$ (stabil)
anorganische Säure	1	$5,10 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$29,3 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$23,9 \cdot 10^{-11}$ (stabil)
	2	$3,83 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$39,0 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$18,2 \cdot 10^{-11}$ (stabil)
organische Säure	1	$37,7 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$86,0 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$8,63 \cdot 10^{-11}$ (stabil)
	2	$47,7 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$59,2 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$20,0 \cdot 10^{-11}$ (schwach abnehm.)
Schwermetall-lösung	1	$0,71 \cdot 10^{-11}$ (stabil*)	$12,3 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$2,87 \cdot 10^{-11}$ (stabil*)
	2	$2,48 \cdot 10^{-11}$ (stabil*)	$49,2 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$2,43 \cdot 10^{-11}$ (stabil*)
synthetisches Sickerwasser I	1	$9,15 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$33,9 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$2,51 \cdot 10^{-11}$ (stabil*)
	2	$11,5 \cdot 10^{-11}$ (schwach zunehm.)	$42,8 \cdot 10^{-11}$ (stabil)	$1,28 \cdot 10^{-11}$ (stabil*)

Bild 67: Zusammenstellung der maßgeblichen Durchlässigkeitsbeiwerte k_{end} [m/s]

Die Streuung der ermittelten Wasserdurchlässigkeitsbeiwerte beträgt in den letzten 100 Tagen $\pm 0,2 \cdot 10^{-11}$ m/s und entspricht $\pm 3,5$ % bis $\pm 18,5$ % der jeweiligen Endwerte.

Bild 67 komplettiert die Ergebnisse der Durchlässigkeitsversuche. Darin sind alle ermittelten k-Werte sowie die Tendenzen im Durchlässigkeitsverhalten der Proben bei Versuchsende zusammengestellt. Alle k-Werte sind in 10^{-11} m/s angegeben, um die unterschiedlichen Beträge zu verdeutlichen.

Die Durchlässigkeitserhöhungen betragen bei den starken Säuren (pH < 3) das 5 bis 43-fache im Vergleich zur Durchlässigkeit gegenüber Wasser. Bei den schwachen Säuren steigen die k-Werte maximal um das 10fache. Bild 68 verdeutlicht graphisch diese Zusammenhänge.

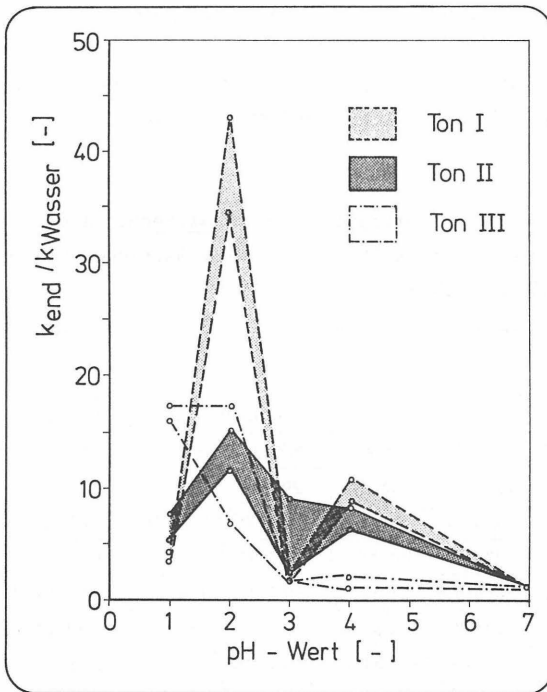


Bild 68: Verhältnis der für die Prüfflüssigkeiten ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte k_{end} zur Wasserdurchlässigkeit

Doch auch während eines Versuches sind bei allen Chemikalienlösungen Durchlässigkeitserhöhungen zu verzeichnen (Bild 69). Diese betragen i.d.R. das 5-fache des k -Wertes des ersten Porenvolumenaustausches und steigen im Einzelfall für die starken Säuren ($\text{pH} < 3$) bis auf das 10-fache an.

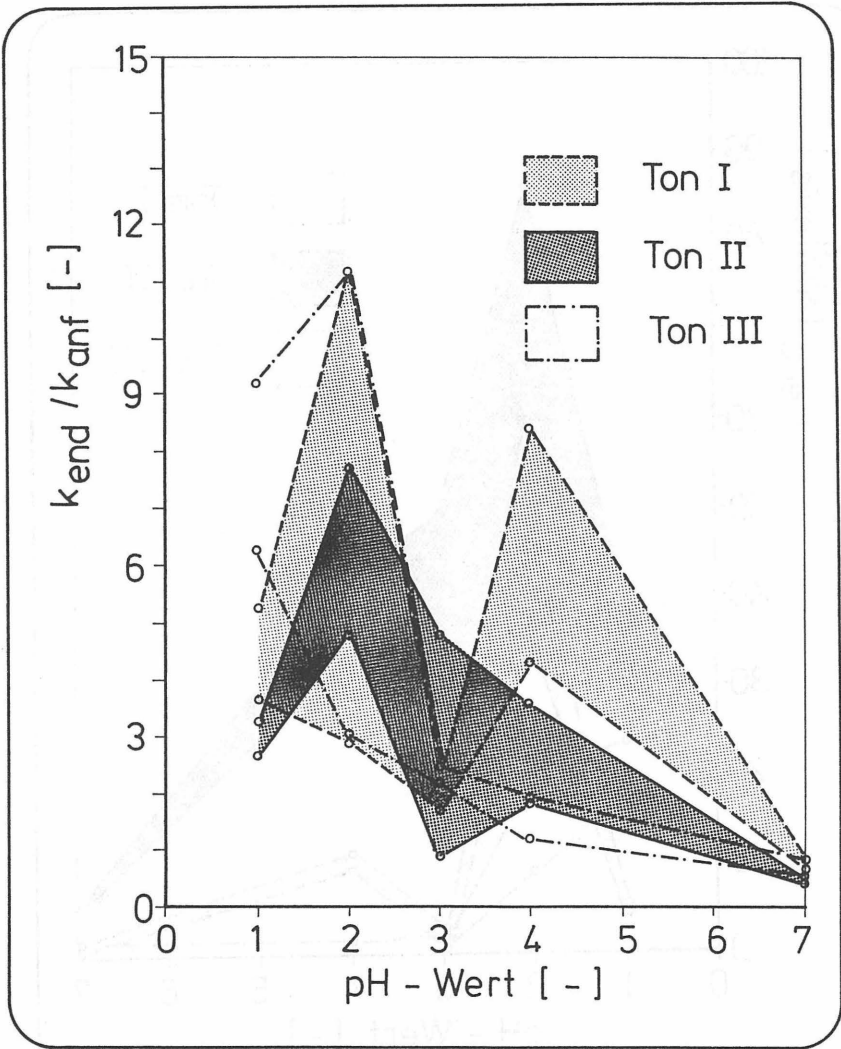


Bild 69: Verhältnis der endgültigen, stabilen Durchlässigkeitsbeiwerte zu den k -Werten bei Versuchsbeginn

Das mit den Tönen und Prüfflüssigkeiten stark wechselnde Durchlässigkeitsverhalten spiegelt die im Kap. 3 aufgezeigten komplexen Zusammenhänge zwischen Feststoff und Porenlösung wieder und wird in Bild 70 noch einmal verdeutlicht.

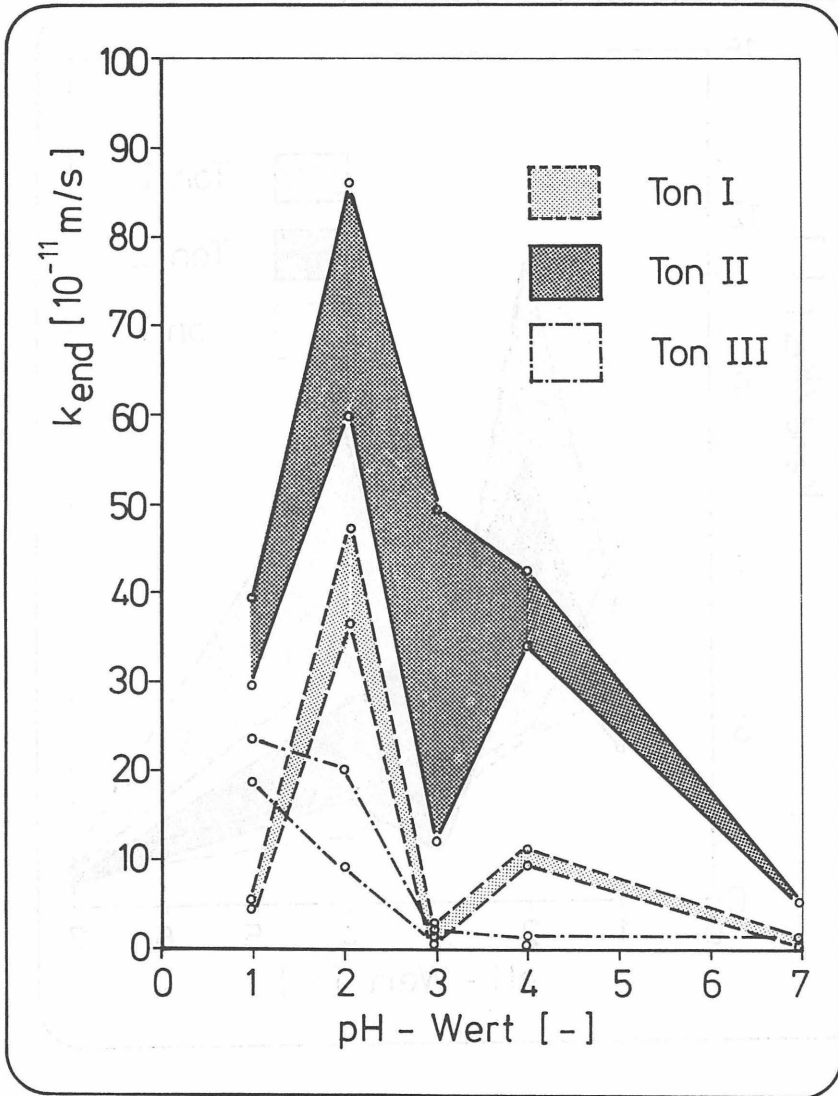


Bild 70: Durchlässigkeitsverhalten der drei Tone gegenüber den verwendeten Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert der Prüflösung

Der montmorillonitreiche und damit stark quellfähige Ton III weist für pH-Werte größer 3 ein sehr ausgeglichenes Durchlässigkeitsverhalten auf. Bei kleineren pH-Werten nehmen die Durchlässigkeitsbeiwerte jedoch stark zu und betragen bis zum 20-fachen der Durchlässigkeit gegenüber Wasser.

Der kaolinitreiche Ton I und der illitreiche Ton II zeigen beide ein ähnliches Durchlässigkeitsverhalten. Die Durchlässigkeitsbeiwerte steigen im sauren pH-Bereich mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration nahezu kontinuierlich an, wobei bei beiden Tönen ein Peak, d.h. eine vergleichsweise radikale Durchlässigkeitserhöhung für die Essigsäurelösung ermittelt worden ist. Bei der anorganischen Säure bringen dagegen beide Proben des Tones I und damit das kaolinitreiche Material die günstigsten Ergebnisse. Die Unterschiede im Durchlässigkeitsverhalten aller drei Tone sind hier jedoch nicht so stark wie bei den organischen Säuren.

6. Ergebnisse der Wasseranalysen

6.1 Ionenauslaugung durch Wasser

Die Auslaugraten wurden in den nachfolgenden Bildern den entsprechenden Durchlässigkeitsverläufen gegenübergestellt, um die gegenseitige Beeinflussung zu verdeutlichen.

Die Bilder 71 bis 73 zeigen die Veränderungen der Ionenauslaugung A mit dem ausgetauschten Porenvolumen Q/V_p . Die Berechnung der Auslaugraten erfolgte hierzu in der in Kap. 3.4 beschriebenen und in Bild 22 erläuterten Weise.

Die Darstellung über das ausgetauschte Porenvolumen wurde gewählt, um eine zeitneutrale Auftragung zu ermöglichen. Deutlich sind die qualitativen Übereinstimmungen der beiden jeweils geprüften Parallelproben festzustellen.

Alle Auslaugraten der Wasserdurchlässigkeitsversuche erreichen innerhalb des Prüfzeitraumes eine Gleichgewichtsphase, was in den horizontalen Asymptoten der letzten Auslaugwerte zu erkennen ist. Der Ton III (Montmorillonit/Illit) erreicht diese stabile Phase am schnellsten nach einem ca. 6 bis 9-fachen Porenvolumenaustausch. Beim Ton I (Kaolinit/Illit) wird diese Phase nach einem ca. 32-fachen Porenvolumenaustausch und beim Ton II (Illit/Chlorit) nach einem ca. 48-fachen Porenvolumenaustausch erreicht.

Eine bevorzugte Auslaugung bestimmter Kationen der drei Tone (Selektivität) kann danach wie folgt angegeben werden:

- o Ton I (Kaolinit/Illit):
Na > Ca > Mg > K > Fe, Al, Si
- o Ton II (Illit/Chlorit):
Na > Mg > Ca > K > Fe, Al, Si
- o Ton III (Montmorillonit/Illit):
Na > Ca > Mg > K > Fe, Al, Si

Für Fe-, Al- und Si-Ionen liegen die Analysewerte der Prüfflüssigkeiten nach Passage der Durchlässigkeitsproben unterhalb der Nachweisgrenzen.

Eine Beeinträchtigung der Dichtigkeit durch die Ionenauslaugung kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ausgeschlossen werden. In der Summe werden durch das aqua dest. vom gesamten Kationenbestand (bezogen auf die hauptsächlich enthaltenen Kationen Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, vgl. Kap. 4) lediglich

- o beim Ton I 0,2 bis 0,6 %
- o beim Ton II 0,1 %
- o beim Ton III 0,7 %

der Hauptkationen aus den Dichtungsmaterialien herausgelöst.

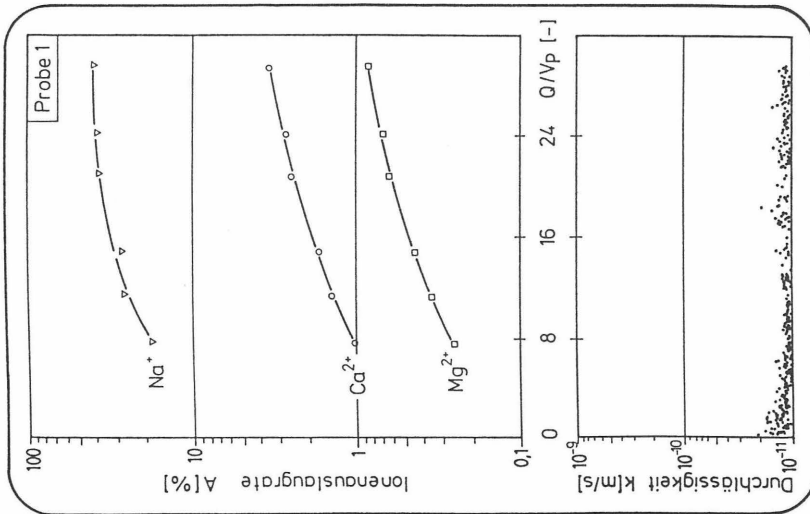
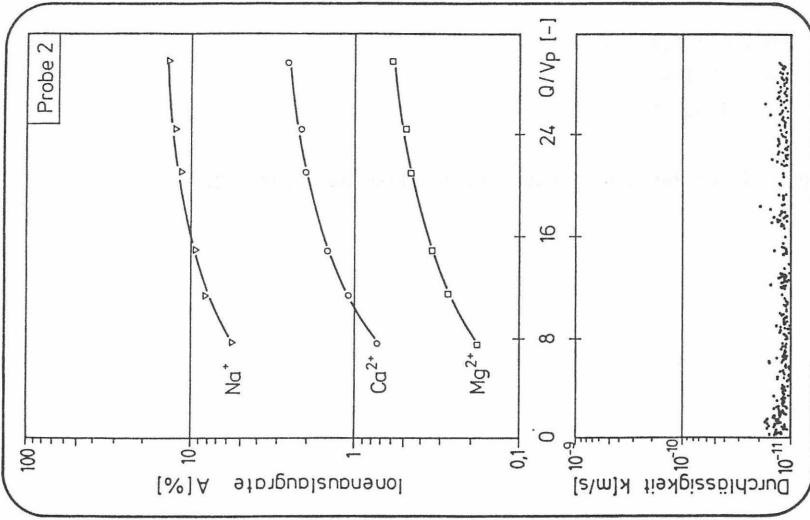


Bild 71: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Toness I gegenüber Wasser

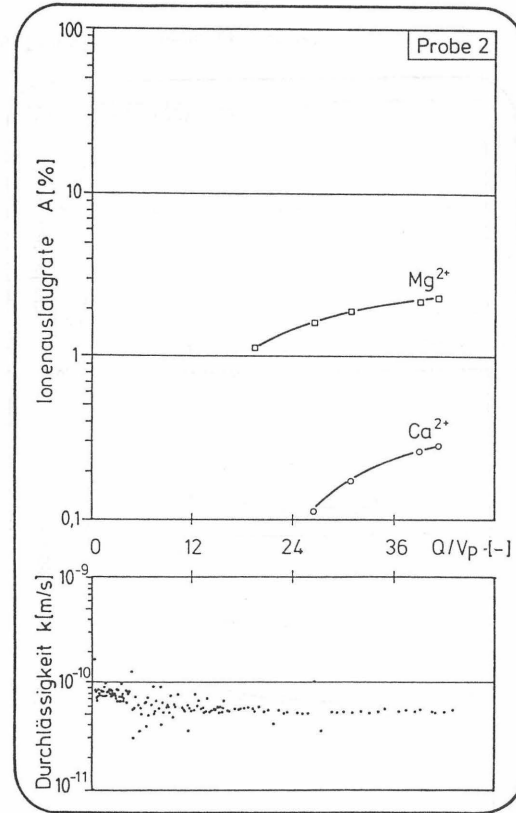
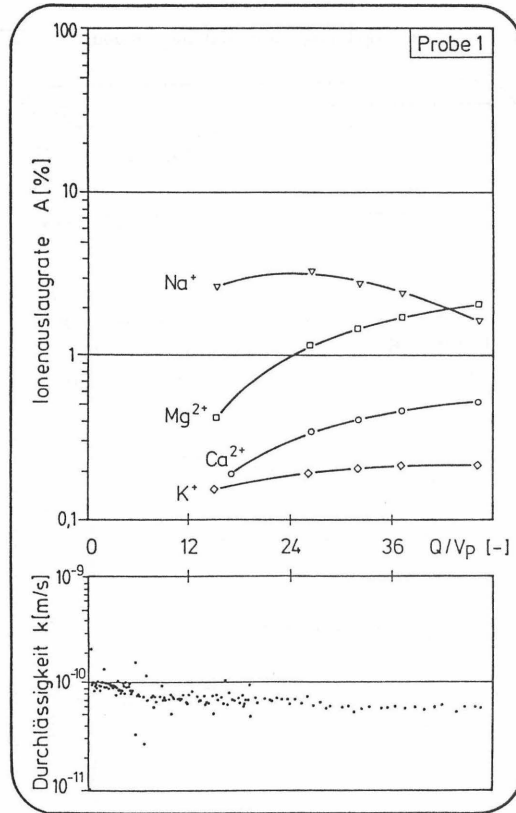


Bild 72: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber Wasser

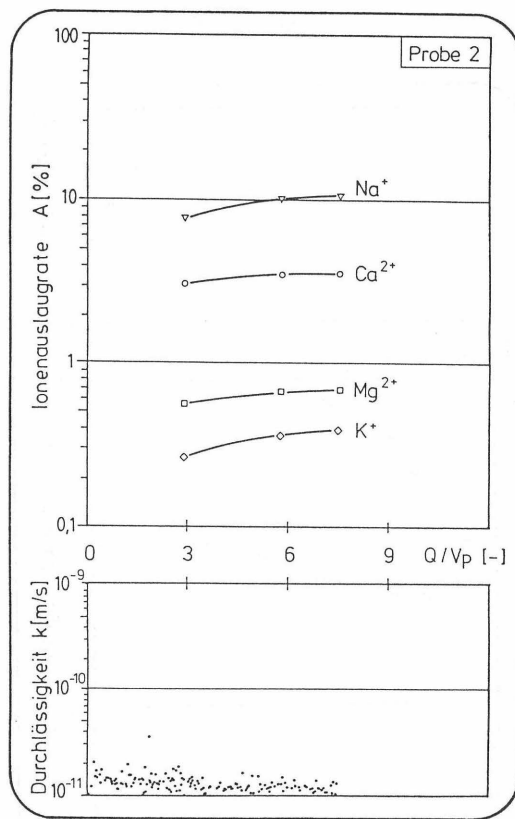
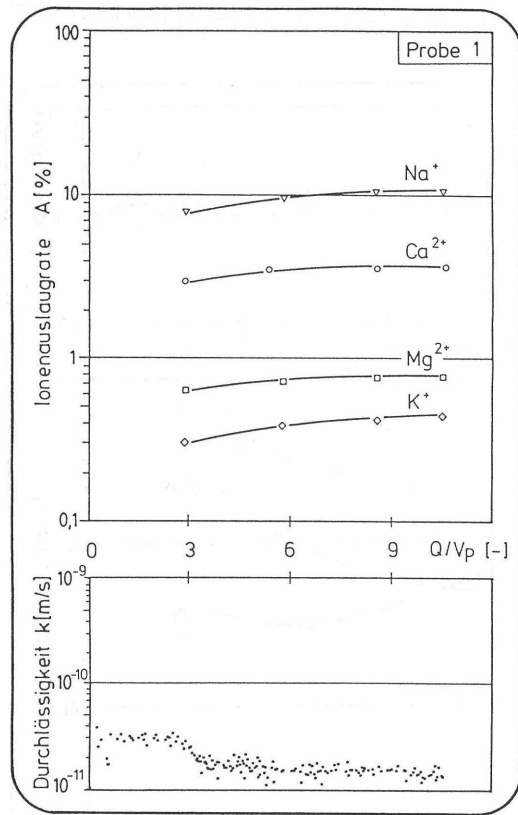


Bild 73: Ionenaussaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber Wasser

6.2 Ionenauslaugung durch eine anorganische Säure

Auch die anorganische Säure zeigt in allen Prüfungen eine sehr hohe Übereinstimmung in den Ergebnissen der jeweiligen Parallelproben (Bilder 74 bis 76).

Sofern in Einzelfällen Kationen aus einem Ton nicht vorher vollständig herausgelöst worden sind (z. B. Ca bei Ton III, Bild 74) erreichen alle Auslaugraten bis zum Versuchsende eine stabile Phase.

Am stärksten gelöst wird bei allen Tönen Fe, Ca, Mg und Na. K und Al reagieren in der Regel stark, Si wird am wenigsten angegriffen und konnte in allen Fällen auch erst zu späteren Zeitpunkten in den Wasserproben analysiert werden.

Bis auf Si konnte deshalb in allen Fällen im Versuchszeitraum eine Stabilisierung der Ionenauslaugung nachgewiesen werden. Erreicht wird dieser chemische Gleichgewichtszustand beim Ton I nach ca. 8 bis 16-fachem Porenvolumenaustausch. Dies stimmt sehr gut mit den ermittelten k-Werten überein, da diese ab diesem Zeitpunkt ebenfalls nahezu konstant verlaufen.

Die Tone II und III erreichen die stabile Endphase nach ca. 30 bis 40-fachem Porenvolumenaustausch, was ebenso in sehr guter Übereinstimmung mit den Durchlässigkeitsverläufen liegt.

Selektivitätsreihen der gelösten Kationen können wie folgt angegeben werden:

- o Ton I (Kaolinit/Illit):
Ca > Fe > Na > Mg > Al > K > Si
- o Ton II (Illit/Chlorit):
Mg > Ca > Fe > Na > K > Al > Si
- o Ton III (Montmorillonit/Illit):
Ca > Mg > Fe > Na > K > Al > Si

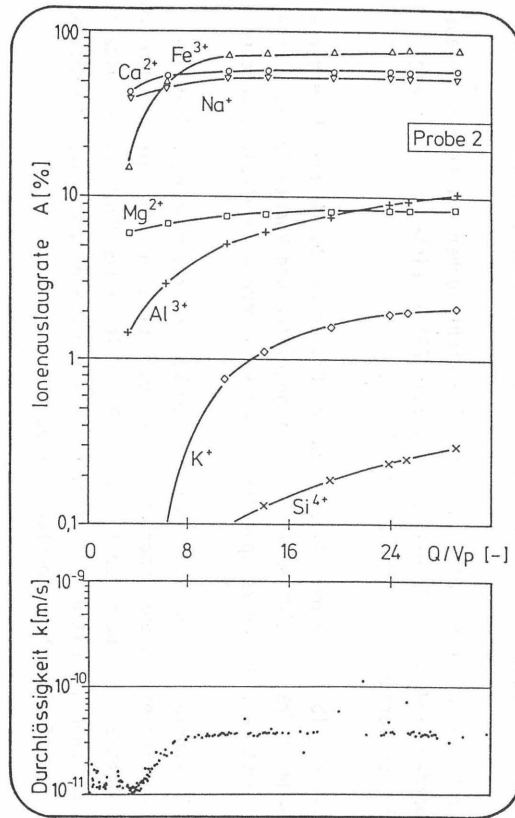
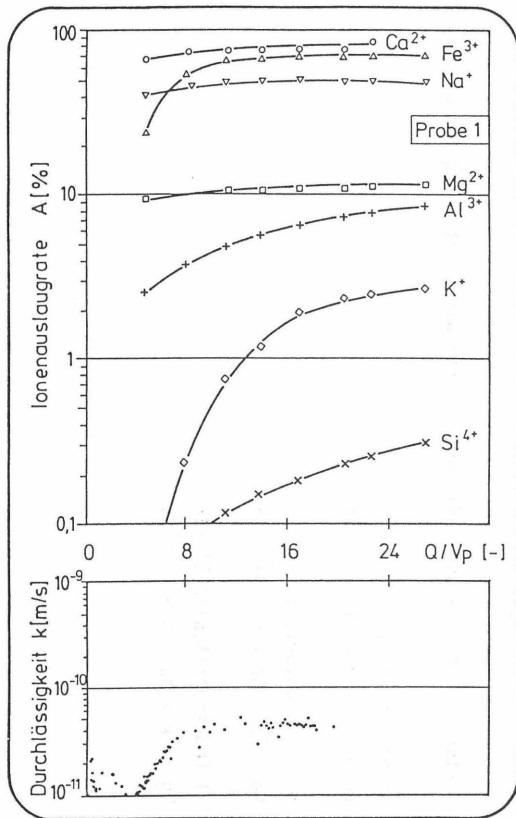


Bild 74: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer anorganischen Säure

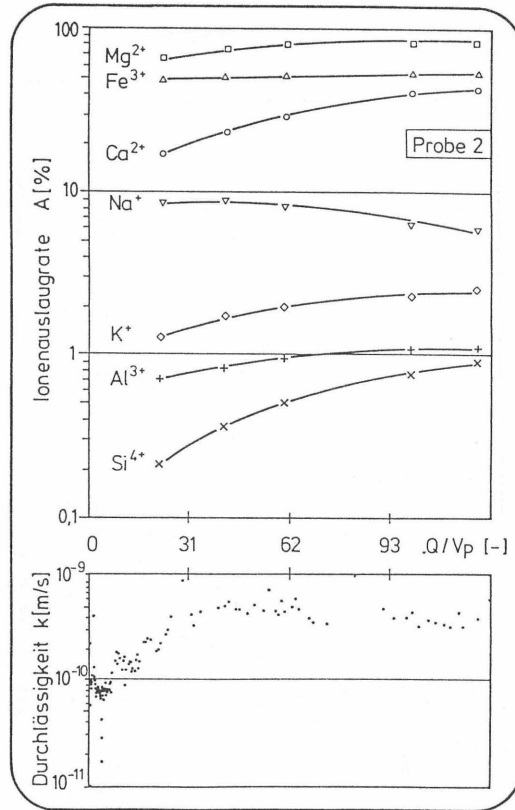
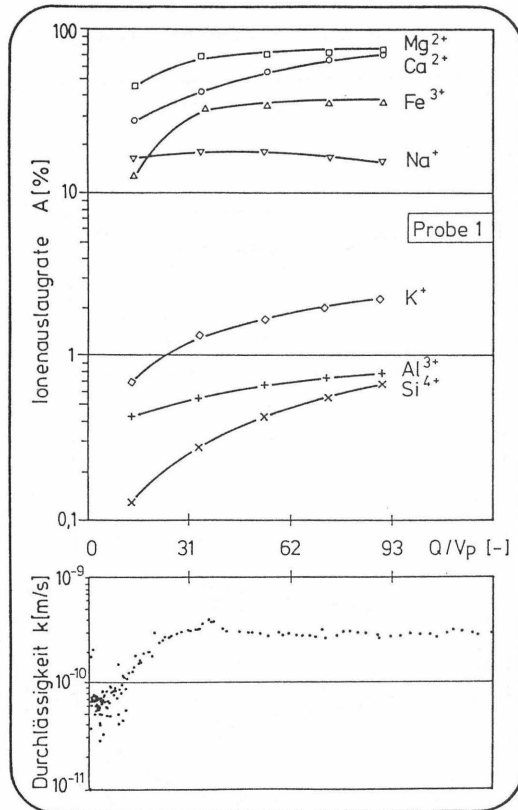


Bild 75: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer anorganischen Säure

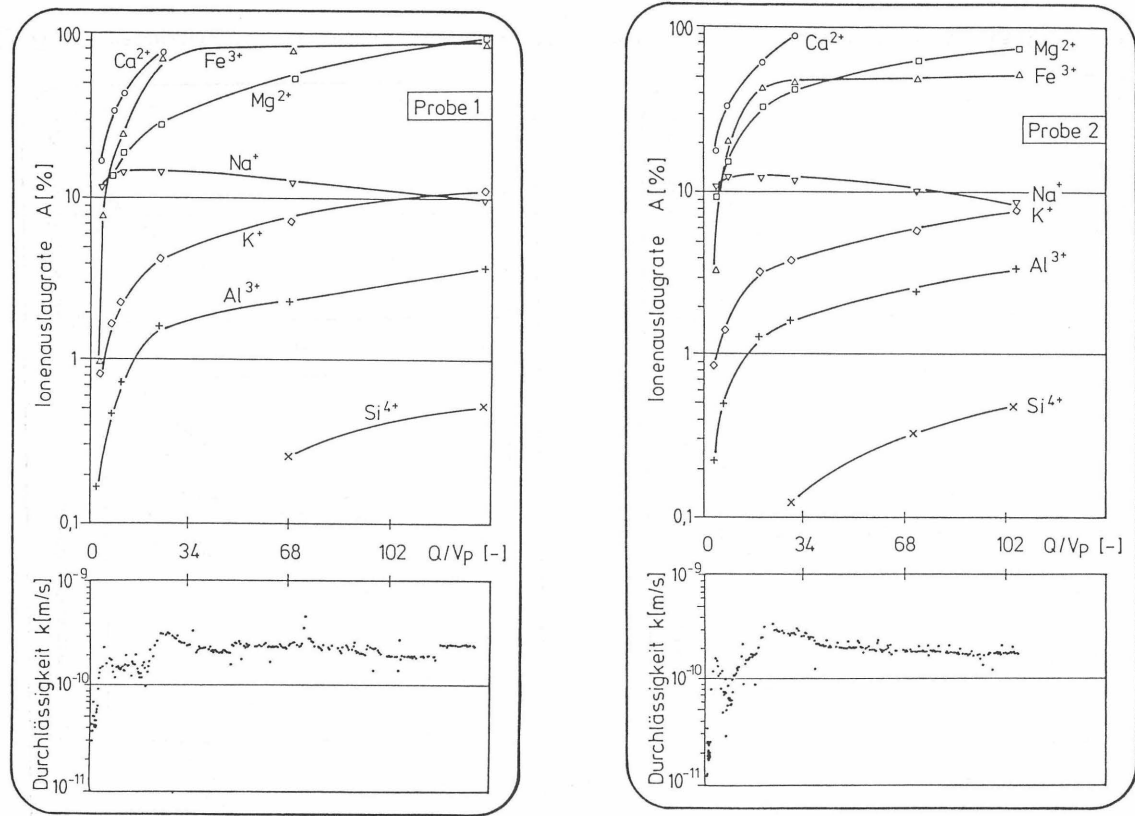


Bild 76: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber einer anorganischen Säure

Entsprechend der großen Säurestärke der verwendeten Prüfflüssigkeit betragen insgesamt die Auslaugraten aller Kationen

- o für den Ton I etwa 11 %
- o für den Ton II etwa 12 %
- o für den Ton III etwa 15 %

des gesamten Kationenbestandes.

6.3 Ionenauslaugung durch eine organische Säure

Auch bei den Prüfungen mit einer organischen Säure ist eine sehr gute Übereinstimmung der Parallelproben zu erkennen. Die stärksten Ausspülungen sind für die Kationen Fe, Ca, Mg und Na zu verzeichnen, während die Freisetzung von K zwar ebenso frühzeitig beginnt, jedoch Maximalwerte von 3 % des Ausgangskationengehaltes nicht überschreitet. Die Auslaugungen von Al und Si beginnen erst mit zunehmender Versuchsdauer und stabilisieren sich zum Versuchsende bei Maximalwerten von weniger als 0,3 % der Ausgangsionengehalte (Bilder 77 bis 79).

Bei nahezu allen Proben kann bei Versuchsende eine Stagnation der Auslaugraten festgestellt werden (Ausnahmen: Fe, Probe I Ton III sowie Si Ton II). Der Eintritt einer chemisch stabilen Phase beginnt bei allen drei Tönen etwa beim 20-fachen Porenvolumenaustausch, was ebenfalls mit den Durchlässigkeitsverläufen sehr gut übereinstimmt. Auch hier ist ein wesentlicher Anstieg der ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte in der Größenordnung einer Zehnerpotenz innerhalb des ersten 20-fachen Porenvolumenaustausches zu verzeichnen.

Die Selektivität der ausgelaugten Kationen beträgt beim

- o Ton I (Kaolinit/Illit):
Ca > Na > Fe > Mg > K > Al > Si
- o Ton II (Illit/Chlorit):
Ca > Mg > Na > Fe > K > Al > Si
- o Ton III (Montmorillonit/Illit):
Ca > Mg > Na > Fe > K > Si

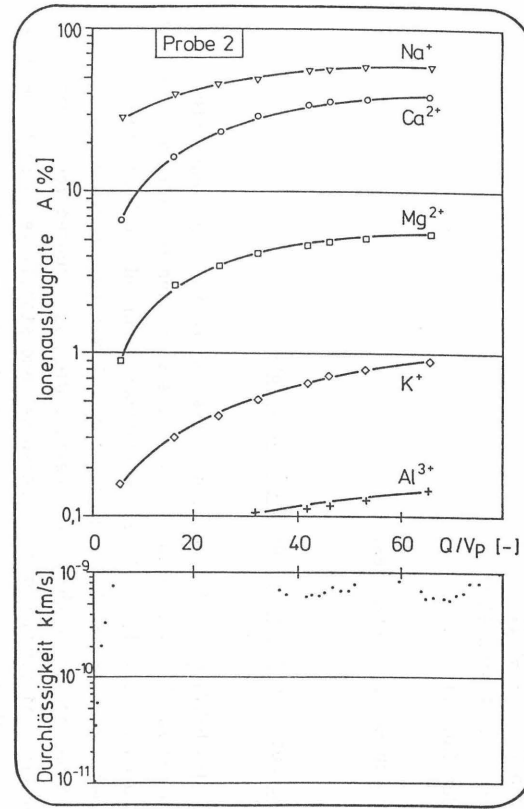
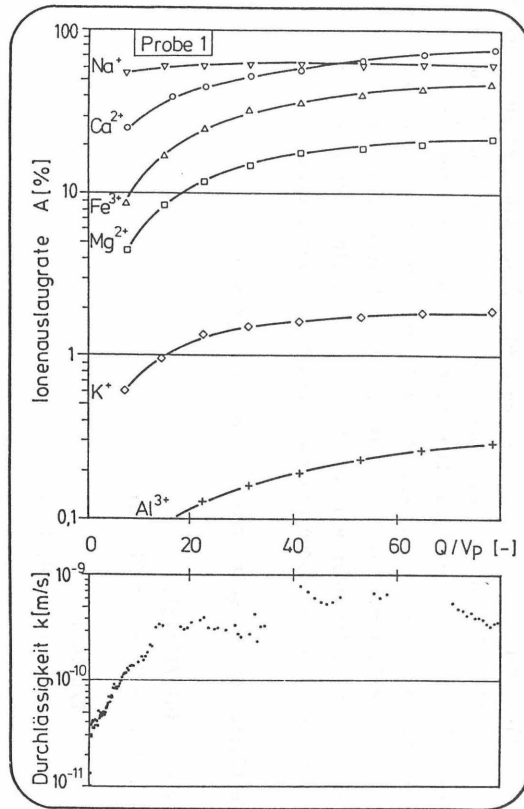


Bild 77: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer organischen Säure

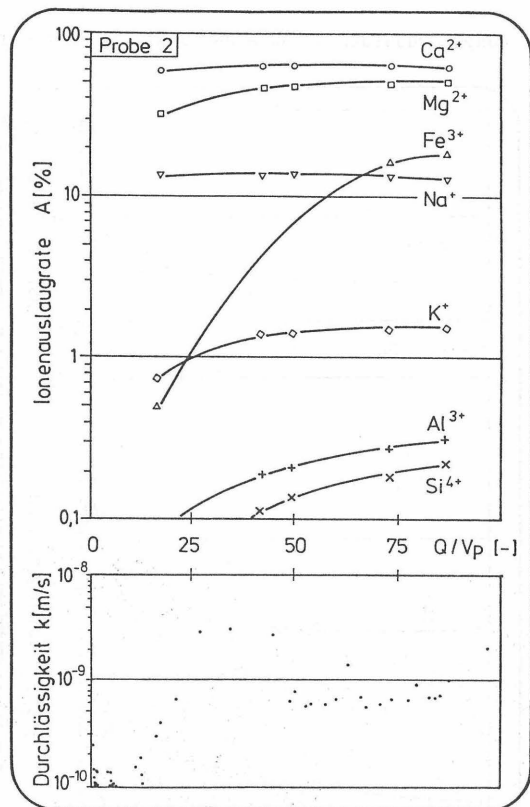
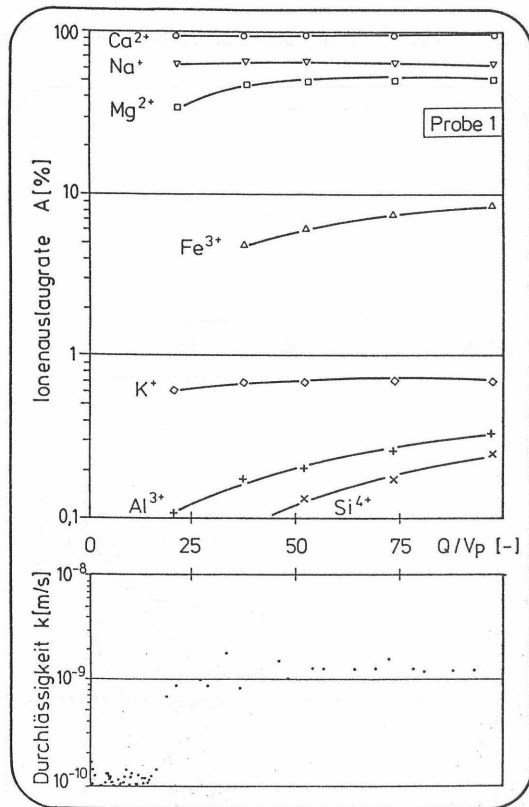


Bild 78: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer organischen Säure

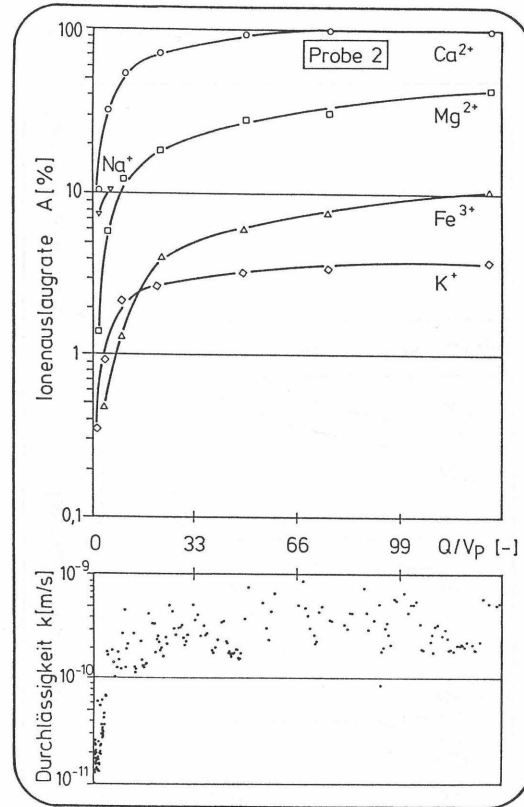
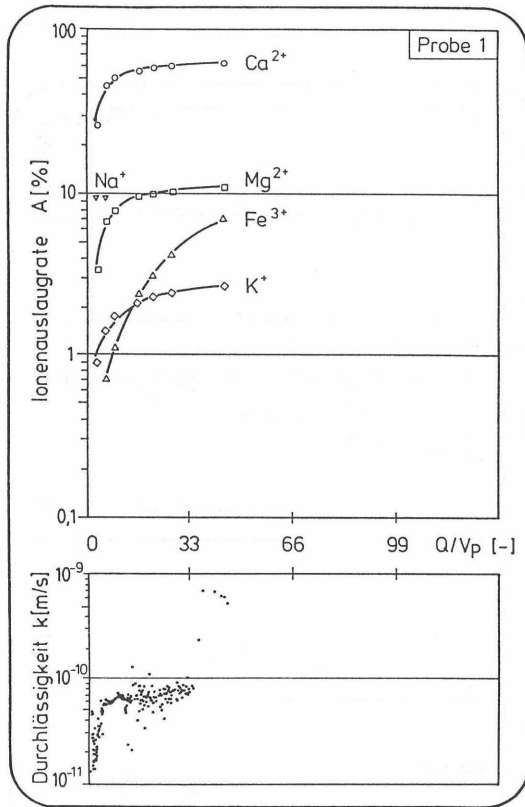


Bild 79: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber einer organischen Säure

Im Vergleich liegen die Gesamtauslaugungen aller enthaltenen Kationen etwas niedriger als für die anorganische Säure ermittelt wurde. Sie können für den

- o Ton I mit ca. 5 %
- o Ton II mit ca. 11 %
- o Ton III mit ca. 4 %

aller Kationen angegeben werden.

6.4 Ionenauslaugung durch eine Schwermetalllösung

Durch die Beaufschlagung mit der verwendeten Schwermetalllösung werden aus den untersuchten Tönen lediglich die Kationen Ca, Mg, Na und K - beim Ton I auch Fe - ausgelaugt. In der Regel betragen die Auslaugraten jedoch weniger als 20 % des Ionengehaltes der Ausgangsgesteine (Bilder 80 bis 82).

Während bei der Probe 1 des Tones I eine Stabilisierung der Auslaugrate etwa beim 30-fachen Porenvolumenaustausch erreicht wurde, reichte bei Probe 2 die einjährige Versuchsdauer nur zu einem ca. 15-fachen Porenvolumenaustausch. Dies ist ein Zeitpunkt, zu dem in Übereinstimmung mit Probe 1 offensichtlich weder in der Ionenauslaugung noch im Durchlässigkeitsverhalten eine stabile Phase erreicht ist.

Ton II weist nach dem 30-fachen Porenvolumenaustausch auf eine stabile Phase sowohl im Durchlässigkeitsverhalten wie auch in der Auslaugung hin.

Beim Ton III scheint diese stabile Phase mit dem 12-fachen Porenvolumenaustausch (= Versuchsende) noch nicht erreicht, da die Auslaugraten für Mg und insbesondere Ca nahezu unvermindert ansteigen. Ebenso zeigen die Durchlässigkeitsverläufe weiterhin ansteigende Tendenz.

Eine Selektivität der ausgelaugten Kationen kann wie folgt angegeben werden:

- o Ton I
Na > K > Fe > Ca, Mg, Al, Si
- o Ton II
Ca > K > Na, Mg, Fe, Al, Si
- o Ton III
Ca > Na > Mg > K > Fe, Al, Si

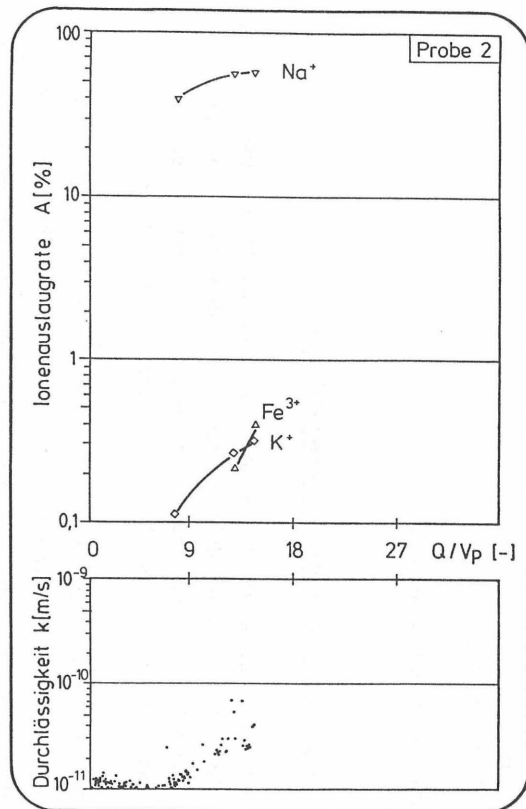
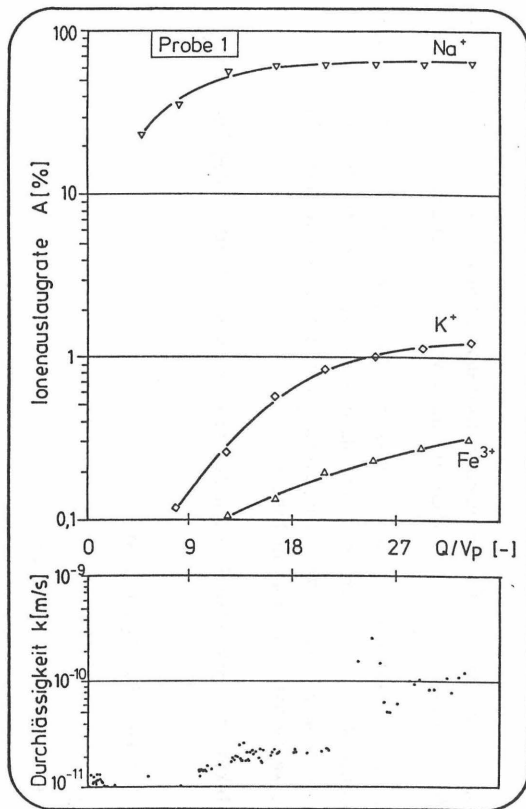


Bild 80: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer Schwermetalllösung

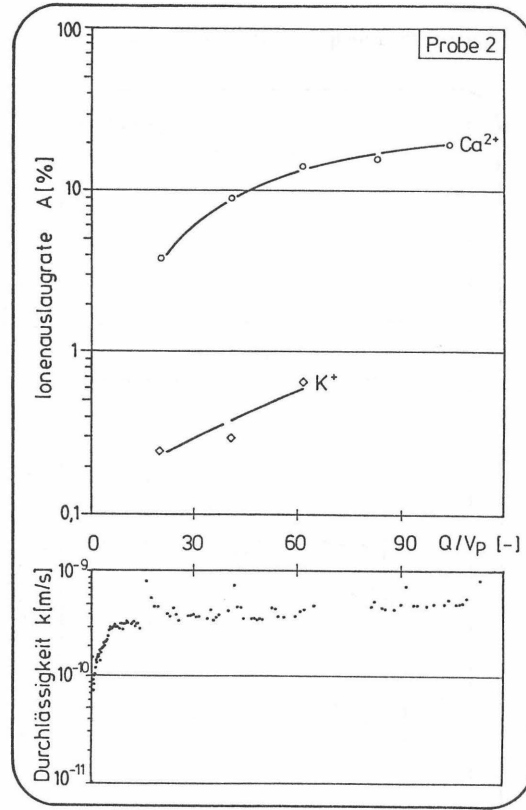
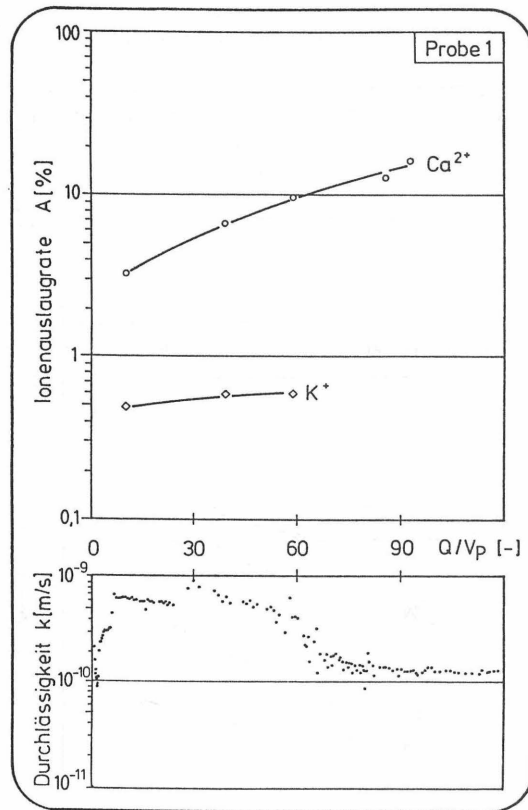


Bild 81: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer Schwermetalllösung

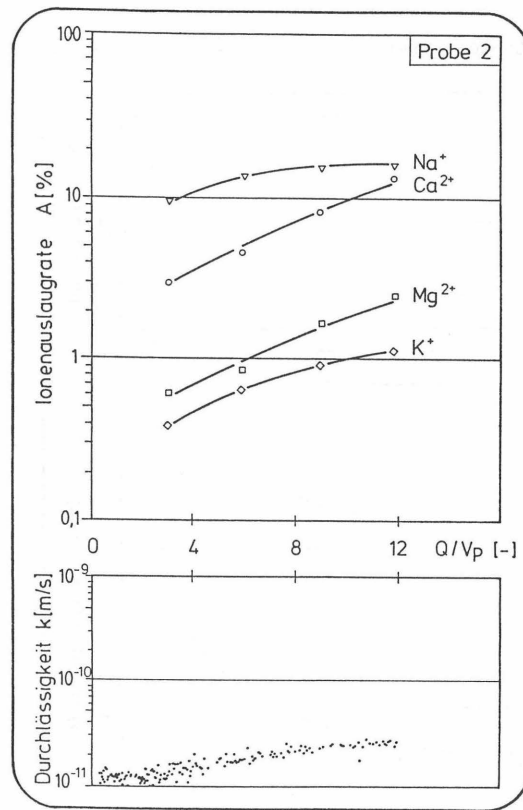
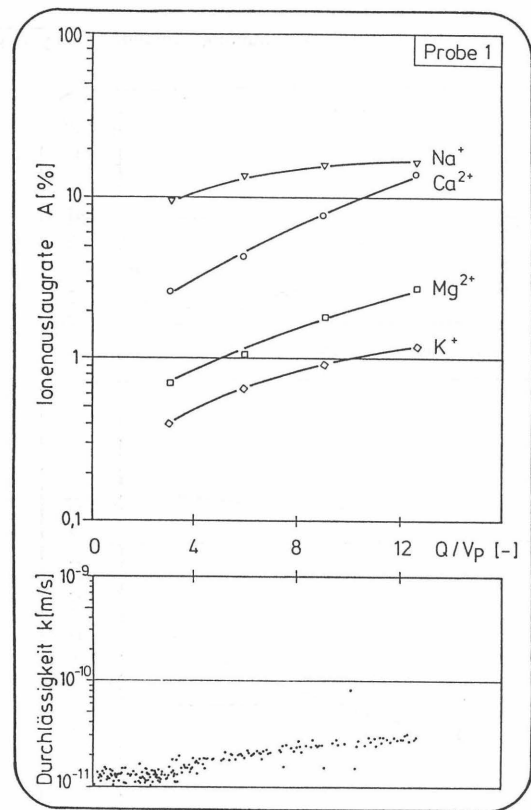


Bild 82: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber einer Schwermetalllösung

Die Gesamtauslaugung der vorhandenen Kationen beträgt für den

- o Ton I etwa 1,0 %
- o Ton II etwa 2,3 %
- o Ton III etwa 1,5 %

aller Kationen.

6.5 Ionenauslaugung durch eine organische synthetische Sickerwasserlösung

Bis auf die Entwicklung der Mg-Auslaugung für den Ton II zeigen auch diese Versuche eine sehr gute qualitative Übereinstimmung bezüglich der Ergebnisse der jeweilig untersuchten Parallelproben. Die Ionenauslaugungen beschränken sich auf die bereits bekannten reaktionsfähigen Kationen Fe, Ca, Mg und K (Bild 83 bis 85).

Dabei wird vom Ton I eine konstante Auslaugrate nach ca. 40 bis 45-fachem Porenvolumenaustausch erreicht, ein Maß innerhalb dessen sich die anfänglich signifikanten Durchlässigkeitserhöhungen von ca. einer Zehnerpotenz stabilisiert haben.

Demgegenüber sind beim Ton II Auslaugungen bis zum 80-fachen Porenvolumenaustausch nachgewiesen, die jedoch offensichtlich nur in der Anfangsphase - etwa bis zum 20-fachen Porenvolumenaustausch - zu signifikanten Durchlässigkeits-erhöhungen führen.

Beim Ton III wird die chemisch stabile Phase etwa beim 10 bis 15-fachen Porenvolumenaustausch erreicht. Zu diesem Zeitpunkt sind auch die ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte konstant.

Folgende Selektivität kann aus den Abbildungen angegeben werden:

- o Ton I (Kaolinit/Illit):
Ca > Fe > Mg > K > Na, Al, Si
- o Ton II (Illit/Chlorit):
Ca > Mg > Fe > K > Na, Al, Si

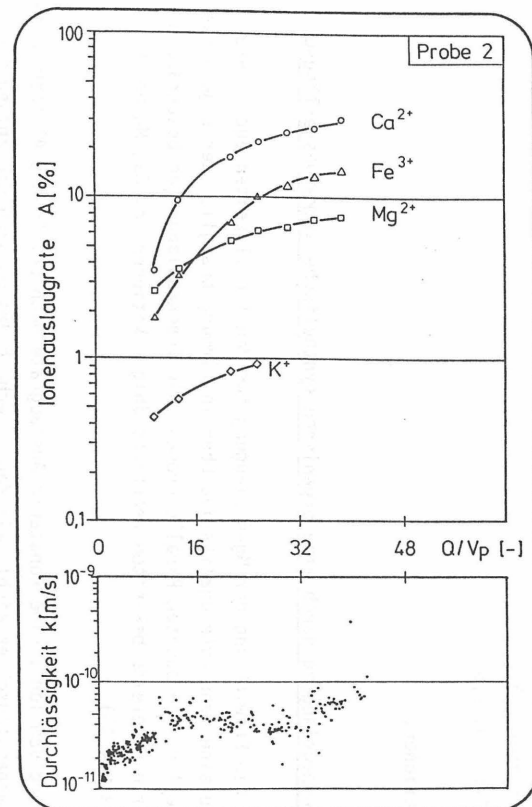
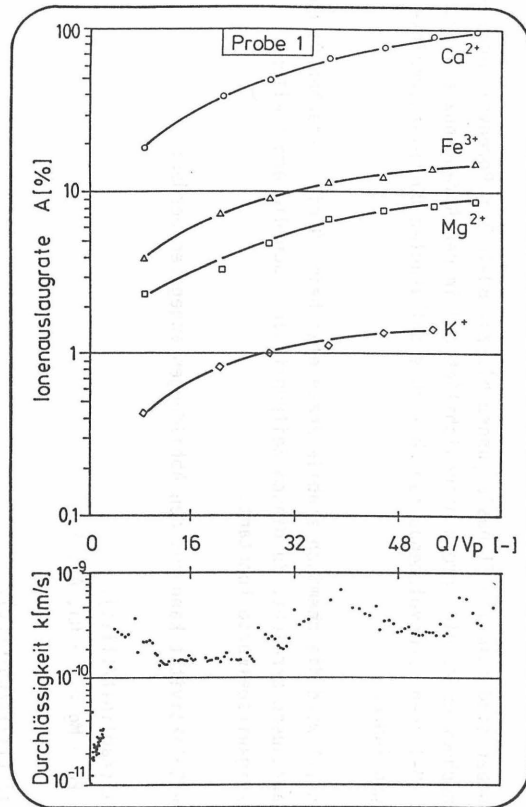


Bild 83: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Tones I gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung

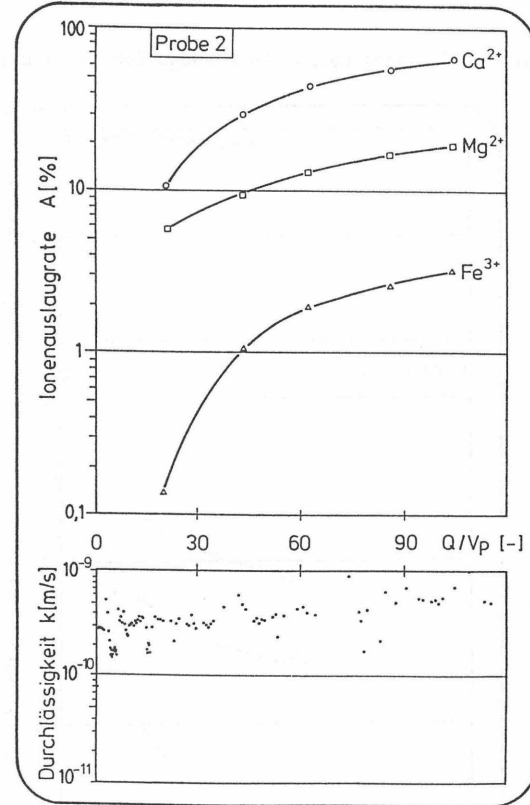
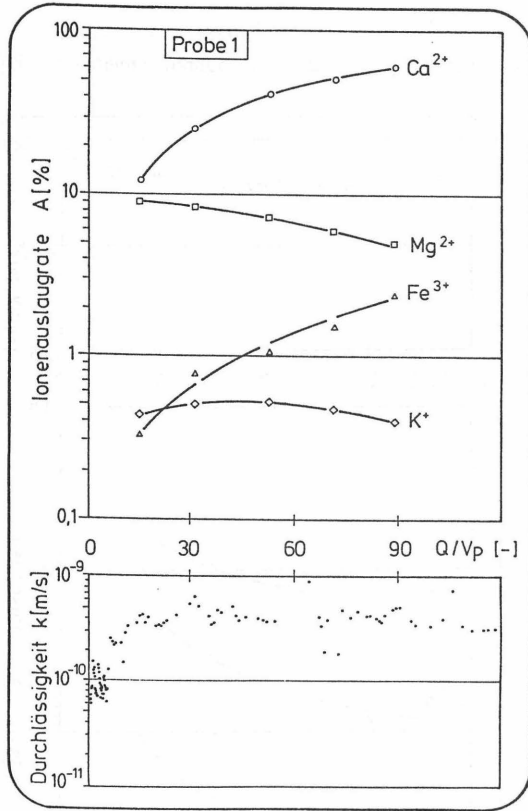


Bild 84: Ionenauslaugung und Durchlässigkeitsverhalten des Tones II gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung

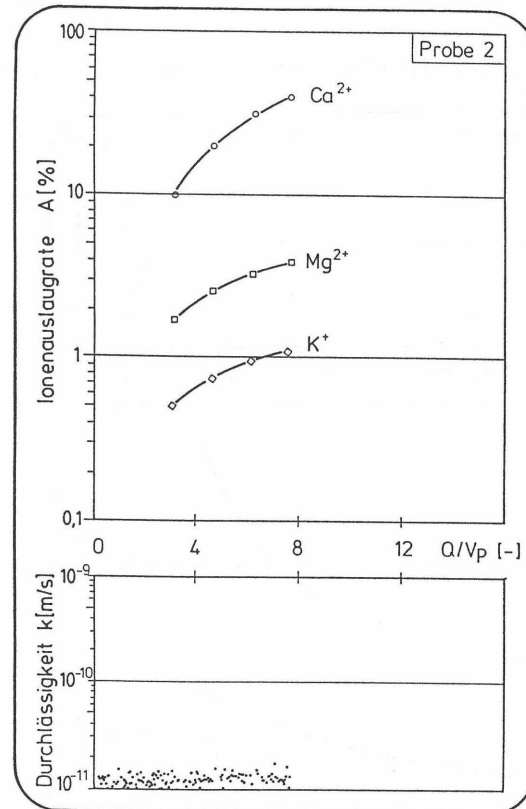
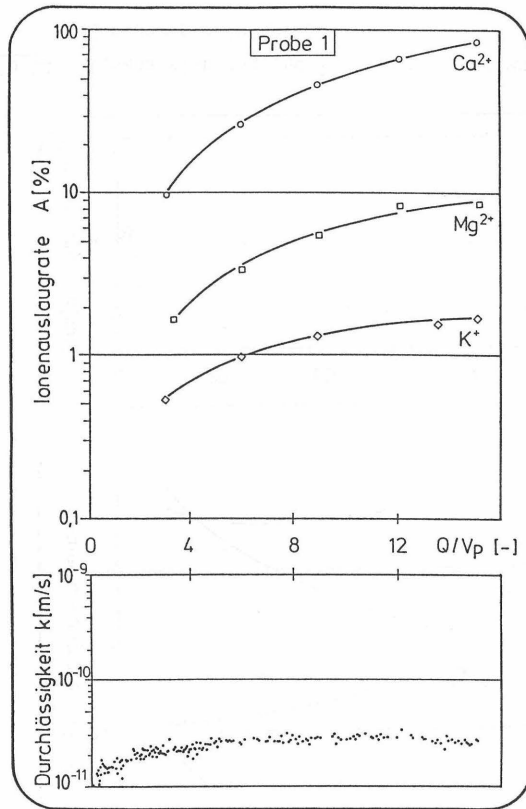


Bild 85: Ionenaustausch und Durchlässigkeitsverhalten des Tones III gegenüber einer organischen synthetischen Sickerwasserlösung

- o Ton III (Montmorillonit/Illit):
Ca > Mg > K > Na, Fe, Al, Si

Die Gesamtkationenauslaugungen liegen im Bereich der mit Schwermetalllösung ermittelten Werte und betragen für

- o Ton I ca. 2 %
- o Ton II ca. 7,5 %
- o Ton III ca. 2 %

aller Kationen.

6.6 Zusammenfassung

Mit den die Durchlässigkeitsversuche begleitenden chemischen Wasseranalysen können deutliche chemische Wechselwirkungen zwischen den Prüf Flüssigkeiten und den drei untersuchten Tönen nachgewiesen werden. Die bei der Durchsickerung der Tone auftretenden Ionenauslaugungen stabilisieren sich mit fortschreitender Durchsickerung.

Trägt man die ermittelten Ionenauslaugsummen graphisch über das pH-Spektrum auf, erhält man die in Bild 86 dargestellten Verläufe. Hieraus wird deutlich, daß im Bereich von pH-Werten < 3 bei allen Tönen verstärkt sowohl für anorganische wie auch für organische Prüf Flüssigkeiten mit Ionenauslaugungen gerechnet werden muß.

Im schwach sauren Bereich zeigen nur einzelne Prüfergebnisse des Illit - Chlorit - Tones II bei Einwirkung der organischen Sickerwasserlösung signifikante Ionenauslaugungen.

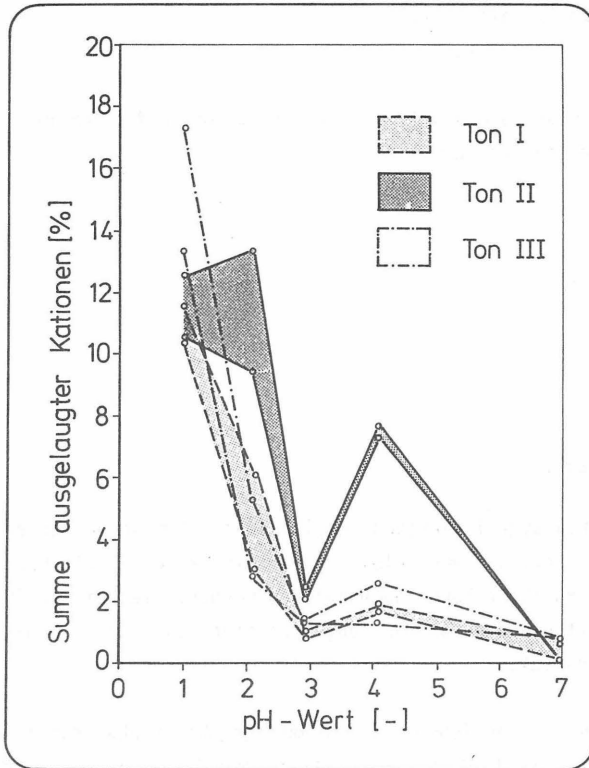


Bild 86: Graphische Darstellungen der Kationenauslaugsummen

Die analysierten Auslaugungen zielen jedoch bevorzugt auf die austauschfähig an den Tonmineraloberflächen gebundenen Erdalkali- und Alkalionen sowie auf das in den Bindemitteln und Porenzementen enthaltene Eisen.

Die Bilder 87 und 88 verdeutlichen die geringe Auslaugbarkeit der Zentralkationen Si und Al für pH-Werte größer 2. Hier werden lediglich bis zu 0,3 % der in den Tönen enthaltenen Si- bzw. 1 % der Al-Kationen ausgelaugt. Darüber hinaus wird deutlich, daß alle untersuchten Tone in gleicher Größenordnung diesem Auslaugprozeß unterliegen.

Das vorwiegend in Bindemitteln und Porenzementen enthaltene Eisen wird dagegen auch im schwach sauren Bereich sehr stark aus den Tönen herausgelöst und kann den Ergebnissen zufolge bei entsprechender Säurestärke ($\text{pH} < 2$) nahezu vollständig ausgelaugt werden (Bild 88b).

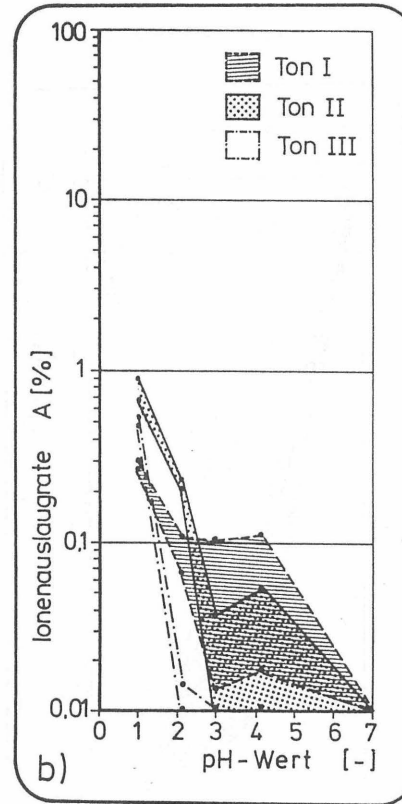
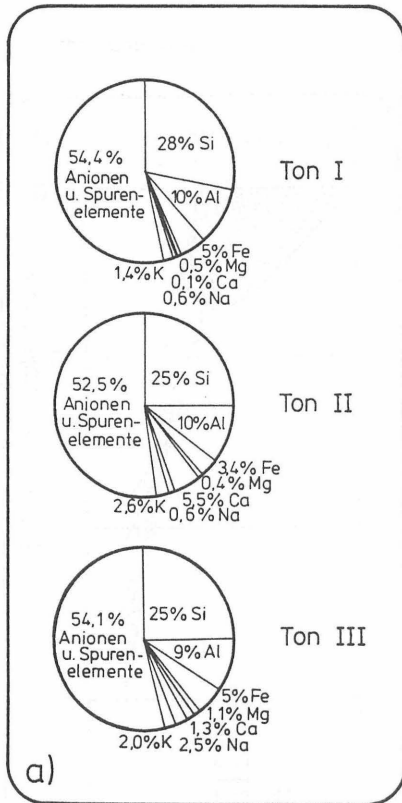


Bild 87: Ionenbestand der Tone vor der Durchsickerung (a) und Zusammenfassung aller für Silicium ermittelten Auslaugraten (b)

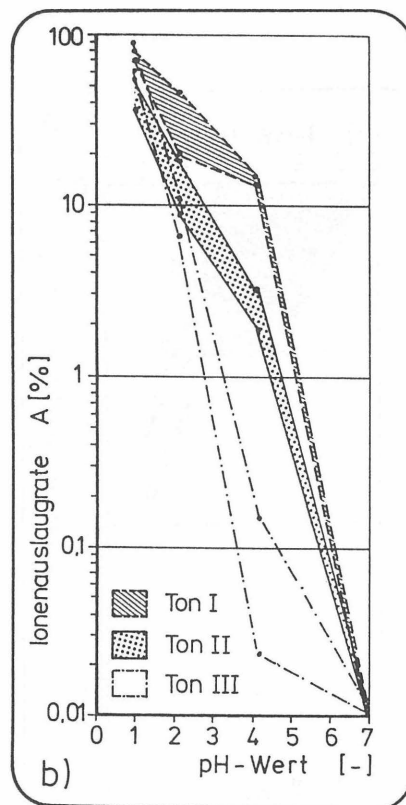
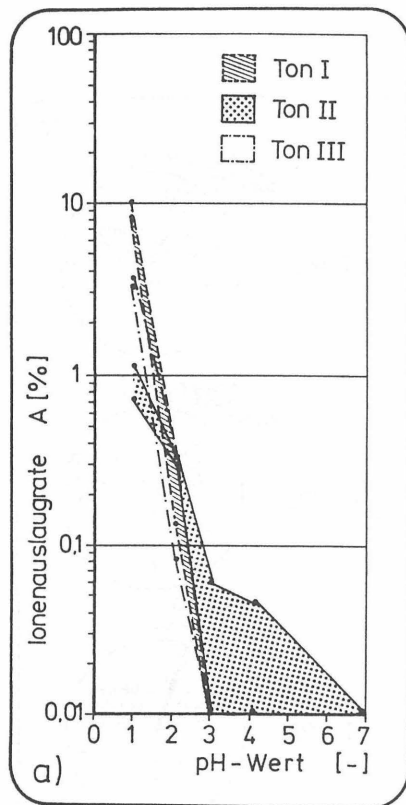


Bild 88: Zusammenfassung aller für Aluminium (a) und Eisen (b) ermittelten Auslaugraten

Die als austauschfähige Kationen in die Tone eingelagerten Erdalkali- und Alkaliionen werden durch die verwendeten Säuren in unterschiedlicher Weise aus den Tönen gelöst:

- o Calcium wird für $\text{pH} < 6$ deutlich mit einer Auslaugrate von mehr als 10 % ausgelaut (Bild 89a). Jedoch auch bei Durchströmung mit destilliertem Wasser wurden Auslaugraten von 2 - 4 % ermittelt.
- o Magnesium verhält sich ähnlich, jedoch liegen die Auslaugraten für $\text{pH} > 2$ deutlich niedriger als bei Calcium (Bild 89b). Die Magnesiumionen verhalten sich chemisch stabiler als die Calciumionen.
- o Natrium muß ebenfalls zu den stark auslaugbaren Kationen gerechnet werden, zeigt jedoch im extrem sauren Bereich im Gegensatz zu den anderen Kationen leicht abnehmende Auslaugraten bei allen drei Tönen (Bild 90a).
- o Kalium kann wie Silicium und Aluminium für pH -Werte > 2 zu den chemisch stabilen Kationen gerechnet werden (Bild 90b).

In welchem Umfang andere Ionen aus der Prüfflüssigkeit an die Stellen der ausgelauten Ionen getreten sind, war nicht Gegenstand der Untersuchungen und kann nicht angegeben werden.

Um eine weitere allgemeine Charakterisierung der chemischen Wechselwirkungen vornehmen zu können, sollen im folgenden die Ergebnisse einer statistischen Untersuchung der Analysedaten beschrieben werden.

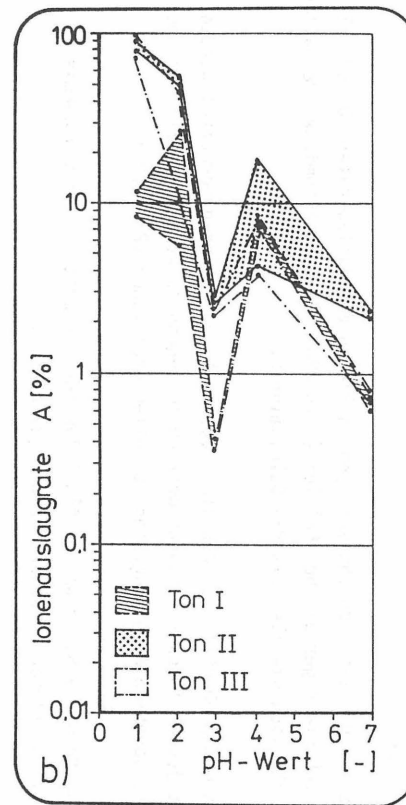
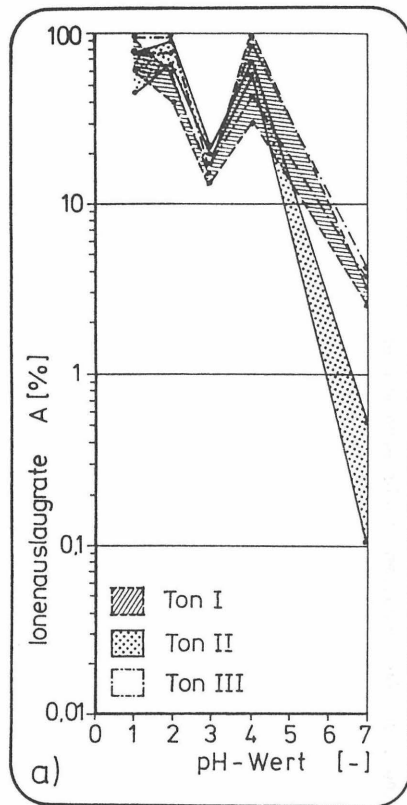


Bild 89: Zusammenfassung aller für Calcium (a) und Magnesium (b) ermittelten Auslaugraten

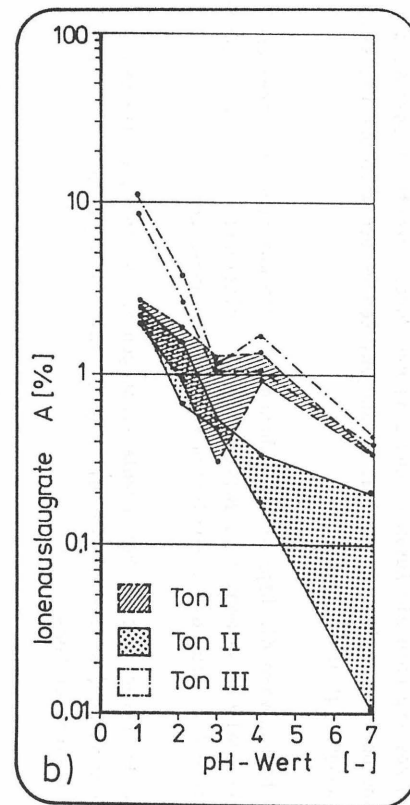
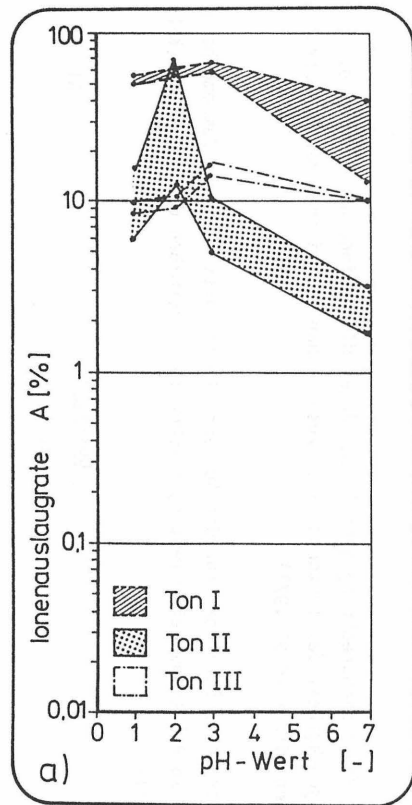


Bild 90: Zusammenfassung aller für Natrium (a) und Kalium (b) ermittelten Auslaugraten

7. Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse

7.1 Korrelations- und Regressionsrechnungen

Ziel der durchgeführten Korrelationsrechnungen ist es festzustellen, ob auf der Basis der vorhandenen, über den jeweiligen Versuchszeitraum verteilt genommenen Wasserproben ein Zusammenhang zwischen durchsickelter Flüssigkeitsmenge und den ermittelten Ausspülraten nachgewiesen werden kann und wie stark dieser ausgeprägt ist.

Darüber hinaus wird die Regressionsrechnung zur mathematischen Beschreibung des funktionalen Zusammenhanges zwischen Flüssigkeitsmenge Q [cm³] und Ionenausspülrate A [%] für die analysierten Kationen herangezogen.

Aufgrund der Ergebnisse erster Voruntersuchungen in Anlehnung an die Empfehlungen von KUPKE (1979) wurde für die Regressionsrechnung eine allgemeine Potenzfunktion der Form

$$y = a \cdot x^b + c \quad (\text{Gl. 6})$$

mit

$$\begin{aligned} y &\hat{=} A = \text{Ionenauslaugrate [\%]} \\ x &\hat{=} Q = \text{durchsickerte Flüssigkeitsmenge [cm}^3\text{]} \\ a, b, c &= \text{Regressionskoeffizienten} \end{aligned}$$

zugrunde gelegt.

Mit der Regressionsrechnung geht in der Regel die Prüfung der Stärke, d. h. der Ausgeprägtheit des festgestellten Zusammenhanges zwischen den betrachteten Variablen einher (BODE 1977).

Kennzeichnender Parameter für die Ausgeprägtheit eines linearen Zusammenhanges ist der Korrelationskoeffizient r , welcher folgendermaßen definiert ist (KREYSZIG 1977):

$$r = \frac{\text{COV}(x,y)}{s_x s_y} \quad (\text{Gl. 7})$$

mit:

$$\begin{aligned} \text{COV}(x, y) &= \text{Kovarianz der Merkmale } x, y \\ s_x &= \text{Standardabweichung der } x\text{-Werte} \\ s_y &= \text{Standardabweichung der } y\text{-Werte} \end{aligned}$$

Der Parameter r kann zwischen den Grenzen $+1$ und -1 schwanken. Ist der Korrelationskoeffizient Null, sind die Variablen x und y unkorreliert. Bei einem Koeffizienten von $+1$ oder -1 liegt ein streng funktionaler Zusammenhang vor, der durch die Regressionsfunktion beschrieben werden kann.

Daraus folgt, daß der lineare Zusammenhang zweier Variablen um so stärker ausgeprägt ist, je näher r dem Betrag nach an eins heranreicht.

Die Qualität nichtlinearer Regressionsfunktionen kann durch den Korrelationskoeffizienten r nicht beurteilt werden, da dieser nur für lineare Funktionen definiert ist. Laut SCHWARZE (1983) und BAMBERG (1984) läßt sich aber das Bestimmtheitsmaß B^2 auf nichtlineare Regressionsfunktionen anwenden.

Das Bestimmtheitsmaß B^2 errechnet sich nach SCHWARZE (1983) zu:

$$B^2 = 1 - s_{u^2}/s_y^2 \quad (\text{Gl. 8})$$

mit s_u = Residualvarianz
 s_y = Gesamtvarianz

Bei linearen Zusammenhängen ergibt sich

$$B^2 = r^2 \quad (\text{Gl. 9})$$

In den Anlagen 1 bis 7 sind die sich aus der Regressionsanalyse der Ionenauslaugraten ergebenden Koeffizienten a , b und c sowie das zur Beurteilung der Stärke der Korrelation zugrundegelegte Bestimmtheitsmaß B^2 angegeben. Diese Ergebnisse sind für beide jeweils untersuchten Durchlässigkeitsproben aufgeführt.

Diese Tabellen weisen in der Regel für das Bestimmtheitsmaß der durchgeführten Regressionsrechnungen Werte größer 0,95 aus wie auch aus der Häufigkeitsverteilung in Bild 91 ersichtlich ist.

Im Fall eines geringen Stichprobenumfanges besteht jedoch grundsätzlich die Möglichkeit, daß der Wert, den das Bestimmtheitsmaß besitzt, sich nur zufällig ergeben hat und daß der Stichprobenumfang zu gering ist, um über die Grundgesamtheit eine statistisch gesicherte Aussage treffen zu können. Deshalb sollte für die errechneten Bestimmtheitsmaße überprüft werden, ob der jeweilige Stichprobenumfang für eine statistisch gesicherte Aussage ausreicht.

In der Literatur sind über einen Signifikanztest des Bestimmtheitsmaßes keine Hinweise zu finden. Es existiert jedoch ein Test auf Signifikanz des Korrelationskoeffizienten r nach FISCHER (SCHWARZE 1983).

Der Korrelationskoeffizient ist für den linearen Fall der Regression die Wurzel aus dem Bestimmtheitsmaß.

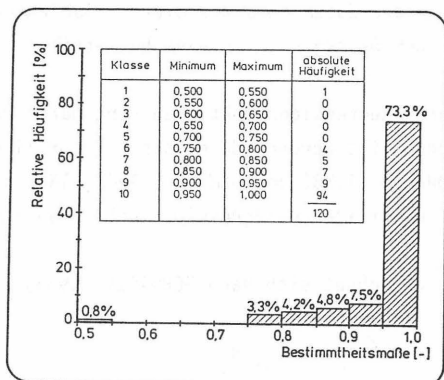


Bild 91: Häufigkeitsverteilung der ermittelten Bestimmtheitsmaße für alle Untersuchungen

Zur Abschätzung des erforderlichen Stichprobenumfanges wird dieser Test auf den Bestimmtheitskoeffizienten R , der Wurzel aus B^2 , angewendet. Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Anwendung dieses Testes nur als Abschätzung anzusehen ist, da der Test für den linearen Zusammenhang geschaffen wurde und hier auf den nichtlinearen Fall angewendet wird:

Nach SACHS (1974) wird die Signifikanz des Korrelationskoeffizienten r mit folgender Testvariablen geprüft:

$$t = \frac{r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (G1. 10)$$

mit:

t = Testvariable

n = Stichprobenanzahl

r = Korrelationskoeffizient

Die Nullhypothese, daß der Korrelationskoeffizient der Grundgesamtheit Null ist, kann anhand der Werte der t -Verteilung mit $n-2$ Freiheitsgraden auf dem Signifikanzniveau α abgelehnt werden, wenn

$$t > t_{n-2, \alpha} \quad (G1. 11)$$

ist.

Für die Auswertung des FISCHER-Tests liegen im Schrifttum z. B. bei SACHS (1974) entsprechende Tafeln vor. Überträgt man diese Tafelwerte auf den nichtlinearen Fall, kommt man zu den in Bild 92 dargestellten notwendigen Beobachtungen bei vorgegebenem Stichprobenumfang, um von einem statistisch gesicherten Zusammenhang zwischen der Ionenauslaugrate und der Durchflußmenge ausgehen zu können.

Wie aus den Anlagen 1-7 im Vergleich mit Bild 92 ersichtlich ist, liegen die ermittelten Bestimmtheitsmaße B^2 in nahezu allen Fällen weit über den jeweils entsprechend der Grundgesamtheit zu fordernden Sollwerten.

Die allgemeine Potenzfunktion ist deshalb zur mathematischen Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Ionenauslaugrate und Sickerate sehr gut geeignet.

Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0,05$			
FG	N	R	B^2_{soll}
2	4	0,9500	0,9025
3	5	0,8783	0,7714
4	6	0,8110	0,6577
5	7	0,7540	0,5685
6	8	0,7070	0,4998
7	9	0,6660	0,4436
8	10	0,6320	0,3994
9	11	0,6020	0,3624
10	12	0,5760	0,3318

Bild 92: Tafel für vereinfachte Anwendung des FISCHER-Tests (SACHS 1974)

Die berechneten Regressionskoeffizienten weisen eine große Variationsbreite auf, worin der unterschiedliche Einfluß der verwendeten Chemikalienlösungen auf Dauer und Größe der Ionenauslaugung und die unterschiedliche Stabilität der Tonminerale und Kationen deutlich wird.

Trotzdem besteht bei allen Untersuchungen eine hohe qualitative Übereinstimmung der Regressionskoeffizienten a , b und c für zusammengehörende Parallelproben. Lediglich in Einzelergebnissen, besonders für Elemente, die aufgrund geringer Ausspülung nur in Spurenkonzentrationen in der Sickerflüssigkeit analysiert werden konnten, ergeben sich Abweichungen, die Größenordnungen von mehr als 100 % zwischen den Parallelproben erreichen (große Differenzen kleiner Zahlen).

7.2 Vergleich mittlerer Ionenauslaugraten

Im Hinblick auf eine Zusammenfassung der Prüfergebnisse und zur Verdeutlichung des unterschiedlich starken chemischen Angriffs der Prüflüssigkeiten auf die vorhandenen Kationen und den Einfluß des Tonmineralbestandes wurden aus den in den Anlagen 1 bis 7 aufgeführten Regressionskoeffizienten a , b und c mittlere Ionenauslaugkurven berechnet. Diese ergeben sich aus den arithmetischen Mittelwerten der entsprechenden Regressionskoeffizienten gemäß DIN 55302, Bl. 1 und sind in Anlage 8 zusammengestellt.

Der Regressionskoeffizient a bestimmt linear die Amplitude der Ionenausspülung und kann damit als Maßstab für die Größe der Ausspülrate aufgefaßt werden. Während für die Elemente Silicium und Aluminium die a -Koeffizienten überwiegend Werte $a \ll 1,0$ betragen, wurden für Kalium Werte bis $a = 12$ und für Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen Koeffizienten bis $a = 585$ berechnet.

Dies deutet bereits qualitativ darauf hin, daß die Zentralkationen der Tonminerale Silicium und Aluminium kaum, die austauschfähig nur lose gebundenen Alkali- und Erdalkalikationen erwartungsgemäß stärker in chemische Wechselwirkungen mit den Prüflüssigkeiten treten.

Der Regressionskoeffizient b beschreibt als Exponent der Potenzfunktion die Ausgeprägtheit der Krümmung der Funktion, so daß sich für Werte $b < 1$ eine starke Krümmung der Funktion ergibt, was um so ausgeprägter wird, je stärker sich b gegen Null nähert.

Damit weist dieser Koeffizient neben dem Maß der Ionenausspülung auf die Dauer der chemischen Wechselwirkungen hin, da die stabile Endphase bei kleineren b -Koeffizienten eher erreicht wird. In nahezu allen untersuchten Fällen konnte für den mittleren Koeffizienten b deutlich Werte $b < 0,8$ festgestellt werden.

Der Regressionskoeffizient c , bestimmend für den Ordinatenschnittpunkt bei $Q = 0$ (Versuchsbeginn), liefert bis auf vier Ausnahmen in allen Fällen negative Werte. Diese Feststellung weist deutlich auf einen zeitlich verzögerten Ablauf der Ionenauslaugreaktionen hin, der mit einem erst langsam beginnenden Porenvolumenaustausch begründet werden muß. Der Vorgang der Porenwasserverdrängung ist hierbei kein räumlich exakt getrennter Austausch, sondern ein stetiger Vermischungsprozeß. Hierin ist auch die Ursache zu sehen, warum der Vorgang noch nicht beendet ist, nachdem das einfache Porenvolumen der Probe durch die Prüflösung ausgetauscht worden ist.

Die mittleren Regressionskoeffizienten und zugehörigen Standardabweichungen sind in der Anlage 8 für alle Kationen, Prüfflüssigkeiten und Tone zusammengestellt. Nach DIN 55302, Bl. 1 sind die Standardabweichung und ihr Quadrat, die Varianz, die wichtigsten Maßzahlen für die Streuung einer statistischen Größe, hier des arithmetischen Mittelwertes.

Wie aus Anlage 8 ersichtlich ist sind die Berechnungen der mittleren Ionenauslaugkurven mit großen Streuungen behaftet, da die Standardabweichungen in der Regel die Größenordnung der mittleren Regressionskoeffizienten erreichen oder diese auch teilweise überschreiten. Trotzdem soll an dieser Stelle aus zwei Gründen auf die Darstellungen nicht verzichtet werden:

Zum einen liegen die errechneten Regressionskoeffizienten innerhalb einer vergleichbaren Gruppe, z.B. die der analysierten Kationen, in derart unterschiedlichen Größenordnungen (z.B. Mittelwerte der Regressionskoeffizienten a für Silicium $\bar{x} = 0,0061$, für Eisen $\bar{x} = 92,6554$), so daß trotz der Streuung der Regressionskoeffizienten die Intensität der chemischen Angriffe auf die Kationen deutlich unterschieden werden kann.

Zum anderen ermöglichen die mittleren Ionenauslaugkurven den Vergleich und die gruppenweise Bewertung der Ionenauslaugraten innerhalb der analysierten Kationen, der verwendeten Prüfflüssigkeiten sowie der untersuchten Tone.

Bild 93 zeigt die mittleren Ionenauslaugkurven als Funktion des durchströmten Porenvolumens für alle analysierten Kationen.

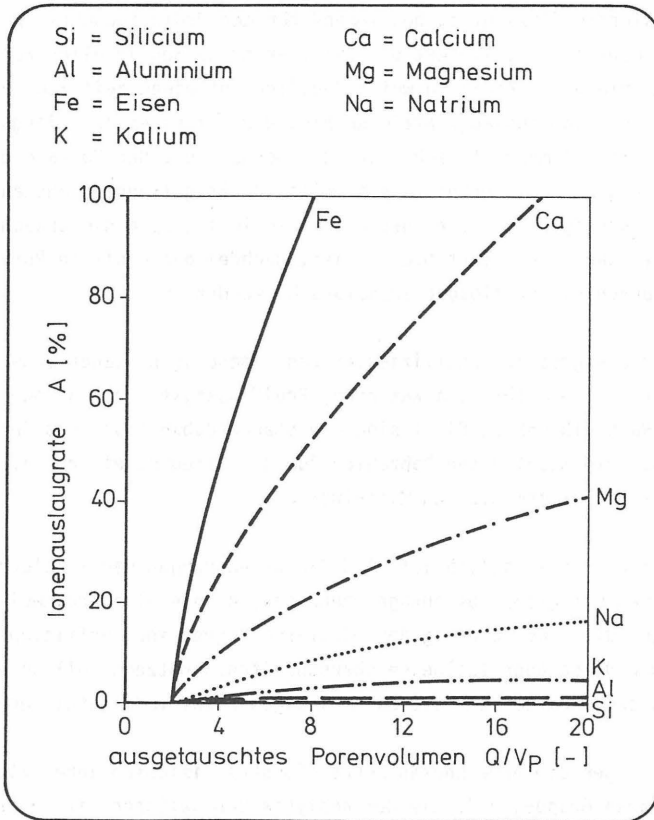


Bild 93: Vergleich der mittleren Ionenauslaugraten für alle analysierten Kationen

Hierbei wird deutlich, daß die Siliciumkationen als Zentralbausteine der Tetraeder wie auch die Aluminiumkationen als Zentralbausteine der Oktaeder des Kristallgitters der Tonminerale von den untersuchten anorganischen und organischen Säuren vergleichsweise nur sehr gering ausgelaugt werden.

Die Auslaugkurven stabilisieren sich langfristig bei weniger als 1 %. Die Reaktionsträgheit dieser Kationen kommt darüber hinaus auch in dem späten Beginn der Auslaugung (X-Achsenabschnitt) zum Ausdruck.

Ein geringfügig stärkerer Angriff der Säuren ist bei der Auslaugung der Kaliumkationen zu verzeichnen. Die mittlere Auslaugrate beträgt hier nach dem 20-fachen Porenvolumenaustausch jedoch lediglich 5 %.

Im Vergleich der Alkalikationen wurden für Natrium im Mittel etwa dreimal so große Auslaugraten ermittelt wie für Kalium. Nach einem 20-fachen Porenvolumenaustausch beträgt die Auslaugrate ca. 15 %.

In stärkerem Umfang ist auch Magnesium durch die Säuren auslaugbar und erreicht bis zum 20-fachen Porenvolumenaustausch eine etwa doppelt so große mittlere Auslaugrate (35 %) wie Natrium.

Zu den sehr stark auslaugfähigen Kationen zählen Calcium und Eisen, wobei sich für Calcium nach 18-fachem Porenvolumenaustausch eine mittlere Auslaugrate von etwa 100 % angeben läßt, während das gesamte in den Tönen enthaltene Eisen bereits nach einem ca. 8-fachen Porenvolumenaustausch ausgelaugt ist.

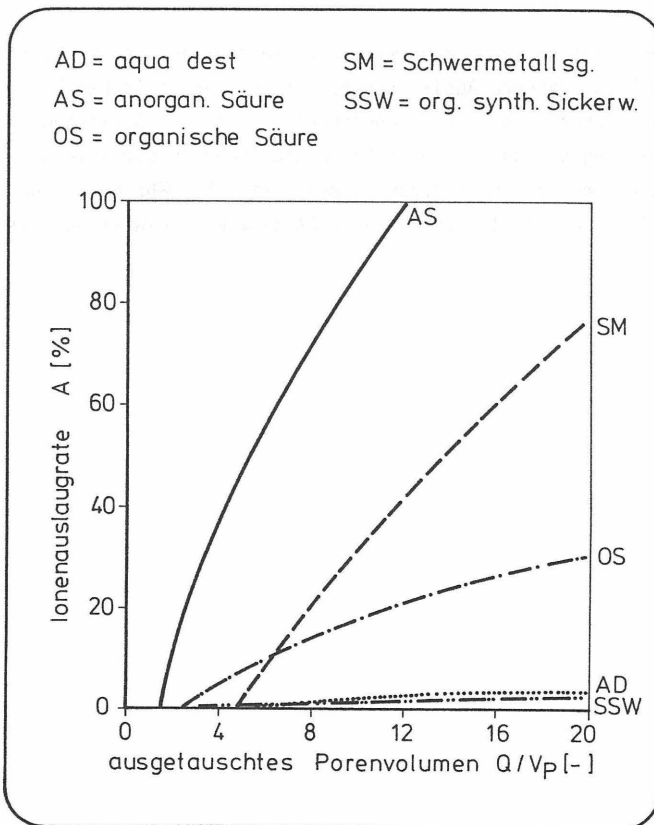


Bild 94: Vergleich der mittleren Ionenauslaugraten für die verwendeten Prüf Flüssigkeiten

Faßt man die ermittelten Auslaugraten für alle mit jeder Prüf Flüssigkeit gefahrenen Versuche zusammen und trägt diese wiederum über das ausgetauschte Porenvolumen auf, ergeben sich die in Bild 94 dargestellten Zusammenhänge.

Bei Durchsickerung mit destilliertem Wasser und der verwendeten organischen, synthetischen Sickerwasserlösung ($\text{pH} = 4,2$) kann kein signifikanter Angriff auf die in den drei Tonen vorhandenen Kationen festgestellt werden. Die durchschnittliche Auslaugrate liegt hier langfristig unter 5 %.

Ein starker Angriff ist bei der organischen Säure ($\text{pH} = 2,2$) zu verzeichnen. Die ausgeprägte Krümmung des entsprechenden Graphen deutet jedoch auch hier auf eine langfristige Stabilisierung der Auslaugungen bei einer maximalen Rate von etwa 40 % hin.

Die Schwermetalllösung ($\text{pH} = 2,9$) wie auch die anorganische Säure ($\text{pH} = 1$) zeigen erheblich stärkere Auslaugungen. Unterschiede zwischen beiden bestehen im wesentlichen in der Reaktionsschnelligkeit. Die Auslaugung durch die Schwermetalllösung beginnt wie Bild 94 verdeutlicht in signifikantem Umfang erst nach einem ca. 5-fachen Porenvolumenaustausch, während die anorganische Säure praktisch sofort mit den Tönen in heftige Wechselwirkung tritt.



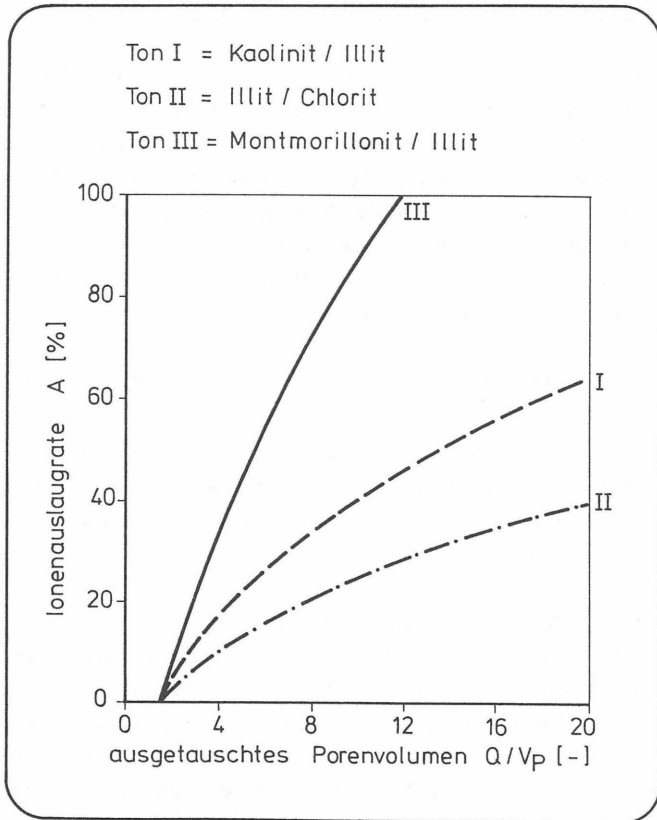


Bild 95: Vergleich der mittleren Ionenauslaugraten für die drei untersuchten Tone

Abschließend sollen die Auslaugraten unter Bezug auf die verschiedenen Tonmineralgehalte zusammengefaßt und dargestellt werden (Bild 95).

Im Vergleich der drei untersuchten Tone unterschiedlicher tonmineralogischer Zusammensetzung wird das große Reaktionspotential des Tones III (Montmorillonit/Illit) deutlich. Die geringste Reaktion mit den verwendeten Säuren ergeben sich beim Ton II, dessen Haupttonminerale als Illit und Chlorit bestimmt worden waren (vgl. Kap. 4). Zwischen diesen beiden Materialien ist der Ton I (Kaolinit/Illit) einzuordnen.

8. Bewertung der Ergebnisse und Folgerungen für die Praxis

Jedes mineralische Dichtungsmaterial besteht aus Feststoff, der aufgrund seines strukturellen Aufbaus Porenräume aufweist, die teils mit Gas (Porenluft), teils mit Flüssigkeit (Porenwasser) gefüllt sind. Zwischen diesen Phasen besteht unter den natürlichen äußeren Bedingungen eine scheinbare chemische Stabilität, die langfristig durch geologische Umwandlungsprozesse (Verwitterung) gestört wird. Eine im Gegensatz dazu kurzfristige Beeinträchtigung des stabilen Istzustandes stellt das Aufbringen eines reaktiven Mehrkomponentensystems (Deponiesickerwasser) dar.

Die vorliegenden Ergebnisse von 30 Langzeitdurchlässigkeitsprüfungen weisen nach, daß die Auswirkungen dieser Störung nicht durch Versuche erfaßt werden können, bei denen mit einer vergleichsweise einfachen Prüflösung (Wasser) anstelle des Mehrkomponentensystems gearbeitet wird, da sich beide Systeme in der Vielfältigkeit ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften erheblich unterscheiden können.

Den Nachweis hierfür liefern die Durchlässigkeitsdiagramme, wie sie in den Bildern 33 bis 38 zusammengestellt sind. Bei allen sechs Wasserdurchlässigkeitsversuchen wurden stets die geringsten Durchlässigkeitsbeiwerte ermittelt, die sich darüber hinaus bei allen Proben mit zunehmender Versuchsdauer noch weiter verringerten. Dies kann auf ein Quellen der Tone zurückgeführt werden, da in allen drei untersuchten Tonmaterialien mehr oder weniger große Anteile quellfähiger Tonminerale durch Röntgenanalyse nachgewiesen worden sind (vgl. Bild 23).

Darüber hinaus ist jedoch auch die sehr große Vergleichbarkeit im Wasserdurchlässigkeitsverhalten der entsprechenden Parallelproben augenfällig. Hier liegen die Differenzen der Meßwerte zweier Parallelproben in der Regel unter 10 % und damit in einer Größenordnung, die sich signifikant von den Differenzen, die zwischen Parallelproben mit Chemikalienlösung ermittelt worden sind, unterscheidet (Bild 96).

	Ton I	Ton II	Ton III
aqua dest	0,03	0,39	0,24
anorgan. Säure	1,27	9,70	5,70
organische Säure	10,00	26,80	11,40
Schwermetalllösung	1,77	36,90	0,34
organ. synth. Sickerwas.	2,35	8,90	1,23

Bild 96: Differenzen der maßgeblichen Durchlässigkeitsbeiwerte k_{end} entsprechender Parallelproben (alle Angaben in 10^{-11} m/s)

Es bleibt deshalb als eine Schlußfolgerung festzuhalten, daß bei der Wasserdurchlässigkeitsprüfung eines mineralischen Abdichtungsmaterials die Anzahl der zu prüfenden Probekörper nach üblichen geotechnischen Gesichtspunkten (s. dazu z.B. DIN 4021, Bl.1, SMOLTCZYK 1980, SCHULTZE/MUHS 1967) festgelegt werden kann. So weisen die vorliegenden Ergebnisse aus, daß eine homogene Materialgruppe durch die Ermittlung eines Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes mit ausreichender Genauigkeit (± 10 %) beschrieben werden kann.

Demgegenüber muß bei der Beaufschlagung mineralischer Materialien mit Chemikalienlösungen und Deponiesickerwässern mit einer Vielzahl komplexer Wechselwirkungen zwischen Prüflösung und Dichtungsmaterial gerechnet werden, wie sie in Kap. 3 eingehend beschrieben worden sind. Diese Wechselwirkungen können sowohl durchlässigkeitsmindernde, aber auch durchlässigkeitserhöhende Auswirkungen haben, nacheinander oder sich gegenseitig beeinflussend ablaufen und demzufolge zu einer erheblich größeren Streuung der ermittelten k-Werte führen. Es erscheint deshalb empfehlenswert, die Durchlässigkeitsprüfung mit Chemikalienlösungen auch bei einem homogen erscheinenden mineralischen Material stets an mehreren, jedoch mindestens zwei Proben parallel durchzuführen und als Er-

gebnis nicht nur einen Durchlässigkeitsbeiwert, sondern auch die ermittelte Streuung der Meßwerte anzugeben.

Bei den Durchlässigkeitsversuchen mit den verwendeten sauren Chemikalienlösungen wurden neben den größeren Meßwertabweichungen entsprechender Parallelproben auch im Vergleich des absoluten Durchlässigkeitsniveaus erheblich größere Durchlässigkeitsbeiwerte als bei Durchsickerung mit Wasser ermittelt.

Diese Durchlässigkeitserhöhungen betrugen bei den starken Säuren ($\text{pH} < 3$) das 5 bis 43-fache im Vergleich zur Durchlässigkeit gegenüber Wasser (Bild 68). Bei den schwachen Säuren stiegen die k-Werte maximal um das 10-fache. Allgemein liegen die Durchlässigkeitsbeiwerte damit in Größenordnungen, wie sie auch aus den in Kap. 3.3 zusammengestellten Untersuchungen hervorgehen.

Die Darstellung des Bildes 68 zeigt als wesentliche Aussage, daß eine Pauschalbeurteilung der Dichtungseigenschaften mineralischer Materialien gegenüber Chemikalienlösungen im Sinne von "Tone sind dicht gegenüber ..." nicht vorgenommen werden darf. So zeigt Bild 68 deutlich unterschiedliche Dichtungseigenschaften verschiedener Tone bei der gleichen Prüflösung. Auch ist eine Verallgemeinerung "Ton A hat bessere Dichtungseigenschaften als Ton B" nicht vertretbar. So wies Ton I unter der Einwirkung der organischen Säure im Vergleich aller Tone mit Abstand die größte Durchlässigkeit auf, besaß jedoch gegenüber der anorganischen Säure die geringste Durchlässigkeit. Diese Feststellung gilt für beide Parallelproben gleichermaßen.

Offensichtlich reagieren die Bestandteile des Tones I (Kaolinit/Illit) am empfindlichsten von allen drei Tönen auf die verwendeten organischen Lösungen, da ein ähnliches Verhalten auch beim organischen, synthetischen Sickerwasser zu beobachten war. Am günstigsten reagierte hier der Ton III (Montmorillonit/Illit), der gegenüber beiden organischen Prüflösungen nur geringe Durchlässigkeiten aufwies.

Diese Ergebnisse decken sich mit neuen Untersuchungen, die von ACAR/GOSH (1986) veröffentlicht worden sind und eine Verringerung der Durchlässigkeit von Tönen gegenüber organischen Lösungen bei zunehmender Aktivität dokumentieren (Bild 97).

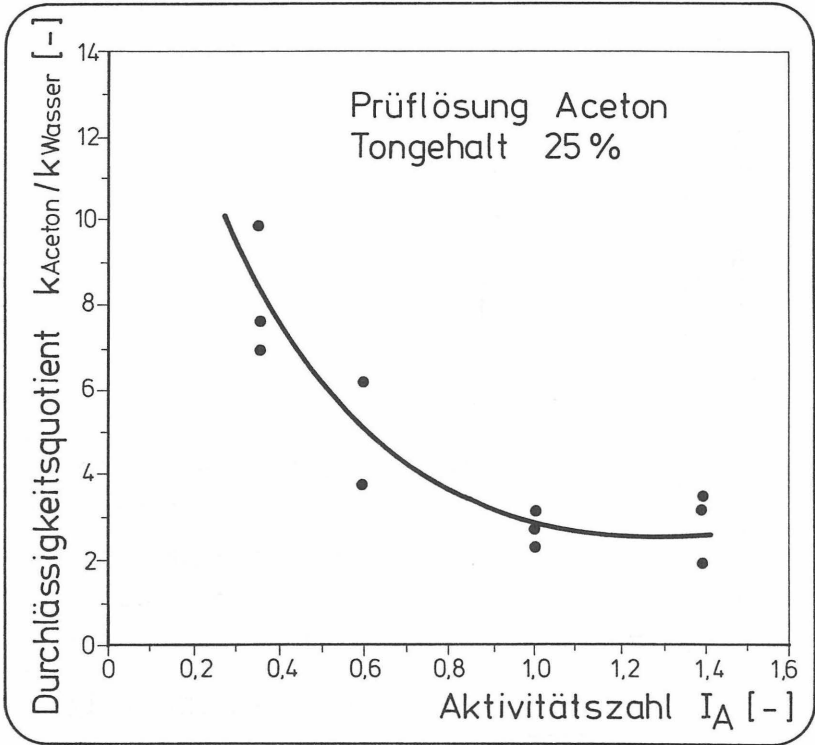


Bild 97: Verhältnis der Durchlässigkeitsbeiwerte $k_{\text{end}}/k_{\text{Wasser}}$ als Funktion der Aktivität nach ACAR/GOSH (1986)

Die Aktivität eines Tones wird in der Bodenmechanik durch die Aktivitätszahl I_A ausgedrückt, wobei I_A das Verhältnis der Plastizitätszahl I_p zum Massenanteil der Körnungen $d \leq 0,002$ mm eines Bodens angibt. Nach SMOLTZYK (1980) sind für $I_A < 0,75$ die in der Tonfraktion eines Bodens enthaltenen Tonminerale inaktiv (z.B. Kaolinit), bei $0,75 < I_A < 1,25$ normal aktiv (z.B. Illit) und bei $I_A > 1,25$ aktiv (z.B. Montmorillonit). Diese Angaben müssen jedoch als grobe Anhaltswerte verstanden werden und können keinesfalls eine röntgenographische Analyse des Tonmineralbestandes ersetzen.

Es soll jedoch an dieser Stelle auf diese Zusammenhänge hingewiesen werden, da ähnliche Tendenzen auch in den hier vorgestellten Untersuchungen ermittelt wurden (Bild 98).

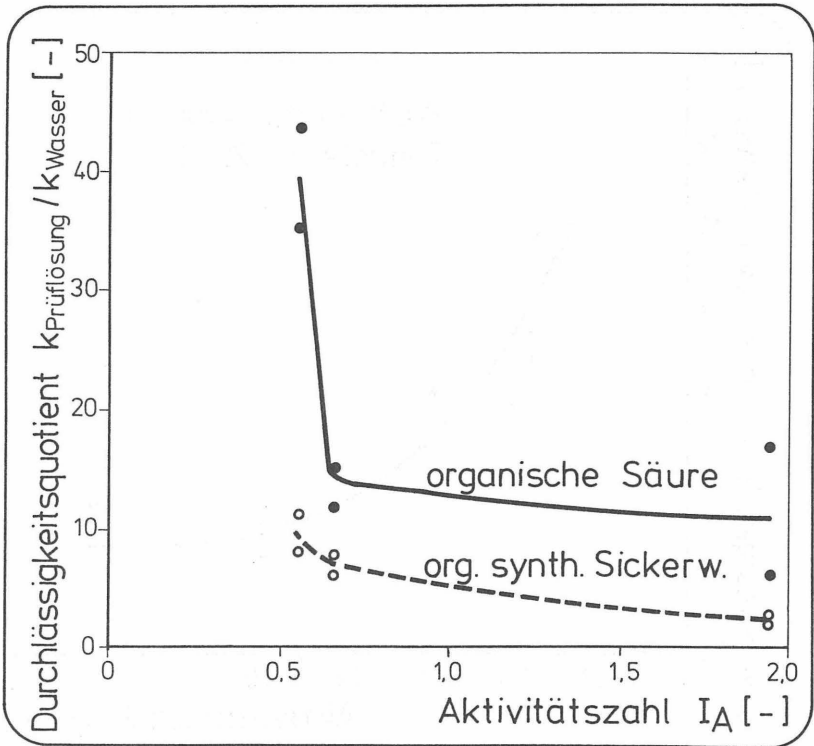


Bild 98: Verhältnis der Durchlässigkeitsbeiwerte $k_{\text{end}}/k_{\text{Wasser}}$ als Funktion der Aktivität der untersuchten Tone

Allgemein wird bei beiden Tönen mit geringen Anteilen quellfähiger, aktiver Tonminerale (10–18 %) eine stärkere Beeinträchtigung der Dichtigkeit durch saure, organische Lösungen festgestellt als beim stark quellfähigen Ton III (Montmorillonitgehalt > 40 %). Eine Feststellung, die auf anorganische Säuren nicht in gleichem Maße übertragen werden darf. Hier bringen beide Proben des Tones I und damit des kaolinitreichen Materials die günstigsten Ergebnisse. Die Unterschiede im Durchlässigkeitsverhalten sind hier jedoch nicht so stark wie bei den organischen Säuren, weshalb allgemein stark quellfähige Tone für Abdichtungszwecke bei möglicher Einwirkung anorganischer und organischer Säuren bevorzugt werden sollten.

Als eine weitere Schlußfolgerung geht aus den vorliegenden Ergebnissen hervor, daß man trotz der notwendigen aufwendigeren Versuchseinrichtung und der längeren Versuchsdauer auf eine Prüfung des Durchlässigkeitsverhaltens mineralischer Abdichtungsmaterialien mit Chemikalienlösungen nicht verzichten darf, wenn der vorgesehene Verwendungszweck z. B. für Deponieabdichtungen einen entsprechenden Kontakt in situ erwarten läßt. Die entsprechenden Durchlässigkeitsbeiwerte sind in der Regel um ein Vielfaches größer als bei der Prüfung mit Wasser, obwohl sich die physikalischen Eigenschaften der wäßrigen Lösungen im untersuchten Konzentrationsbereich nur geringfügig von Wasser unterscheiden.

Ein totales Versagen des Materiales mit Durchlässigkeiten in Größenordnungen, denen keine technische Dichtigkeit mehr zugesprochen werden kann (z. B. $k > 10^{-8}$ m/s), wurde in keinem Fall festgestellt, obwohl in allen Versuchen mit in der Praxis auszuschließenden großen hydraulischen Druckgradienten gearbeitet wurde.

Unter Berücksichtigung geringerer Durchlässigkeiten im prälinearen Bereich des Filtergesetzes (vgl. 4.3) und der Tatsache, daß in den Untersuchungen mit extrem hohen Ionenkonzentrationen gearbeitet wurde, können für die Tone unter realistischen Bedingungen durchweg erheblich kleinere Durchlässigkeiten unterstellt werden.

Die ermittelten k-Werte, wie sie in Bild 67 zusammengestellt sind, müssen demnach als Maximalwerte, die für alle vergleichbaren praktischen Anwendungen auf der sicheren Seite liegen, aufgefaßt werden.

Die für alle Durchlässigkeitsprüfungen dargestellten normierten Diagramme k/k_{end} (vgl. 5.1) weisen ferner eine Stabilisierung im Durchlässigkeitsverhalten mit fortschreitender Durchsickerung bei allen Untersuchungen nach. Da diese Stabilisierungen jedoch bei den Chemikalienlösungen durchweg auf einem höheren Niveau der k-Werte liegen als zu Versuchsbeginn bedeutet dies, daß derartige Versuche keinesfalls als Kurzzeitversuche gefahren werden dürfen, sondern daß diese bis zur nachweislichen Konstanz der ermittelten k-Werte über eine ausreichend lange Versuchsperiode durchgeführt werden müssen.

Die ermittelten Auslaugraten (Bilder 71 bis 85) belegen die von CLARKE bereits 1924 (WEDEPOHL 1967) aufgestellte Aussage: "Jedes Gestein mag als ein chemisches System angesehen werden, in dem durch verschiedene Substanzen che-

mische Reaktionen ausgelöst werden können. Jede derartige Zufuhr veranlaßt eine Störung des Gleichgewichts in Richtung auf ein neues System, das sich unter den neuen Bedingungen selbst wiederum stabilisiert."

Insofern darf für einen Ton gegenüber Deponiesickerwässern Beständigkeit nicht mit chemischer Inertheit gleichgesetzt werden, sondern es muß langfristige Stabilisierung gefordert werden. Diese Stabilisierung ist mit Veränderungen im Durchlässigkeitsverhalten verbunden; ihre Prüfung sollte Hauptbestandteil der Eignungsuntersuchungen sein. Ziel der Eignungsprüfung ist dann, das veränderte, jedoch langfristig stabile neue Niveau der Durchlässigkeitsbeiwerte sicher anzugeben.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungsergebnisse belegen, daß jeder Durchlässigkeitsversuch mit wäßrigen Chemikalienlösungen allgemein durch zwei Versuchsphasen charakterisiert werden kann:

Phase 1:

Der zu prüfende Probekörper wird mit einer Chemikalienlösung beaufschlagt. Die natürliche Porenlösung wird in einem Durchmischungs- und Verdrängungsprozeß stetig durch die Chemikalienlösung ersetzt.

Je nach Art und Konzentration der in der Chemikalienlösung dissoziierten Ionen sowie der Aggressivität (Säure- bzw. Basenstärke) kommt es zu mehr oder weniger starken chemischen Wechselwirkungen zwischen Sickerflüssigkeit und Feststoff.

Dementsprechend wird unmittelbar zu Beginn der Prüfung eine Durchlässigkeit gemessen, die lediglich für die natürliche Porenlösung (i. a. Wasser) repräsentativ ist. Mit weiterem Versuchsablauf werden Schwankungen im Durchlässigkeitsverhalten bemerkbar sein, deren Größe und Dauer von der Heftigkeit der chemischen Wechselwirkungen bestimmt wird.

Phase 2:

Chemische Wasseranalysen der Prüfflüssigkeiten, die kontinuierlich über die gesamte Versuchsdauer durchgeführt werden, können herangezogen werden, um nachzuweisen, daß das System Prüfflüssigkeit-Porenlösung-Feststoff eine stabile Gleichgewichtsphase erreicht hat. Diese Gleichgewichtsphase wird dadurch gekennzeichnet, daß weder Ionenanlagerungen (Adsorptionen) noch Ionen-ausspülungen (Desorptionen) festgestellt werden.

Erst der zu diesem Zeitpunkt meßbare konstante Durchlässigkeitsbeiwert repräsentiert das Durchlässigkeitsmaß des Dichtungsmaterials gegenüber der verwendeten Chemikalienlösung.

Obwohl es nie Gegenstand und Ziel dieser Arbeit war, mineralogisch-geochemische Grundlagenforschung zu betreiben, können auf der Basis der statistischen Auswertungen der ermittelten Ionenauslaugraten einige qualitative Zusammenhänge verdeutlicht werden. Wie Bild 93 zeigt, werden die Zentralkationen des Kristallgitters der Tonminerale Si und Al durch die verwendeten Prüflösungen nicht nachweisbar ausgelaugt. Eine hydrolytische Zerstörung des Kristallgitters der Tonminerale wie sie in der Literatur häufig als Versagenskriterium beschrieben wird (vgl. Kap. 3) scheint demnach - zumindest für die verwendeten Säuren - ausgeschlossen.

Unter den natürlichen Porenzementen nehmen die Eisen-, Karbonat- und Sulfatzemente die bedeutendste Rolle ein (vgl. Bild 13). Für Fe und Ca wurden jedoch im Mittel die größten Auslaugraten analysiert. Außerdem erkennt man in den Bildern 71 bis 85, daß extreme Durchlässigkeitserhöhungen stets dann zu verzeichnen waren, wenn auch ein starker Anstieg der Auslaugung von Fe und Ca ermittelt wurde. Dies deutet darauf hin, daß die Auflösung der Porenzemente durch die verwendeten Säuren ursächlich zur Vergrößerung der Anfangsdurchlässigkeiten beigetragen hat und damit die Beständigkeit der Porenzemente gegenüber Deponiesickerwässern bei der Eignungsbeurteilung mineralischer Dichtungsmaterialien von größter Bedeutung ist. Da jedoch die bei der Auflösung der Porenzemente unter Umständen neu entstehenden Salze und Komplexe derzeit analytisch noch nicht erfaßbar sind (KÖHLER 1987) bleiben entsprechende Untersuchungen weiteren Forschungsarbeiten vorbehalten.

Bei der Übertragung der Ergebnisse dieser Untersuchungen auf die Eignungsprüfung mineralischer Deponieabdichtungen ist ferner zu berücksichtigen, daß die Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Prüfflüssigkeiten unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten erfolgte, um eine möglichst große Bandbreite von Säuren zu prüfen. Als für Hausmülldeponien repräsentative Prüfflüssigkeit scheint jedoch unter Berücksichtigung der Untersuchungen von EHRIG (1980) lediglich die organische synthetische Sickerwasserlösung geeignet (0,15 mol Natriumacetat, 0,15 mol Essigsäure, 0,05 mol Glycin, 0,007 mol Salizylsäure).

Dementsprechend wird diese Lösung für die Eignungsprüfung mineralischer Dichtungsmaterialien als repräsentative Prüfflüssigkeit empfohlen. Bei der Auswahl weiterer Prüfflüssigkeiten sollten darüber hinaus natürliche Deponiesickerwässer berücksichtigt werden, die aus Hausmülldeponien vergleichbarer Zusammensetzung zu verschiedenen Betriebsphasen (saure Gärung, Methangärung) abgezogen werden können. Ihr Einfluß auf die Dichtungswirkung von Tonen wurde mit den vorliegenden Untersuchungen nicht erfaßt. Einzelne durchgeführte Untersuchungen belegen jedoch, daß grundsätzlich von ähnlichen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann.

Zur Absicherung, daß die Eignungsprüfung bis zur Stabilitätsphase durchgeführt wurde (Änderung der täglich gemessenen k -Werte um weniger als $\pm 10\%$, näherungsweise horizontaler Verlauf der Auslaugraten) sollten chemische Analysen der aussickernden Prüfflüssigkeit durchgeführt werden.

Die chemischen Analysen sollten sich bei diesen Untersuchungen zur besseren Interpretation und Absicherung auf mehrere der im Dichtungsmaterial bzw. in der Prüfflüssigkeit hauptsächlich vorhandenen Ionen erstrecken.

Neben den Standardparametern pH und Leitfähigkeit können hier die Analysen der Si-, Al-, Fe-, Ca-, Mg-, Na- und K-Kationen als grundlegende Parameter genannt werden.

Die Wasserproben sollten entsprechend den einschlägigen Richtlinien (z. B. DIN 38402, T. II - Probenahme von Abwasser) genommen und konserviert werden.

Bei den chemischen Analysen müssen die gültigen Fachrichtlinien berücksichtigt werden, wie sie z.B. in den DIN-Normen 38402, 38404, 38405 etc. aufgeführt sind.

Wird auf die Durchführung der chemischen Analysen verzichtet, sollte die während der Eignungsprüfung durchsickerte Prüfflüssigkeit mindestens dem 20-fachen Porenvolumen entsprechen. Unter Zugrundelegung des Darcy'schen Gesetzes können dann auf der sicheren Seite liegend für eine 1,0 m starke Deponiebasisabdichtung bei 2,0 m Sickerwasseraufstau für beliebige Durchlässigkeitswerte und nach Verdichtung übliche Porenanteile die aus Bild 99 abzulesenden Zeiträume repräsentiert werden.

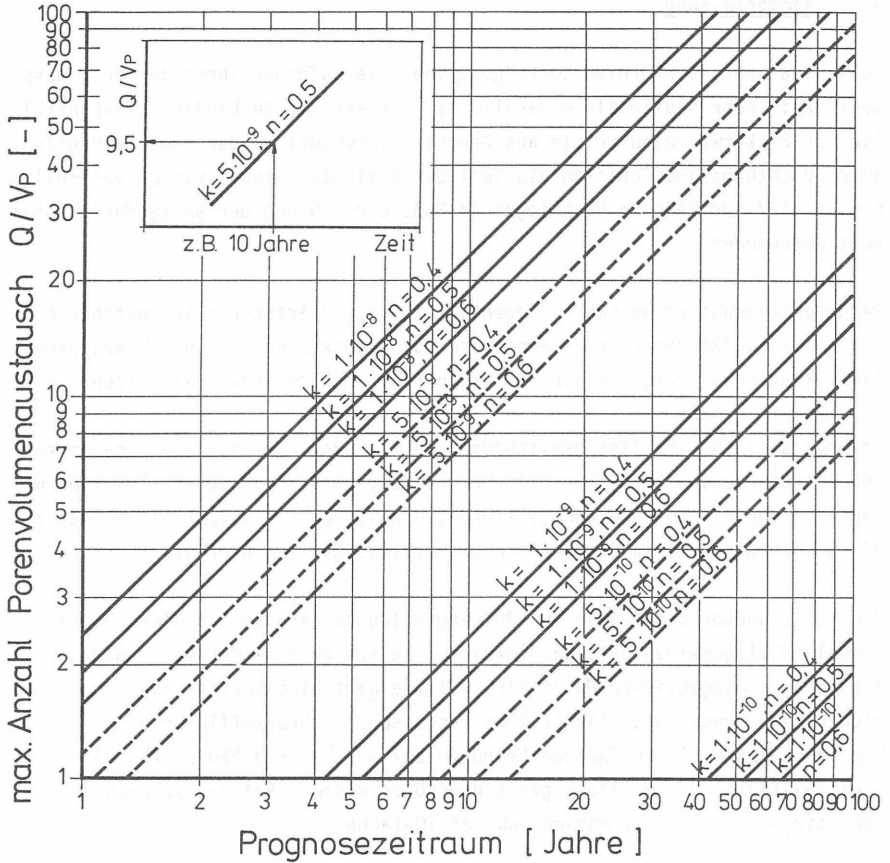


Bild 99: Bemessung der in der Eignungsprüfung auszutauschenden Flüssigkeitsmenge

Analyseergebnisse und ermittelte Durchlässigkeitsbeiwerte sollten beide graphisch über die Sickerwassermenge bzw. das Porenvolumen aufgetragen werden, so daß das langfristige Durchlässigkeitsverhalten sicher beurteilt werden kann.

9. Zusammenfassung

Tone sind sehr feinkörnige Lockergesteine, die aufgrund ihrer geringen Wasserwegsamkeit sehr häufig als mineralische Barriere zur Verhinderung unkontrollierter Sickerwasseraustritte aus Deponien verwendet werden. Zur Beurteilung ihrer Dichtungseigenschaften als Teil des Basisabdichtungssystems von Mülldeponien wird zur Zeit in überwiegendem Maße die Prüfung der Wasserdurchlässigkeit angewendet.

Deponiesickerwässer weisen im Gegensatz zu wasserwirtschaftlich nutzbaren Grundwasservorkommen eine heterogenere Zusammensetzung auf und können erhebliche Mengen an anorganischen und organischen Schadstoffen beinhalten.

Im Gegensatz zu Durchlässigkeitsprüfungen mit Wasser werden die Ergebnisse von entsprechenden Versuchen mit chemisch aggressiven Schadstofflösungen wesentlich durch chemische Wechselwirkungen zwischen den Hauptkationen der tonigen Dichtungsmaterialien und den Sickerflüssigkeiten geprägt.

Die vorliegenden Ergebnisse von 30 Langzeitdurchlässigkeitsprüfungen weisen sowohl im allgemeinen Durchlässigkeitsverhalten während der Versuchsdauer als auch im maßgeblichen Durchlässigkeitsbeiwert eine Beeinflussung der Dichtungswirkungen natürlicher Tone durch saure Schadstofflösungen nach. Die Durchlässigkeitserhöhungen betrugen bei den starken Säuren ($\text{pH} < 3$) das 5 bis 43-fache der Durchlässigkeit gegenüber Wasser. Bei den schwachen Säuren stiegen die k -Werte maximal um das 10-fache.

Die während der Versuche bei allen Chemikalienlösungen festgestellten Durchlässigkeitserhöhungen betrugen in der Regel das 5-fache des k -Wertes des ersten Porenvolumenaustausches und stiegen im Einzelfall für die starke Säure auf das 10-fache an. Mit fortschreitender Versuchsdauer trat jedoch in allen Untersuchungen eine Stabilisierung des Durchlässigkeitsverhaltens ein.

Bei allen Durchlässigkeitsprüfungen wurden Ionenauslaugungen festgestellt, die auf komplexen chemisch-physikalischen Wechselwirkungen beruhen. Die analysierten Ionenauslaugungen stabilisieren sich mit fortschreitender Durchsickerung in Hinblick auf ein chemisch stabiles System und können durch die Durchlässigkeitsversuche begleitende chemische Wasseranalysen quantifiziert werden.

Aufgrund der bestehenden chemischen Wechselwirkungen zwischen den Feststoffen und Chemikalienlösungen darf für einen Ton Beständigkeit nicht mit chemischer Inertheit gleichgesetzt werden, sondern es muß langfristige Stabilität gefordert werden. Das Erreichen dieser Stabilität ist mit Veränderungen im Durchlässigkeitsverhalten verbunden, dessen Prüfung Hauptbestandteil der Eignungsuntersuchungen sein muß.

Ziel der bodenphysikalischen Eignungsprüfung ist damit, das veränderte, jedoch langfristige stabile neue Niveau der Durchlässigkeitsbeiwerte für Deponiesickerwässer sicher angeben zu können.

Für die Durchlässigkeitsprüfung mineralischer Abdichtungsmaterialien mit Chemikalienlösungen bedeutet dies, daß derartige Versuche keinesfalls als Kurzzeitversuche gefahren werden dürfen, sondern daß diese bis zur nachweislichen Konstanz der ermittelten k-Werte über eine ausreichend lange Versuchsperiode durchgeführt werden müssen.

10. Literaturverzeichnis

- ACAR, Y.B. / GHOSH, A., 1986: Role of activity in hydraulic conductivity of compacted soils permeated with acetone, Proc. of the International Symposium on Environmental Geotechnology, ENVO Publishing Company Inc., Bethlehem (USA)
- ANDERSON, D.C. / JONES, S.G., 1983: Clay barrier-leachate interaction, Proc. of the 4th National Conference on Management of Uncontrolled Hazardous Waste Sites, Washington, D.C. (USA)
- BACH, R. / DEUEL, H., 1953: Über das Bodengefüge, aus: Schweizerische Zeitschrift f. d. Forstwesen H. 104, S. 193-206
- BAMBERG, G., 1984: Statistik, 3. Aufl., Oldenbourg Verlag, München
- BARROW, G. M., 1977: Physikalische Chemie T.3, 2. Aufl., Bohmann-Verlag, Heidelberg/Wien
- BASAK, P. / MADHAV, M.R., 1976: Hydraulic conductivity in surface active soils, aus: Australien Journal of Soil Research H. 14, S. 121-127
- BEESE, F., 1982: Gesetzmäßigkeiten beim Transport gelöster Stoffe im Boden, aus: Beiträge zur Hydrologie - Sonderheft 4, S. 267-300
- BODE, E., 1977: Grundwissen in Statistik, Ernst Reinhardt Verlag, München
- BRAND, W., 1963: Probleme bei Verwendung schluffiger und toniger Böden als Baustoff im Erd- und Straßenbau, aus: Zement-Kalk-Gips H. 6, S. 86-93
- BROWN, K.W. / ANDERSON, D.C., 1983: Effects of organic solvents on the permeability of clay soils, Forschungsbericht der US EPA Nr. 600/2-83-016, Cincinnati (USA)
- COLEMAN, N.T. / CRAIG, D., 1961: The spontaneous alteration of hydrogen clay, aus: Soil Science No. 91, S. 14-18
- DORFNER, K., 1970: Ionenaustauscher, 3. Aufl., Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin

- DROSCH, W. / KELLER, H., 1972: Universelle Entgiftungsmittel für chemische Kampfstoffe, aus: Zeitschrift Zivilverteidigung H. 2, S. 68-74
- DUYNISFELD, W.H.M., 1983: Entwicklung von Simulationsmodellen für den Transport von gelösten Stoffen in wasserungesättigten Böden und Lockersedimenten, Forschungsbericht Nr. 102 02 303, Umweltbundesamt, Berlin
- EHRIG, H.-J., 1980: Beitrag zum quantitativen und qualitativen Wasserhaushalt von Mülldeponien, 2. erweiterte Auflage, Heft 26 der Veröffentlichungen des Instituts f. Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität Braunschweig
- ENDELL, K., 1941: Die Quellfähigkeit der Tone im Baugrund und ihre bautechnische Bedeutung, aus: Die Bautechnik H. 19, S. 201-209
- FANG, H.Y. / EVANS, J.C., 1986: Analysis, design and construction of hazardous waste control systems, Proc. of the International Symposium on Environmental Geotechnology, ENVO Publishing Company Inc., Bethlehem (USA)
- FEESER, V., 1983: Einführung in die Geologie für Bauingenieure, Vorlesungsumdruck des Instituts f. Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Braunschweig
- FINNO, J.R. / SCHUBERT, W.R., 1986: Clay liner compatibility in waste disposal practice, aus: Journal of Environmental Engineering H.6, S. 1070-1085
- FREY, W. / BUCHER, K. / NIES, P., 1963: Erfahrungen bei einer Bodenverbesserung mit Kalk, aus: Straßenbautechnik H.17, S. 1134-1138
- FOCHTBAUER, H. / MÖLLER, G., 1970: Sediment-Petrologie T. II - Sedimente und Sedimentgesteine, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- GÖDECKE, H.J., 1980: Entwicklung eines Filtergesetzes für die Porenwasserdurchströmung feinkörniger Böden unter kleinen Druckgradienten, aus: Die Bautechnik, H.6, S. 184-193
- GOUY, G., 1910: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, aus: Ann. Phys. Serie 4, Nr.9, S. 457-468

- GREENBERG, J.A. / MITCHELL, J.K. / WITHERSPOON, 1973: Coupled salt and water flow in a groundwater basin, aus: Journal of Geophysical Research H.27, S. 6341-6353
- GRIM, R.E., 1968: Clay Mineralogy, 2. Edition, Mc Graw-Hill-Book-Company, New York / St. Louis / St. Francisco (USA)
- HARTGE, K.H., 1978: Einführung in die Bodenphysik, 1. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- HEERING, M. / MITCHELL, H., 1961: Lime soil mixtures, aus: Highway Research Board, Nr. 304, S. 811-832
- HEITFELD, K.H. / OLZEM, R. / STOLPE, H., 1979: Untersuchungen zur Beurteilung der Dichtigkeit des Untergrundes bei der Standortauswahl für Sonderabfalldeponien, unveröffentlichtes Gutachten im Auftrag d. Landesamtes f. Wasser u. Abfall Nordrhein-Westfalen
- HOFMANN, U., 1964: Oberflächenladung und Rheologie der Tonminerale, aus: Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft H.2, S. 680-686
- HOFMANN, W., 1961: Verbesserung von bindigen Böden mit Kalk, aus: Straße und Verkehr H.3, S. 116-119
- JÄGER, B., 1984: Abfallverwertung in der Bundesrepublik Deutschland - Verfahren, Entwicklungstendenzen und neue Technologien der Abfallentsorgung, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Referat 423, Bonn
- JASMUND, K., 1951: Die silicatischen Tonminerale, Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- KELLER, W.D., 1964: Process of origin and alteration of clay minerals, aus: Soil Clay Mineralogy, S. 3-76, University of North Carolina Press, Chapel Hill (USA)
- KEZDI, A., 1969: Handbuch der Bodenmechanik Bd. I, VEB-Verlag für Bauwesen, Berlin

- KOHLER, E., 1987: Mineralogische Untersuchungen an Abdichtungsmaterialien, aus: Beiheft 24 zu Müll und Abfall, S. 69-79, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- KOHLER, E. / MORTEANI, G., 1984: Bewertung des Tonbarrierenkonzeptes unter besonderer Berücksichtigung der Permeabilität und den chemischen Reaktionen zwischen Tonmineralen und organischen Lösungen, Forschungsbericht Nr. 102 03 409/01, Umweltbundesamt Berlin
- KORTOM, G., 1970: Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße
- KOVACS, G., 1957: A microszivarges el meleti vizsgalata, aus: Hidrologiai Közlöny H.37 (dt. Übersetzung) S. 210-223
- KRAUSKOPF, K.B., 1956: Dissolution and precipitation of silica at low temperatures, aus: Geochim. Cosmochim. Acta H.10, S. 1-27
- KRENKLER, K., 1980: Chemie des Bauwesens Bd. 1, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg / New York
- KREYSZIG, E., 1977: Statistische Methoden und ihre Anwendung, 6. Aufl., Verlag Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen
- KUPKE, P., 1979: Entwicklung empirischer Formeln für experimentell gewonnene Daten, aus: Das stationäre Mischwerk H.4, S. 5-14
- LAMBE, T.W., 1958: The structure of compacted clay, Proc. of the Americ. Soc. of Civil Engineers, S. 1654/1-34
- LUTZ, J.F. / KEMPER, W.D., 1959: Intrinsic permeability of clay as affected by clay water interaction, Soil Science H.3, S. 83-90
- MATTES, S., 1983: Mineralogie, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York / Tokio
- MATTHESS, G., 1973: Die Beschaffenheit des Grundwassers, Bornträger Verlag, Berlin / Stuttgart

- Mc DOWELL, C., 1959: Stabilisation of soils with lime, lime fly-ash and other lime reactive materials, aus: Highway Research Board, Nr. 231, S. 205-215
- Mc. NEAL, B.L., 1968: Prediction of the effect of mixed-salt solutions on soil hydraulic conductivity, aus: Soil Science, S. 190-193
- Mc. NEAL, B.L. / COLEMAN, N.T., 1966: Effect of solution composition on soil hydraulic conductivity, aus: Soil Science H.30, S. 308-313
- MILLER, R.J. /LOW, P.F., 1963: Threshold gradient for water flow in clay systems, Proc. of the Soil Science Society of America Nr. 27, S. 605-609
- MILLOT, G., 1970: Geology of clays, Springer Verlag, New York / Heidelberg / Berlin / Paris
- MITCHELL, J.K., 1956: The fabric of natural clay and its relation to engineering properties, aus: Highway Research Board Nr. 22, S. 693-713
- MITCHELL, J.K., 1976: Fundamentals of soil behaviour, John Wiley and Sons, New York / London / Sydney / Toronto
- NÄSER, K.-H., 1971: Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, 12. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- NAGHSHINEH- POUR, B. / KUNZE, G.W. /CARSON, C.D., 1969: The effect of electrolyte composition on hydraulic conductivity of certain Texas soils, aus: Soil Science H.36, S. 124-127
- NAGY, I.V. / KARADI, G., 1961: Untersuchungen über den Gültigkeitsbereich des Gesetzes von Darcy, aus: Österreichische Wasserwirtschaft H.12, S. 281-287
- OLSEN, H.W., 1962: Hydraulic flow through saturated clays, aus: Clays and Clay Minerals H.9, S. 131-161
- OLSEN, S.R. / WATANABE, F.S., 1959: Solubility of calcium carbonate in calcerous soils, aus: Soil Science H.3, S. 123-129

- PAVILOVSKI, V.M., 1983: Varying permeability of clayey soils linings, All-Union Research Institute "Vodgeo", Moscow (USSR)
- PEIRCE, J.J. / SKALLFORCE, G.B., 1984: Effects of inorganic leachates on clay liner permeability, Forschungsbericht Nr. 68-03-3149, 24-1 der US EPA, Cincinnati (USA)
- POHL, K.D. / SCHWIETE, H.E., 1969: Untersuchungen zum Problem der Bindung organischer Bestandteile an Tonminerale, aus: Ber. Dtsch. Keram. Ges. H.11, S. 587-593
- QUIRK, J.P. / SCHOFIELD, R.K., 1955: The effects of electrolyte concentrations on soil permeability, aus: Soil Science H.2, S. 163-178
- ROSEN, M.J., 1968: Modification of the permeability of loess by electrolytes, aus: Soil Science H.1, S. 51-56
- SACHS, L., 1974: Angewandte Statistik, Springer Verlag, Berlin
- SCHEFFER / SCHACHTSCHABEL, 1984: Lehrbuch der Bodenkunde 11. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- SCHÜTTLER, U., 1983: Hydrochemische Untersuchungen von Sickerwässern unterhalb von Abfallablagerungen, ihr Verhalten im Untergrund und Methoden zur statistischen Darstellung, Dissertation RWTH Aachen
- SCHWARZE, J., 1983: Grundlagen der Statistik, 2. Aufl., Verlag Neue Wirtschaftsbrieft, Herne / Berlin
- SCHWIETE, H.E. / GÜNTHER, K. / LUDWIG, U., 1968: Über die Verfestigung tonhaltiger Böden mit hydraulischen Bindemitteln, Heft 75 der Forschungsberichte aus Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Bundesminister f. Verkehr, Bonn
- SIMONS, H. / REUTER, E., 1985: Entwicklung von Prüfverfahren und Regeln zur Herstellung von Deponieabdichtungen aus Ton zum Schutz des Grundwassers, Heft 18 der Mitteilungen des Institut f. Grundbau u. Bodenmechanik der Technischen Universität Braunschweig

- SMOLTCZYK, W., 1980: Grundbautaschenbuch Teil 1, 3. Aufl., Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin / München / Düsseldorf
- STERN, O., 1924: Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht, aus: Zeitschrift Elektrochemie Nr. 30, S. 508-516
- SWARTZENDRUBER, D., 1962: Non-Darcy flow behaviour in liquid-saturated porous-media, aus: Journal of Geophysical Research Vol.67, No.11, S. 5205-5213
- Umweltbundesamt 1984: Daten zur Umwelt 1984, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Umweltbundesamt 1986: Daten zur Umwelt 1986, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- UNGER, R., 1958: Verbesserung von Schluffböden durch Kalk, aus: Straße und Autobahn Heft 11, S. 418-421
- V. ESBECK-PLATEN, H., 1986: Studienblätter zur Vorlesung Ingenieurgeologie im Grund- und Tunnelbau, Institut f. Grundbau u. Bodenmechanik der Technischen Universität Braunschweig
- V. OLPHEN, H., 1977: Clay Colloid Chemistry, 2. Edition, John Wiley and Sons, New York / London / Sidney / Toronto
- VEES, E., 1970: Die Gesetzmäßigkeiten der Ionenbeläge und ihre Heranziehung zur Deutung des Verhaltens bodenmechanischer Kenngrößen, Dissertation Universität Stuttgart
- WEDEPOHL, K.H., 1967: Geochemie, Sammlung Göschen Band 1224, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin
- WEISS, A., 1958: Der Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-Vermiculit- und Montmorillonitgruppe, aus: Zeitung für angewandte organische Chemie H. 297, S. 257-286
- WEISS, A. / MEHLER, A. / KOCH, G. / HOFMANN, U., 1956: Über das Anionenaustauschvermögen der Tonmineralien, aus: Zeitschrift für angewandte organische Chemie H.284, S. 247-271
- WEY, R. / SIFFERT, B., 1961: Reactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al et Mg, aus: Colloques internationale Band 105, S. 11-23

Si ⁴⁺ $y=a \cdot x^b + c$	Probe	Ton I (Kaol./ Illit)				Ton II (Illit/Chlorit)				Ton III (Mont./Illit)			
		a	b	c	B ²	a	b	c	B ²	a	b	c	B ²
aqua dest.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
anorgan. Säure	1	$8,9 \cdot 10^{-5}$	1,092	$-2,8 \cdot 10^{-3}$	0,999	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,904	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,999	$3,6 \cdot 10^{-5}$	1,055	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,999
	2	$8,9 \cdot 10^{-5}$	1,082	$-1,3 \cdot 10^{-2}$	0,999	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,876	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,999	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1,082	$-1,3 \cdot 10^{-4}$	0,999
organ. Säure	1	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,388	$-2,6 \cdot 10^{-2}$	0,998	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,784	$-5,1 \cdot 10^{-2}$	0,999	$2,6 \cdot 10^{-6}$	1,024	$-2,3 \cdot 10^{-4}$	0,991
	2	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,834	$6,7 \cdot 10^{-3}$	0,998	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,813	$-3,0 \cdot 10^{-2}$	0,994	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,655	$-6,2 \cdot 10^{-4}$	0,974
Schwer-metallsg.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
org. synth. Sickerwas.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	$7,3 \cdot 10^{-2}$	0,207	-0,234	0,976	—	—	—	—	—	—	—	—

Al ³⁺ $y = a \cdot x^b + c$	Probe	Ton I (Kaol./ Illit)				Ton II (Illit/Chlorit)				Ton III (Mont./Illit)			
		a	b	c	B ²	a	b	c	B ²	a	b	c	B ²
aqua dest.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
anorgan. Säure	1	0,155	0,554	-1,139	0,999	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,466	0,170	0,974	$8,2 \cdot 10^{-2}$	0,435	-0,669	0,989
	2	0,111	0,618	-1,536	0,999	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,453	0,332	0,997	$5,3 \cdot 10^{-2}$	0,483	-0,501	0,989
organ. Säure	1	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,324	-0,196	0,997	1,685	0,867	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,995	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,721	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	0,994
	2	0,259	$9,7 \cdot 10^{-2}$	-0,435	0,947	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,966	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,989	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1,031	$-4,1 \cdot 10^{-3}$	0,999
Schwer- metallsg.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
org. synth. Sickerwas.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,873	$-2,7 \cdot 10^{-4}$	0,999	—	—	—	—

Fe^{3+} $y = a \cdot x^b + c$	Probe	Ton I (Kaol./ Illit)				Ton II (Illit/Chlorit)				Ton III (Mont./Illit)			
		a	b	c	B^2	a	b	c	B^2	a	b	c	B^2
aqua dest.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
anorgan. Säure	1	165,340	$8,3 \cdot 10^{-2}$	-229,60	0,784	84,056	$7,7 \cdot 10^{-2}$	-124,05	0,782	311,387	$5,2 \cdot 10^{-2}$	-407,98	0,902
	2	233,29	$7,0 \cdot 10^{-2}$	-311,82	0,869	47,797	$7,3 \cdot 10^{-2}$	-37,231	0,812	585,95	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-642,93	0,878
organ. Säure	1	18,555	0,199	-52,991	0,995	0,352	0,411	-3,285	0,989	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,990	0,340	0,999
	2	—	—	—	—	35,409	0,119	-78,012	0,889	$5,9 \cdot 10^{-2}$	0,581	-1,051	0,996
Schwer- metallsg.	1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,762	$-9,3 \cdot 10^{-2}$	0,996	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
org.synth. Sickerwas.	1	0,154	0,567	-1,294	0,998	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,995	$-9,3 \cdot 10^{-3}$	0,989	—	—	—	—
	2	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,850	-3,895	0,992	$6,7 \cdot 10^{-3}$	0,750	-1,098	0,996	—	—	—	—

Ca^{2+} $y = a \cdot x^b + c$	Probe	Ton I (Kaol./ Illit)				Ton II (Illit/Chlorit)				Ton III (Mont./ Illit)			
		a	b	c	B^2	a	b	c	B^2	a	b	c	B^2
aqua dest.	1	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,718	-0,307	0,995	0,149	0,275	-0,768	0,998	6,552	$5,4 \cdot 10^{-2}$	-5,728	0,941
	2	$4,1 \cdot 10^{-2}$	0,587	-0,697	0,996	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,508	-0,291	0,937	—	—	—	—
anorgan. Säure	1	121,846	$3,9 \cdot 10^{-2}$	-84,412	0,824	$8,4 \cdot 10^{-2}$	0,773	13,050	0,997	25,278	0,260	-90,36	0,973
	2	172,150	$2,9 \cdot 10^{-2}$	-155,034	0,881	0,153	0,633	2,845	0,985	19,916	0,274	-73,795	0,991
organ. Säure	1	8,946	0,285	-24,288	0,977	—	—	—	—	132,719	$5,8 \cdot 10^{-2}$	-148,73	0,876
	2	5,154	0,309	-24,498	0,984	19,732	$7,3 \cdot 10^{-2}$	25,646	0,513	243,139	$6,0 \cdot 10^{-2}$	-308,48	0,990
Schwer-metallsg.	1	—	—	—	—	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,342	-1,637	0,998	$4,7 \cdot 10^{-5}$	1,854	1,474	0,996
	2	—	—	—	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,496	-7,627	0,979	$5,0 \cdot 10^{-5}$	1,846	1,739	0,995
org.synth. Sickerwas.	1	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,941	2,738	0,999	0,192	0,692	-7,023	0,997	$6,9 \cdot 10^{-2}$	1,040	-7,857	0,999
	2	3,302	0,378	-31,446	0,980	2,629	0,425	-40,116	0,981	$9,8 \cdot 10^{-2}$	1,005	-10,690	0,999

Mg ²⁺ $y = a \cdot x^b + c$	Probe	Ton I (Kaol./ Illit)				Ton II (Illit/Chlorit)				Ton III (Mont./ Illit)			
		a	b	c	B ²	a	b	c	B ²	a	b	c	B ²
aqua dest.	1	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,539	-0,256	0,987	0,673	0,280	-4,069	0,994	0,629	$9,6 \cdot 10^{-2}$	-0,408	0,997
	2	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,679	$-7,3 \cdot 10^{-2}$	0,997	1,604	0,203	-5,575	0,995	—	—	—	—
anorgan. Säure	1	21,480	$3,8 \cdot 10^{-2}$	-17,284	0,945	97,387	$7,9 \cdot 10^{-2}$	-115,46	0,844	0,615	0,534	-2,805	0,999
	2	16,678	$4,7 \cdot 10^{-2}$	-15,512	0,986	161,153	$4,3 \cdot 10^{-2}$	-152,16	0,935	5,027	0,336	-23,108	0,998
organ. Säure	1	12,811	0,165	-30,090	0,971	51,762	$9,6 \cdot 10^{-2}$	-64,608	0,839	26,030	$6,4 \cdot 10^{-2}$	-32,127	0,927
	2	2,327	0,200	-6,448	0,976	50,599	0,101	-68,032	0,925	2,282	0,343	-9,565	0,995
Schwermetallsg.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,437	0,354	0,996
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	$4,2 \cdot 10^{-5}$	1,626	0,286	0,989
org. synth. Sickerwas.	1	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,792	0,343	0,972	—	—	—	—	0,130	0,643	-2,488	0,968
	2	0,708	0,366	-4,436	0,995	0,318	0,492	-4,597	0,998	$9,0 \cdot 10^{-2}$	0,637	-0,937	0,999

Na ⁺ $y = a \cdot x^b + c$	Probe	Ton I (Kaol./ Illit)				Ton II (Illit/Chlorit)				Ton III (Mont./Illit)			
		a	b	c	B ²	a	b	c	B ²	a	b	c	B ²
aqua dest.	1	16,811	0,188	-27,26	0,981	—	—	—	—	18,054	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-19,014	0,986
	2	11,433	0,176	-29,41	0,965	—	—	—	—	—	—	—	—
anorgan. Säure	1	110,32	$2,9 \cdot 10^{-2}$	-87,59	0,785	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	174,42	$2,7 \cdot 10^{-2}$	-158,56	0,752	—	—	—	—	—	—	—	—
organ. Säure	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	14,653	0,208	-20,86	0,986	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwermetallsg.	1	139,453	$8,4 \cdot 10^{-2}$	-195,35	0,875	—	—	—	—	16,642	0,135	-19,887	0,968
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	49,201	0,063	-58,72	0,973
org.synth. Sickerwas.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

K^+ $y = a \cdot x^b + c$	Probe	Ton I (Kaol./ Illit)				Ton II (Illit/Chlorit)				Ton III (Mont./Illit)			
		a	b	c	B^2	a	b	c	B^2	a	b	c	B^2
aqua dest.	1	—	—	—	—	0,432	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-0,560	0,945	1,684	$4,9 \cdot 10^{-2}$	-1,883	0,998
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
anorgan. Säure	1	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0,684	-1417	0,965	1,226	0,174	-3,211	0,996	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,554	-0,555	0,998
	2	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,646	-0,809	0,981	0,299	0,274	-0,819	0,994	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,549	-0,401	0,987
organ. Säure	1	2,532	0,101	-3,978	0,971	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,518	0,575	0,818	11,699	$4,1 \cdot 10^{-2}$	-13,592	0,991
	2	0,646	0,592	$-4,9 \cdot 10^{-2}$	0,989	2,252	$9,7 \cdot 10^{-2}$	-3,543	0,884	27,464	$2,4 \cdot 10^{-2}$	-30,281	0,975
Schwermetallsg.	1	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,920	-0,247	0,980	—	—	—	—	$7,3 \cdot 10^{-3}$	0,757	$-2,7 \cdot 10^{-2}$	0,999
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,886	$-7,3 \cdot 10^{-2}$	0,999
org. synth. Sickerwas.	1	$9,7 \cdot 10^{-2}$	0,374	-0,552	0,995	—	—	—	—	0,475	0,275	-1,514	0,998
	2	$5,8 \cdot 10^{-2}$	0,437	-0,479	0,997	—	—	—	—	0,318	0,321	-1,257	0,999

	Parameter a		Parameter b		Parameter c	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
Silicium	0,0061	0,0193	0,2873	0,2640	-0,0256	0,0626
Aluminium	0,1850	0,4393	0,6068	0,2619	-0,3018	0,5219
Eisen	92,6554	157,2548	0,4124	0,3555	-118,4375	182,1768
Calcium	29,1397	62,1605	0,5367	0,4815	-37,5497	70,8058
Magnesium	18,8475	37,5223	0,4098	0,4082	-23,2940	38,4662
Natrium	61,2208	59,5910	0,1094	0,0652	-68,5168	62,3362
Kalium	2,3517	6,1407	0,3975	0,2797	-3,0796	6,7389
aqua dest	3,8742	6,3445	0,3001	0,2399	-6,4199	10,1318
anorgan. Säure	62,0124	117,3597	0,4067	0,3521	-71,6934	134,2203
organische Säure	17,6736	46,8532	0,3845	0,3228	-25,0509	58,9304
Schwermetalllösung	15,7940	39,6883	0,8622	0,6498	-45,3029	95,9812
organ. synth. Sickerwasser	0,4192	0,8711	0,6219	0,2637	-5,5639	10,6099
Ton I Kaolinit / Illit	28,5004	59,2663	0,4160	0,3129	-34,7457	68,6912
Ton II Illit / Chlorit	15,5556	34,5591	0,4454	0,3074	-18,9210	40,1109
Ton III Mont./Illit	35,3876	105,8346	0,5720	0,5040	-45,5534	122,5471

