
Beurteilung des Langzeitverhaltens behandelter, schadstoffhaltiger Materialien unter Berücksichtigung des pH-stat-Verfahrens

Thomas Wilsnack¹ und Ulrich Erler²

Abstract

Die Einbeziehung des pH-stat-Verfahrens in die genehmigungsrechtliche Beurteilung von stabilisierten Abfällen durch den aktuellen Entwurf der Deponieverwertungsverordnung /DepVerwV, 2004/ in Deutschland stellt einen großen Fortschritt im Vergleich zum bisherigen Beurteilungskonzept auf der Grundlage des DIN 38414-S4-Versuches (DEV S4) dar:

- Es erfolgt die Berücksichtigung des Einflusses unterschiedlicher pH-Milieus auf die Stofffreisetzung.
- Die ermittelte Säureneutralisationskapazität ermöglicht die Abschätzung des alkalischen Puffervermögens des Feststoffes gegenüber der Säurekapazität auftretender Sickerwässer.
- Es handelt sich wie beim DEV S4-Elutionstest um ein standardisiertes, leicht handhabbares Verfahren.

Bezüglich der Verfahrensanwendung besteht jedoch eine Reihe offener Fragestellungen:

- Korngröße < 10 mm führt bezüglich des Stofffreisetzungsverhaltens und der Säureneutralisationskapazität zu kaum reproduzierbaren Versuchsergebnissen und zu einer Unterbewertung der genannten Eigenschaften.
- Elution bei pH 11 ist wenig aussagekräftig.
- Abgesehen von der durch den Abfallausschuss der Länder (ATA) angegebenen Verfahrensweise /ATA, 2002/ ist aktuell kein genehmigungsrelevantes Beurteilungskonzept der Versuchsergebnisse bekannt.
- Eine Prognose des Langzeitverhaltens auf der Basis der pH-stat-Ergebnisse ist nicht gesichert möglich, so dass eine Kombination mit weiteren Versuchskonzepten als erforderlich angesehen wird.

Trotz des Kenntniserwartung durch die Einbeziehung des pH-stat-Verfahrens in den Genehmigungsprozess bleibt das Bewertungskonzept hinter den vorliegenden Kenntnissen zur Beurteilung der Schadstofffreisetzung aus behandelten Materialien und den verfügbaren Laborkonzepten zur Ermittlung material- und prozessspezifischer Parameter zurück. In Abhängigkeit von der Kontamination des Feststoffes und den Standortbedingungen liegen Versuchs- und Prognosekonzepte zur Beurteilung des Langzeitverhaltens auf der Basis von Bilanzansätzen sowie der Stofftransportsimulation unter Berücksichtigung sorptiver Prozesse und/oder geochemischer Lösungs- und Fällungsprozesse vor. Die Anwendung dieser Konzepte für eine generelle Beurteilung einzelner Einlagerungskörper oder Gesamtstandorte erfordert allerdings umfassende Kenntnisse zur Mineralogie der eingelagerten Materialien, zur zeitabhängigen Entwicklung des Permeabilitäts- und Porositätsverhalten, zur hydrogeologischen Situation, zur Sickerwasserbeschaffenheit und zum Sickerwasseraufkommen.

¹ Dr.-Ing. Thomas Wilsnack; IBeWa - Ingenieurpartnerschaft für Bergbau, Wasser- und Deponietechnik, Wilsnack & Partner; th.wilsnack@ibewa.de

² Dr. rer. nat. Ulrich Erler; DBI-AUA GmbH Analytik-Ökotoxikologie; erler@dbi-uaa.de

Es bleibt festzuhalten, dass das mit dem Entwurf der DepVerwV verbindlich eingeführte pH-stat-Verfahren zur Beurteilung der Schadstofffreisetzung aus stabilisierten Abfällen einen pragmatischen Lösungsansatz darstellt und damit dem Genehmigungsvollzug ein weiteres handhabbares und überschaubares Verfahren zur Beurteilung der Stofffreisetzung zur Verfügung gestellt wird. Vor dem Hintergrund der bestehenden Unzulänglichkeiten dieses Tests wird ausgehend von den Möglichkeiten des pH-stat-Verfahrens nachfolgend eine mögliche, umfassende Vorgehensweise für die Prognose des Langzeitverhaltens behandelter, schadstoffhaltiger Materialien umrissen.

1 Situationsbeschreibung

National und international liegen sehr umfangreiche Erfahrungen zum stoffspezifischen Verhalten von Schadstoffen in behandelten Materialien¹, zum Mobilisierungs- und Transportverhalten dieser Verbindungen sowie zu den laborativen Versuchskonzepten zum Nachweis der stoffspezifischen Bindungsparameter vor. Im Ergebnis dieser zum Teil langjährigen Forschungen existieren breite Kenntnisse zu folgenden Schwerpunkten:

- Bindungs- (Einbindungs-) und Abbauverhalten von organischen Verbindungen /u.a. Rechenberg et al. – 1 und 2, 1993; Wienberg & Förstner, 1989; Rölke, 1996, KORA, 2004/,
- Bindungs- und Reaktionsverhalten von anorganischen Komponenten im veränderlichen geochemischen Milieu /u.a. Conner, 1990; Pflug, 1997; Bever et al., 1995; Pöllmann et al., 1996; Calmano, 1989/,
- Korrosionsverhalten von Zementphasen /u.a. Gani, 1997; Singh & Garg, 1999/,
- laborative Versuchskonzepte zur Ermittlung von stoffspezifischen Parametern zur Beschreibung des Bindungsverhaltens und der langfristigen Freisetzung /u.a. Schwarz, 1998; Heiß-Ziegler et al., 1998; UBA, 2004/,
- Kenntnisse zu geohydraulischen Strömungs- und Transportprozessen in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone /u.a. Finsterle & Pruess, 1995, BMBF, 2003/,
- schadstoffspezifische Konzepte zur Beurteilung der langfristigen Freisetzung von Schadstoffen aus behandelten Materialien /Teichmann & Bever, 1994; Kinzelbach & Voss, 1992; Wilsnack et al., 2002/.

In einem Widerspruch zu dem grob umrissenen Kenntnisstand stehen die im Regelwerk zur Beurteilung von behandelten Materialien verankerten Untersuchungskonzepte zur Ermittlung des Freisetzungsverhaltens von Schadstoffen. Diese beschränken sich auf die Ermittlung einer Eluatkonzentration unter den Versuchsbedingungen des DIN 38414-S4 (DEV-S4) entsprechend /LAGA-Mitteilung 33 EW 98 S, 2002/ und die Einordnung der Ergebnisse in versuchsbezogen entwickelte Zuordnungslisten. Die Versuchsergebnisse geben einen Hinweis auf das Elutionsverhalten der Schadstoffkomponenten unter den sehr spezifischen Versuchsbedingungen /u.a. Wienberg, 1998; Wilsnack et al., 2002/. Eine Aussage über die langfristige Freisetzung von Schadstoffen unter natürlichen Bedingungen ist aus den Versuchsergebnissen nicht ableitbar. Das Verfahren ist auf Grund der Standardisierung geeignet für vergleichende Untersuchungen.

¹ Der Ausdruck „behandelte Materialien“ wird im nachfolgenden Text als Synonym für teilweise stabilisierte, stabilisierte und verfestigte Materialien aus dem Abfall- und Altlastenbereich verwendet (z. B. EAK 19 03 04 bis 19 03 07)

Das für stückige Materialien anwendbare Trogverfahren /LAGA-Mitteilung 33 EW 98 T, 2002/ muss, bei Berücksichtigung der an die Versuchsergebnisse gekoppelten Entscheidung bezüglich der Verwertungsmöglichkeit, als fragwürdig angesehen werden. Der in diesem Versuch simulierte Prozess lässt sich in keiner Weise zu einem natürlichen Prozess in Relation setzen. Auf Grund der im Verhältnis zu den Transportprozessen (Diffusion) kurzen Versuchsdauer besteht kein Bezug zu natürlichen Freisetzungs- und Transportprozessen (s. Abschnitt 3).

Aktuell ist in dem von der Bundesregierung verabschiedeten Entwurf der Deponieverwertungsverordnung /DepVerwV, 2004/ die Anwendung des pH-stat-Verfahrens /LAGA-Mitteilung 33 EW 98 p, 2002/ als Untersuchungskonzept zur Beurteilung der Schadstofffreisetzung aus vollständig stabilisierten Materialien vorgesehen.

2 Langzeitverhalten behandelter Materialien

Der langfristige Austrag von Schadstoffen aus einem behandelten Material wird bestimmt durch die Strömung des Lösungs- und Transportmittels Sickerwasser und die Mechanismen der Schadstofffreisetzung.

Abgesehen von der standortabhängigen Grundwasserneubildung und den hydrogeologischen Gegebenheiten wird die Strömung des Sickerwassers durch die Permeabilität des behandelten Materials bestimmt. Gerade für die mit hydraulischen Bindemitteln behandelten Materialien muss vor dem Hintergrund der zu erwartenden Milieuänderung an der Oberfläche oder an der Ober- und den Seitenflächen des Einbaukörpers mit einer Veränderung der Permeabilität gerechnet werden. Erfahrungen aus der Baustoffforschung zeigen, dass, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der angreifenden Sickerwässer, eine Korrosionsbeständigkeit für normgerechte Baustoffe von 50 bis 200 Jahren zu erwarten ist. Unter Berücksichtigung der Heterogenität der behandelten Materialien, der vielfach sehr begrenzten Qualität der für die Behandlung von schadstoffhaltigen Materialien verwendeten Abfälle als hydraulische Bindemittel (z. B. Braunkohlenfilteraschen, Branntkalk, Flugaschen, Schlacken) und des zum Teil sehr hohen Anteils korrosionsempfindlicher Bestandteile, z.B. Ettringite¹ (bis zu 50 %), muss für behandelte Materialien von einer geringeren Langzeitbeständigkeit ausgegangen werden. Besonders unter Beachtung der engen Stabilitätsgrenzen des Sulfat-Ettringits (pH 10,8 bis 12,5 /Schlüßer, 1990/; Sulfatkonzentration >1,4 mg/l und <1440 mg/l /Scalny, 1995/) muss bei der in jedem Fall zu erwartenden Neutralisation der stark alkalischen Anfangsbedingungen (pH 10 bis 12) von einer signifikanten Gefügeänderung und Permeabilitätsveränderung, beginnend an der Oberfläche des Einbaukörpers, ausgegangen werden. Entsprechende Prozesse können durch geeignete Versuchsansätze, z. B. Schnellkarbonatisierungsversuch, Schweizer Eluattest /Schwarz, 1996, 1998; TVA, 1990/ und indirekt im Ergebnis von geochemischen Reaktionssimulationen beurteilt werden. Sollten entsprechende Einflüsse auf das langfristige Permeabilitätsverhalten nachgewiesen werden, muss geprüft werden, inwiefern durch die Anpassung des Behandlungskonzeptes die Materialkorrosion verhindert werden kann.

¹ komplexes Calcium-Aluminatsulfat; entsteht bei der Hydratation von aluminathaltigen Bindemitteln bei Zugabe von Gips (primäre Bildung) sowie beim Kontakt des verfestigten Bindemittels zu sulfathaltigen Wässern (sekundäre Bildung); **mögliche** Schadstoffbindung durch Einbau in Kristallgitter (Speichermineral)

Die primäre und sich in Abhängigkeit von den vorangegangenen Prozessen einstellende Permeabilität bestimmt die Strömung des Lösungs- und Transportmittels Sickerwasser und des Bodengases in dem Material. In Abhängigkeit von den Bindungsmechanismen der Schadstoffe in und am Feststoff und den Gefügeveränderungen erfolgt die Schadstofffreisetzung mit dem Sickerwasserstrom.

Organische Schadstoffe

In einem für die Erläuterung stark verallgemeinerten Grundkonzept kann davon ausgegangen werden, dass das Bindungsverhalten organischer Schadstoffe stark durch sorptive Prozesse an Oberflächen, insbesondere an organischen Verbindungen, bestimmt wird /u.a. Wienberg, 1989; Rölke, 1996/. Neben der sorptiven Bindung spielt für die beabsichtigte Stabilisierung organischer Komponenten vielfach die Einkapselung im Porenraum und damit die Langzeitbeständigkeit des Porengefüges eine wichtige Rolle. Die Anwendung von Sorptionisothermen (z.B. Langmuir, Freundlich) für die prognostische Abbildung des Freisetzungsverhaltens organischer Komponenten setzt die Bestimmung repräsentativer Sorptionsparameter voraus. Der vielfach maßgebliche organische Kohlenstoffgehalt des Materials wird in der Regel bei der Feststoffanalyse des Materials mit analysiert. Umfangreiche Erfahrungen in der Literatur zeigen, dass der Wert für ein Oktanol-Wasser-Gemisch repräsentativ für das Sorptionsverhalten organischer Verbindungen ist. Für eine Vielzahl organischer Verbindungen liegen diese Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten in der Literatur vor /u. a. Schwarzenbach & Westall, 1985; Pestke, 1996/.

Anorganische Schadstoffe

Anorganische Komponenten, insbesondere Metalle, werden in ihrem Bindungs- und Freisetzungsverhalten wesentlich durch das geochemische Milieu bestimmt. Insbesondere für die Materialbehandlung mit Abfällen als hydraulische Bindemittel (u. a. Braunkohlenfilteraschen, Flugaschen, Schlacken) spielt, durch die Bindung als Hydroxide, Karbonate und den Einbau der Komponenten in die entstehende Silikatmatrix, die Änderung der geochemischen Milieubedingungen, z. B. bei der Neutralisation der Materialien unter dem Einfluss der Sickerwässer, eine entscheidende Rolle. Die Langzeitprognose für die Mobilisierung anorganischer Schadstoffe erfordert daher die Berücksichtigung der geochemischen Milieuveränderungen unter dem Einfluss der Sickerwässer sowie die Kenntnis der Bindungsformen der einzelnen Schadstoffe und deren thermodynamisches Verhalten zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens in Abhängigkeit von den Milieuveränderungen. Die Berücksichtigung der geochemischen Milieuveränderungen setzt voraus, dass im Ergebnis von Vollanalysen des Feststoffes, Röntgendiffraktometrieaufnahmen und sequentiellen Extraktionen materialbezogene Kenntnisse über die chemische und mineralogische Feststoffzusammensetzung sowie die Bindungsformen der Schadstoffe im Feststoff vorliegen.

Freisetzungsverhalten

Bezüglich des Freisetzungsverhaltens der Schadstoffe aus dem behandelten Material lassen sich unter Berücksichtigung der vorangegangenen Erläuterungen drei Konzepte zur Beschreibung der langfristigen Mobilisierung ableiten /u.a. Wilsnack, 2003/:

Bilanzierbare Materialeigenschaften (z.B. Chloridkonzentration, Alkalinität ¹)	Abschätzung der Entwicklung ausgewählter Materialeigenschaften auf der Basis der Bilanzierung des Porenvolumenaustausches unter Berücksichtigung der langfristig unveränderlichen hydraulischen Materialeigenschaften (Durchlässigkeit, Porosität) ohne Wechselwirkungen der Schadstoffe mit dem Feststoff. Nur geeignet für eine Beurteilung des Zeitmaßstabs der Stofftransportprozesse und die Abschätzung bilanzfähiger Eigenschaften.
Organische Verbindungen	Modellgestützte numerische Simulation des konvektiven und diffusiven Stofftransportes unter Annahme von sorptiven Wechselwirkungen zwischen Schadstoff und Feststoff für ein Einkomponentensystem (u.a. MODCALIF /Häfner et al., 1996; Boy et al., 2001/, MODFLOW/MT3D /Zheng & Wang, 1999/, PCGEOFIM /Sames & Boy, 1999/).
Anorganische Komponenten	Modellgestützte numerische Simulation des konvektiven und diffusiven Stofftransportes unter Berücksichtigung heterogener geochemischer Reaktionsprozesse für Mehrkomponentensysteme (u.a. PHREEQC /Parkhurst & Appelo, 1999/, MINTEQAQ /Klusmann, 1996/).

Für die Ermittlung der Material- und Prozessparameter zur Beschreibung des Freisetzungsverhaltens unterschiedlicher Schadstoffe steht nach heutigem wissenschaftlichem Erfahrungsstand eine Vielzahl aussagekräftiger Laborkonzepte zur Verfügung (s. Abschnitt 4).

3 Das pH-stat-Verfahren

Entsprechend der von der LAGA vorgegeben Versuchsvorschrift wird das pH-stat-Verfahren in folgender Weise durchgeführt /LAGA-Mitteilung 33 EW 98 p, 2002/:

- Materialvorbereitung:** – Material wird auf <10 mm zerkleinert
- Versuchsdurchführung:**
- Aufschlammung mit destilliertem Wasser (Feststoff/Eluat=1/10) z.B. in Weithals-Erlenmeyerkolben (mit Deckel für Durchführungen der pH-Elektrode und Zuleitungen)
 - Elution mit Magnetrührer bei 400 min⁻¹ (z.B. dreieckiger Magnetrührstab, Länge: 55 mm); auch Kreisschüttler möglich
 - vor Titrationsbeginn 15 min bei 400 min⁻¹ vorrühren
 - Einstellung des pH-Wertes auf 4 bzw. 11 innerhalb von 30 min mit Salpetersäure oder Natronlauge (automatische Titriereinrichtung)
 - Konstanthaltung des pH-Wertes durch ggf. weitere Zugabe von Säure, maximale Abweichung des pH-Wertes von ±0,2

¹ Alkalinität (Säureneutralisierungskapazität, ANC – Acid Neutralizing Capacity) - Summe der Konzentration aller Spezies, die an einem Äquivalenzpunkt Protonen (H⁺-Ionen) aufnehmen können: $Alk = m_{HCO_3^-} + 2 m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} + m_i - m_H$ (m_i – Stoffmenge weiterer H⁺-Bindungskapazitäten)

-
- pH-Einheiten über 24 h
 - zugesetzte Säure- oder Laugenvolumen soll 10 % des Eluatvolumens nicht überschreiten (Erfassung des Titranvolumens)
 - Gewinnung Eluatproben über Zentrifugation und Druckfiltration
 - Analyse entsprechend DIN/EN/ISO-Norm
- Versuchsergebnisse:**
- Konzentration der gelösten Inhaltsstoffe [mg/kg TS]
 - Säure- bzw. Baseneutralisationskapazität

Entsprechend /LAGA-Mitteilung 33 EW 98 p, 2002/ ist es zweckmäßig, an einer Parallelprobe eine Vortitration zur Untersuchung des Hydrolyseverhaltens des Materials durchzuführen, um somit Hinweise auf die zu verwendende Säure- bzw. Basenkonzentration zu erhalten. Im Falle behandelter Materialien (speziell alkalische Bindemittel) ist diese Vortitration erforderlich, da die Säureneutralisationskapazitäten (ANC) dieser Materialien im Erwartungsbereich von 2.500 bis > 10.000 mmol/kg liegen können. Unter der Maßgabe, dass das während der Titration zugegebene Säurevolumen 10 % des Volumens des Ansatzes nicht überschreiten soll, macht sich somit die Verwendung starker Säuren für die pH-Stat-Titration bei pH 4 erforderlich. Beispielsweise ist für eine ANC von 5.000 mmol/kg die Zugabe von 50 ml 10 n HNO₃ auf den Standardansatz (100 g Trockensubstanz auf 1000 ml Wasser) erforderlich.

Die geplante Einbeziehung des pH-stat-Verfahrens in die Beurteilung des Elutionsverhaltens von schadstoffhaltigen, vollständig stabilisierten Materialien durch die /DepVerwV, 2004/ berücksichtigt erstmalig den Einfluss des pH-Milieus und dessen langfristig zu erwartende Änderung auf die Schadstofffreisetzung. Die Elution bei pH 4 ermöglicht eine Beurteilung der unter den Versuchsbedingungen möglichen maximalen Schadstoffmobilisierung bei einer anzunehmenden weitestgehend vollständigen Zerstörung der für die Stofffixierung wesentlichen hydroxidischen, carbonatischen- und Silikat-(Zement-)phasen. Darüber hinaus bildet die im Versuch ermittelte Säureneutralisationskapazität für unterschiedliche pH-Stufen die Grundlage für die Beurteilung der alkalischen Pufferkapazität gegenüber einem Säureangriff im natürlichen Durchsickerungsprozess am Einbaustandort. Im Vergleich zur bisherigen Beurteilungsgrundlage (DIN 38414-S4) wird damit der erste Schritt getan, der Komplexität der Prozesse bei der gezielten Schadstoffbindung durch Behandlung (Stabilisierung) und der langfristig möglichen Mobilisierung (s. Abschnitt 1) Rechnung zu tragen.

Neben diesem unbestreitbar großen Fortschritt im Vergleich zu den bisherigen, im Genehmigungsprozess angewendeten Elutionsuntersuchungen ergeben sich aus den spezifischen Versuchsbedingungen des pH-stat-Versuches, der Beurteilung der Versuchsergebnisse und der Verwendung der Versuchsergebnisse für die Prognose des Materialverhaltens folgende Fragestellungen:

1. Welcher Kenntnisgewinn ist für die Elution bei pH 11 zu erreichen ?

Eine Vielzahl von Untersuchungen weist nach, dass gerade im stark alkalischen Milieu (pH 11) die anorganischen Schadstoffe, insbesondere die Schwermetalle, durch die Bindung als Hydroxide, Karbonate oder die Einbindung in eine Silikatstruktur als sehr gut fixiert angesehen werden können /u.a. Conner, 1990; Pflug, 1999; Wilsnack, 1998/. Darüber hinaus muss davon ausgegangen werden, dass bei diesem pH-Milieu, das ausschließlich im Ergebnis einer hydraulischen Behandlung der Materialien entstehen kann, noch keine Veränderungen der Gefügestruktur durch die Titration eingetreten sind. Im pH-Milieu von 11 ist das Feststoffgefüge weitgehend unverändert, so dass bei dieser pH-Stufe ein Nachweis von im Porengefüge eingeschlossenen Schadstoffen nicht oder nur minimal erfolgt.

Einzelne Metalle bilden im stark alkalischen Milieu (pH 11 bis 12) anionische Komplexverbindungen, was unter diesen pH-Bedingungen zu einer deutlichen Mobilisierung der Metalle (z. B. Blei, Quecksilber, Kupfer, /u. a. Pflug, 1999; Obermann & Cremer, 1992/) führt. Da diese Komplexbildung vielfach an ein pH-Milieu > 12 geknüpft ist, wird unter den Elutionsbedingungen bei pH 11 nur ein Bruchteil der mobilisierbaren Schadstoffkonzentration nachgewiesen.

Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Bemerkungen sollte bei der Untersuchung von mit hydraulischen Bindemitteln behandelten Materialien von der Option der Versuchsvorschrift /LAGA-Mitteilung 33 EW 98 p, 2002/, die Untersuchung bei einer anderen pH-Stufe durchzuführen, Gebrauch gemacht und z. B. bei pH 8,3 oder pH 7,0 eluiert werden.

Für nicht mit hydraulischen Bindemitteln behandelte Materialien tritt ein pH-Wert von 11 nicht auf und ist auch unter den Ablagerungsbedingungen in der Regel nicht zu erwarten. Die Anwendung des Elutionsschrittes bei pH 11 ist daher für nicht hydraulisch behandelte Materialien wenig aussagekräftig.

2. Eine pH-stat-Elution bei pH 11 scheint demgegenüber für die Standortmaterialien sinnvoll, welche sich am Ort der vorgesehenen Deponierung bzw. des vorgesehenen Einbaus der behandelten Materialien befinden. Diese Materialien werden im worst-case über längere Zeiträume Sickerwässern mit pH-Werten um den pH 11 ausgesetzt, welche sich bei der Reaktion der natürlichen Sickerwässer mit den mineralischen Phasen der behandelten Materialien bilden. Dies kann unter Umständen zu einer erhöhten Mobilisierung von Schadstoffen, wie z.B. Arsen, aus den Standortmaterialien führen.

3. Welchen Einfluss nimmt die Korngrößenverteilung auf die Säureneutralisationskapazität und die Schadstoffmobilisierung ?

Neben der Charakterisierung der Schadstoffmobilität für die zwei pH-Stufen kann aus dem Säureverbrauch der Titrations die Säureneutralisationskapazität des Materials ermittelt werden. Bei der Beurteilung der im pH-stat-Versuch ermittelten Parameter muss Berücksichtigung finden, dass die Neutralisation der alkalischen Pufferkomponenten und die Stofffreisetzung, neben der Kinetik der chemischen Reaktionen, maßgeblich durch die reaktive Oberfläche und die Transportprozesse in den Partikeln und damit durch die Korngröße (<10 mm) bestimmt wird. Während sich grobe Bestandteile (stückig, <10 mm) nur sehr langsam über den gesamten Korndurchmesser umsetzen können, werden deutlich kleinere Anteile praktisch sofort umgesetzt. Es kann ausgeschlossen werden, dass in den 24 h Versuchsdauer eine vollständige Zehrung der alkalischen Pufferkapazität bzw. eine vollständige Elution des mobilisierbaren Schadstoffgehaltes auch im Partikelinneren

erreicht wird. Die verfügbare Säureneutralisationskapazität und die mobilisierbare Schadstoffmenge werden dadurch unterschätzt /NLO, 2000/. Darüber hinaus ist eine maximale Abweichung des pH-Wertes von pH 4±0,2 während der Titration, insbesondere unter der Vorgabe, dass pH 4 innerhalb von 30 Minuten einzustellen ist (der Eigen-pH-Wert der Suspensionen liegt in den meisten Fällen um pH 11!), auch unter dem Gesichtspunkt der Verwendung verhältnismäßig stark konzentrierter Säuren praktisch kaum zu realisieren.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von pH-stat-Versuchen (< 10 mm), der Elutionen nach NEN 7341¹ /NEN 7341, 1995/(≤ 125 µm; maximale Auslaugbarkeit) und einer Feststofftitration am Äquivalenzpunkt pH 8,3² für drei unterschiedliche, behandelte Abfälle macht den Einfluss der Korngröße (Oberfläche) auf das Elutionsverhalten deutlich (Abbildung 1 und Abbildung 2 (Kupfer)). Abbildung 1 zeigt, dass bei feinerer Aufmahlung für die Elution nach NEN 7341 und die Feststofftitration für zwei Materialien eine wesentlich höhere Säureneutralisationskapazität bei der Titration als beim pH-stat-Verfahren nachgewiesen wird. Die im Ergebnis der Feststofftitration bis zum Äquivalenzpunkt 8,3 für das Material 1 ermittelte Säureneutralisationskapazität ist deutlich geringer als die Ergebnisse der anderen beiden Elutionen. Dies deutet darauf hin, dass bei der Feststofftitration nur eine unvollständige Titration erreicht wurde.

Die Darstellung der Kupfermobilisierung im Ergebnis des pH-stat-Versuches und der Elution nach NEN 7341 in Abbildung 2 zeigt eine deutlich höhere Schadstoffmobilisierung für die Elution der feiner aufgemahlten Materialien. Die deutlich größere reaktive Oberfläche und die geringe Partikelgröße (keine bzw. vernachlässigbare Beeinflussung durch diffusive Transportprozesse) führen zur Freisetzung einer deutlich höheren Säureneutralisationskapazität und Schadstoffkonzentration. Der für Kupfer gezeigte Effekt wurde auch für andere in den Materialien enthaltene Komponenten nachgewiesen.

Im Falle behandelter Materialien dürfte die Notwendigkeit der Zerkleinerung in jedem Falle aus Gründen der praktischen Realisierbarkeit der Untersuchungen gegeben sein. Bei der Zerkleinerung mit handelsüblichen Laborbackenbrechern kann eine Zerkleinerung des Materiales auf < 10 mm jedoch praktisch kaum so erfolgen, dass Anteile mit wesentlich kleinerem Durchmesser vermieden werden. Wie bereits in /LAGA-Mitteilung 33 EW p, 2002/ vermerkt, muss die Auswahl des Korngrößenschnittes für die Elution sehr sorgfältig erfolgen, da die Eluierbarkeit stark von der Korngröße des zu untersuchenden Materials abhängig ist. Konsequenterweise für Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit wäre hier, unabhängig von den folgenden Ausführungen, eine genaue Definition dieses Korngrößenschnittes (zum Beispiel Festlegung der Ober- und Untergrenze).

Der gezeigte Einfluss der Korngröße auf die Elutionsergebnisse macht eine kritische Beurteilung der Ergebnisse des pH-stat-Versuches erforderlich. Es muss davon ausgegangen werden, dass, neben der nur geringen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (u. a. Einfluss des Zerkleinerungsverfahrens), die ermittelte Säureneutralisationskapazität zu einer Unterschätzung der alkalischen Pufferkapazität des Materials und die unvollständige Stofffreisetzung zu einer Fehlbeurteilung der Schadstoffmobilisierung führt. Aus dieser

¹ Versuchskonzept: Aufmahlen auf <125 µm; Feststoff/Flüssigkeit=1/50; 3 h Elution bei pH 7 mit Konstanthaltung pH 7 und Säurebilanz; Filterung 45 µm Membranfilter; 3 h Elution Filterrückstand bei pH 4 mit Konstanthaltung pH 4 und Säurebilanz; Analyse der 1:1 Mischung der Eluate der pH-Stufen; Versuchsergebnis: Säureneutralisationskapazität + Stofffreisetzung

² Versuchskonzept: Aufmahlen auf <125 µm; Feststoff/Flüssigkeit=1/10; 24 h Elution bei pH 8,3 mit Konstanthaltung pH 8,3 und Säurebilanz; Versuchsergebnis: Säureneutralisationskapazität (keine Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen)

Unsicherheit heraus sollte eine generelle Untersuchung der Materialien bei einer geringeren Korngröße (z. B. < 125 µm) erfolgen.

4. Warum Untersuchung von zerkleinerten Proben?

Bei der Diskussion der Elutions- und Extraktionsverfahren zur Materialbeurteilung wird diese Frage vielfach vor dem Hintergrund der im großtechnischen Prozess der Materialbehandlung und –ablagerung entstehenden monolithischen Einbaukörper gestellt. Es wird argumentiert, dass die Stofffreisetzung aus diesen Körpern, vielfach begründet mit der geringen Permeabilität und gestützt auf die Ergebnisse von Trogversuchen, mit weit geringeren Frachten erfolgt.

Im Zusammenhang mit dieser Argumentation müssen folgende Sachverhalte berücksichtigt werden:

- Die Elutions- und Extraktionsverfahren bilden, abgesehen von der Durchströmung in einer Triaxialzelle über lange Zeiten und z. B. dem Diffusionsversuch nach NEN 7345 /NEN 7345, 1995/, den natürlichen Freisetzungsprozess nicht ab. Diese Versuche haben das Ziel, unter den jeweils sehr spezifischen Versuchsbedingungen Material- und Prozessparameter zu ermitteln. Die Ergebnisse allein sind nicht aussagekräftig. Erst die Auswertung unter Berücksichtigung weiterer Material- und Standortkenntnisse ermöglichen eine Prognose des Langzeitverhaltens.
- Die Untersuchung von monolithischen Probenkörpern führt, auf Grund der für mit hydraulischen Bindemitteln behandelten Materialien sehr geringen Permeabilitäten (vielfach < 10⁻⁹ m/s) und geringen Oberfläche, zu erforderlichen Versuchszeiten von mehreren Wochen und Monaten. Dieser Zeitmaßstab der Stofffreisetzung und des Stofftransportes sowie möglicher Korrosionsprozesse unter dem Einfluss der Sickerwässer ist im Labor nur mit großem technischem Aufwand über lange Zeiten oder im Ergebnis von spezifischen Elutions- und Extraktionsversuchen möglich. Die Lagerung einer monolithischen Materialprobe für 24 h in demineralisiertem Wasser (Trogversuch, /LAGA-Mitteilung 33 EW T, 2002) wird dieser Situation in keiner Weise gerecht. Das in diesem Versuch gewonnene Ergebnis ist für die Langzeitbeurteilung nicht verwertbar. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Kenntnisse zur Stofffreisetzung und Materialkorrosion sowie des Zeitmaßstabs dieser Prozesse muss die genehmigungsrechtliche Beurteilung eines Materials auf der Grundlage eines Trogversuches als sehr bedenklich angesehen werden.

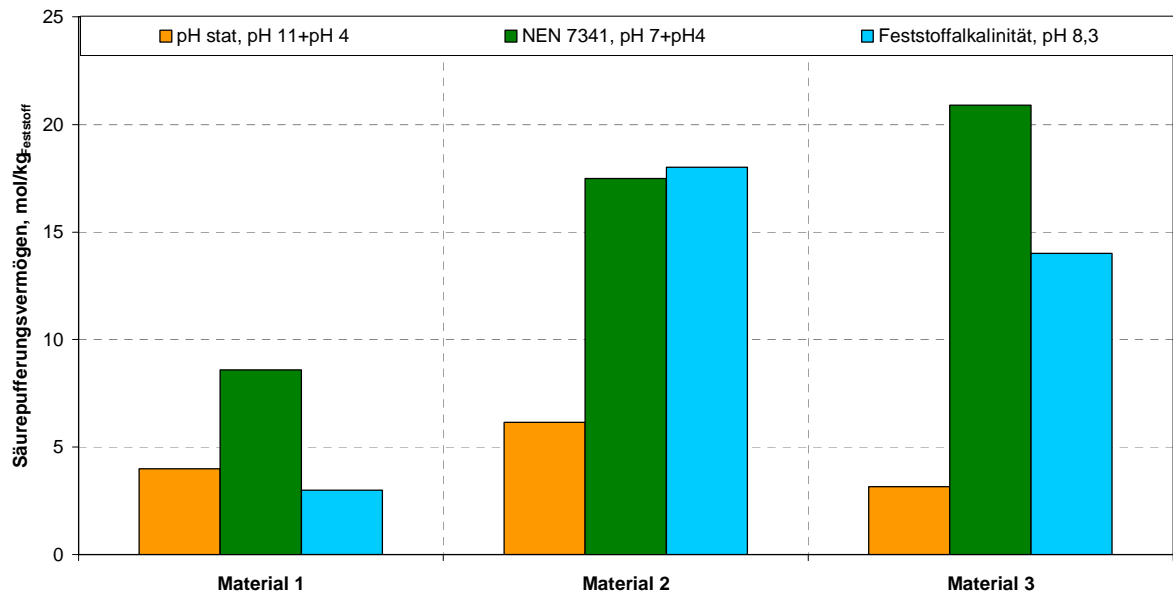


Abbildung 1 Vergleichende Gegenüberstellung des nach unterschiedlichen Versuchskonzepten ermittelten Säurepufferungsvermögens für drei unterschiedliche, behandelte Materialien

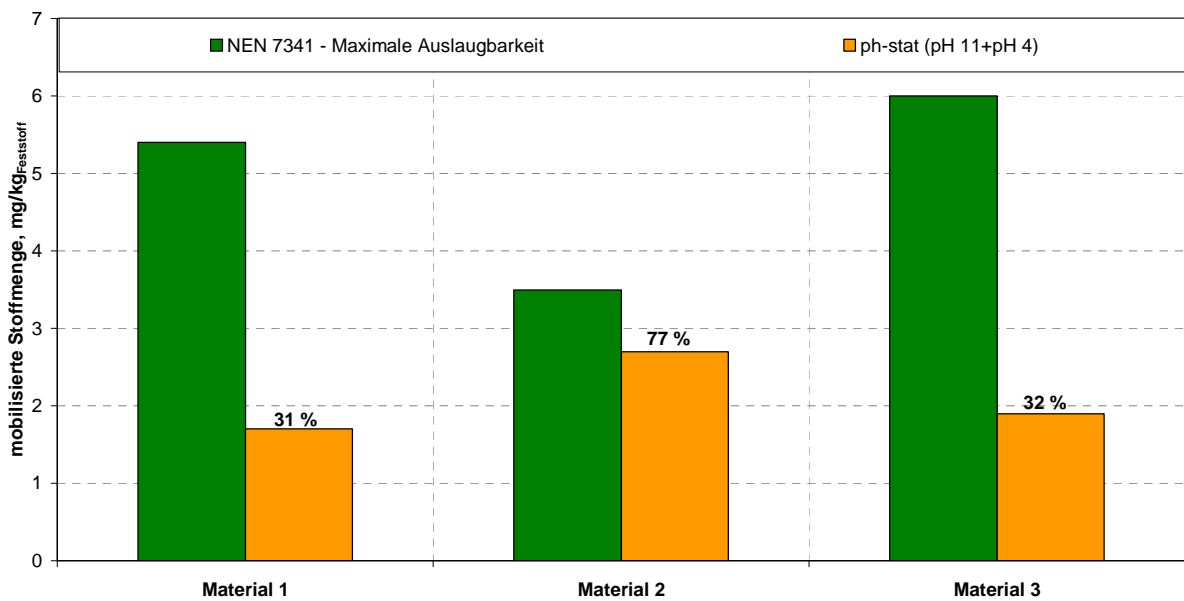


Abbildung 2 Vergleich der mobilisierten Stoffmenge Kupfer für NEN 7341 und pH - stat - Verfahren

5. Wie sind die Ergebnisse des pH-stat-Verfahrens zu bewerten?

Die bisherigen Vorgaben zum pH-stat-Verfahren in den Regelwerken machen hinsichtlich der Auswertung der Versuchsergebnisse des pH-stat-Verfahrens keine Angaben. Eine Einordnung der Versuchsergebnisse in bestehende Genehmigungskriterien, entsprechend der Zuordnungslisten nach Deponieverordnung und Abfallablagerungsverordnung, ist grundsätzlich nicht zulässig. Diese Kriterien wurden für die Untersuchungen laut DIN 38414 - S4 entwickelt und haben nur für diese Gültigkeit. Die spezifischen Versuchsbedingungen des pH-stat-Versuches lassen eine Einordnung der Versuchsergebnisse in die bestehenden Zuordnungslisten eigentlich nicht zu. Insbesondere für die Elution bei pH 4 schließt sich eine Ergebnisbeurteilung auf der Grundlage der gültigen Zuordnungslisten aus. Die in diesem Versuch ermittelte maximale eluierbare Stoffkonzentration steht in keinem Verhältnis zu den Ergebnissen eines DIN 38414-S4-Versuches.

Auch in dem aktuellen Entwurf der DepVerwV ist eine Einordnung bzw. Bewertung der mit dem pH-stat-Verfahren erzielten Ergebnisse nicht eindeutig festgelegt. Allerdings lässt die Einbeziehung der amtlichen Begründung zu Anhang 3 der /DepVerwV, 2004/, in welcher Bezug genommen wird zu /ATA, 2002/, die Schlussfolgerung zu, dass bei der Bewertung der Ergebnisse aus dem pH-stat-Verfahren die Zuordnungswerte der Deponeiklassen I und II zu Grunde zu legen sind. Wenngleich diese Vorgehensweise aus den vorgenannten Gründen als wissenschaftlich problematisch anzusehen ist, kann sie bis zum Vorliegen realitätsnäherer Nachweismethoden und Bewertungskriterien als „pragmatischer Lösungsansatz“ akzeptiert werden. Eine entsprechende Konkretisierung bzw. Ergänzung in Anhang 3 Ziffer 4 b /DepVerwV, 2004/ wird jedoch mindestens als erforderlich angesehen.

Für eine Beurteilung des Langzeitverhaltens können aus den Ergebnissen des pH-stat-Versuches folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Unter Berücksichtigung der Säurekapazität des angreifenden Sickerwassers kann die Säureneutralisationskapazität des Materials bilanziert und unter Berücksichtigung der Permeabilität und Porosität die Dauer bis zur Einstellung des pH-Wertes abgeschätzt werden.
- Die Kenntnis der Schadstoffkonzentration bei der jeweiligen pH-Stufe gibt eine Einschätzung der im jeweiligen Pufferungszeitraum mobilisierbaren Schadstoffmenge (siehe 1. Anstrich).
- In Abhängigkeit von den untersuchten pH-Stufen können aus den Ergebnissen des pH - stat-Versuches Hinweise auf die Bindungsformen der Schadstoffe im Feststoff abgeleitet werden.

Für eine wissenschaftlich abgesicherte Umsetzung des pH-stat-Versuches im Genehmigungsprozess ist es erforderlich, für die genannten qualitativen und quantitativen Ergebnisse realitätsnahe Beurteilungskriterien zu entwickeln. So könnte möglicherweise auf der Basis einer Recherche die Spannbreite der Acidität von Sickerwässern (ggf. für Standortgruppen) ermittelt und verallgemeinernd für die Abschätzung des Neutralisationsverlaufes Grenzwerte für die Alkalinität formuliert werden.

4 Beurteilung und Prognose des Langzeitverhaltens

Die Einbeziehung des pH-stat-Verfahrens in die Vorschriften und Richtlinien zur Beurteilung von behandelten Materialien stellt durch die Berücksichtigung unterschiedlicher pH-Milieus einen deutlichen Fortschritt im Vergleich zum bisherigen Untersuchungskonzept dar. Unter Berücksichtigung der im Abschnitt 2 dargestellten offenen Fragestellungen zum pH-stat-Verfahren ist der Kenntniskern aus dem Versuch vorerst jedoch noch diskussionswürdig. Dies gilt umso mehr dadurch, dass in den aktuellen Richtlinien und Entwürfen von Richtlinien keine Auswertungs- und Entscheidungskriterien für die Versuchsergebnisse formuliert werden. Die in /ATA, 2002/ auf einen Vergleich mit den Zuordnungswerten der Deponieklassen I und II reduzierte Bewertung der Versuchsergebnisse schöpft den möglichen Aussagegewinn zum Langzeitverhalten des Materials (z. B. Bilanzierung Alkalinität) und zur Materialbewertung nicht aus und verhindert den mit dem Verfahren angestrebten Sicherheitsgewinn bei der Beurteilung von behandelten Materialien.

Unter Berücksichtigung der Erläuterungen im Abschnitt 1 zu den langfristig zu erwartenden Prozessen bei der Durchströmung eines abgelagerten Materials muss darauf hingewiesen werden, dass die Vorgabe des pH-stat-Verfahrens im genehmigungsrechtlichen Beurteilungsprozess sicher dem abfallpolitischen Konsens gerecht wird und somit als Konvention anzusehen ist. Die Berücksichtigung von geochemischen Milieuänderungen durch die Verfahrensanwendung bleibt jedoch weit hinter dem für die Material- und Prozessbeurteilung erforderlichen Parametern sowie den dafür zur Verfügung stehenden Versuchskonzepten zurück.

Für die Charakterisierung der behandelten Materialien ist es erforderlich, geohydraulische, geomechanische und geochemische Eigenschaften sowie das Elutionsverhalten zu ermitteln. Tabelle 1 fasst eine Übersicht der erforderlichen Parameter für die Charakterisierung fester Materialien und eine Auswahl zur Verfügung stehender Versuchskonzepte dafür zusammen. Die genannten Laborversuche wurden im Ergebnis eines Forschungsvorhabens als geeignet für die Parameterbestimmung beurteilt /u.a. Wilsnack et al., 2002/. Ausschlaggebend für die Auswahl einzelner zu ermittelnder Parameter und Versuchskonzepte sind das Ablagerungskonzept, die Materialbeschaffenheit (z.B. Feststoff oder schüttfähige Materialien), das Behandlungskonzept (Stabilisierung oder Verfestigung) und die zu beurteilende Schadstoffzusammensetzung.

Tabelle 1 Übersicht langzeitrelevanter Material- und Prozessparameter sowie ausgewählter Versuchskonzepte für feste Materialien

Parameter/Eigenschaft	Versuchskonzepte
– Feststoffzusammensetzung (ggf. Zusammensetzung der Additive)	– Verschiedene Aufschlussmethoden z.B. Königswasseraufschluss
– stoffspezifische, effektive Diffusionskoeffizienten	– Diffusionsversuch - NEN 7345
– Schadstofffreisetzung bei unterschiedlichen pH-Milieus (z.B. pH 4 und pH 7), – Säureneutralisationskapazität des Feststoffes	– Maximale Auslaugbarkeit - NEN 7341 (oder pH-stat /Cremer & Obermann, 1992/)
– Simulation des natürlichen Sickerprozesses und der sich einstellenden Sickerlösungsbeschaffenheit (C_i , pH, LTF, $E_h = f(t)$) – dV_P – Porenvolumenaustausch – Permeabilität	– Durchströmung in Triaxialzelle (z.B. DIN V 19735)
– Säureneutralisationskapazität des Feststoffes – remobilisierbare Stoffmengen	– Sequentielle Extraktion (für Metalle) /Tessler et al., 1979;

Parameter/Eigenschaft	Versuchskonzepte
– Bindungsformen der Schadstoffe	Förstner & Calmano, 1982/
– einaxiale Festigkeit vor und nach Karbonatisierung – C _i vor und nach Karbonatisierung – Karbonatisierungstiefe	– Schnellkarbonatisierung ¹
– Säureneutralisationskapazität des Feststoffes	– Bestimmung Feststoffalkalinität
– qualitative/quantitative Beurteilung mineralogischer Zusammensetzung	– Röntgendiffraktometrie
– Elutionsverhalten nach DIN 38414-S4 für Einordnung in Zuordnungswerte	– DIN 38414-S4 ²
– bodenphysikalische Eigenschaften - Permeabilität, Porosität (n _{eff} , n _t), Trockenrohddichte, Korndichte, Wassergehalt, Widerstand gegen Frosttauwechsel, einaxiale Druckfestigkeit	– Standardverfahren

Auf der Grundlage des in Tabelle 1 genannten Parametergewinns ist für die standortbezogene Sickerwassermenge, die Sickerwasserbeschaffenheit und die hydrogeologische Situation eine Prognose des Langzeitverhaltens des abgelagerten Materials möglich. Tabelle 2 ordnet den erforderlichen Untersuchungsbedarf den in Abschnitt 2 genannten einzelnen Prognosekonzepten (s. Abschnitt 2) zu.

Tabelle 2 Übersicht zu Prognosekonzepten und Untersuchungsbedarf

Prognosekonzept	Prognosegrößen	Untersuchungsbedarf	
		Elution / Extraktion	bodenphysikalische Eigenschaften
Bilanz Porenvolumenaustausch	bilanzfähige Größen – z.B. Alkalinität, Konzentration konservativer Komponenten	Feststoffanalytik, Durchströmung in Triaxialzelle, Feststoffalkalinität und/oder NEN 7341	Permeabilität, Porositäten, Trockenrohddichte, Wassergehalt, einaxiale Festigkeit, (kapillare Steighöhe)
Numerischer Stofftransport	organische Schadstoffe	Feststoffanalytik, Durchströmung in Triaxialzelle, NEN 7345, NEN 7341,	
Reaktiver numerischer Stofftransport	anorganische Schadstoffe	Feststoffanalytik, Durchströmung in Triaxialzelle, NEN 7345, NEN 7341, Röntgendiffraktometrie, Sequentielle Extraktion,	

Im Ergebnis der beschriebenen Prognoseansätze ist die Angabe der zeitabhängigen Entwicklung der Schadstofffrachten aus einem Standort möglich. Diese bilden dann die Grundlage für die Einordnung der Abfallablagerung in die Stoffbilanz des Standortes. Die beschriebenen Prognosekonzepte und die zu Grunde liegenden Laboruntersuchungen sind mit Ausnahme des Versuches zur Bestimmung der Feststoffalkalinität, der Triaxialzellenversuche

¹ Österreichisches Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie; Prüfung des Elutions- und Festigkeitsverhaltens von immobilisierten Abfällen unter dem Einfluss einer Karbonatisierung /Schwarz 1997/

² nur erforderlich für Einordnung in Zuordnungslisten; für Beurteilung Langzeitverhalten nicht aussagekräftig und nicht erforderlich

und der sequentiellen Extraktion Stand der Technik und finden z. T. bereits Eingang in den Genehmigungsprozess /z.B. Stufa Leipzig, 2003/.

Die aus der Schadstoff-, Standort-, Verfahrens- und Untersuchungsvielfalt resultierende Komplexität der Materialbeurteilung stellt hohe fachliche Anforderungen an die Genehmigungsbehörden und die Entsorger. Insbesondere die schadstoffspezifische Versuchsplanung und –auswertung stellt zum Teil hohe Anforderungen an das Prozessverständnis und einen fundierten Kenntnisstand auf dem Gebiet der Versuchstechnik und -auswertung. Um diese Wissensvielfalt den Genehmigungsbehörden und Entsorgungsunternehmen zur Verfügung zu stellen, wird gegenwärtig eine entscheidungsunterstützende Software entwickelt /IBeWa, 2004/. Neben der Versuchsauswertung (Elutions- und Extraktionsuntersuchungen) und der Zusammenfassung stoffspezifischer Parameter, wird diese Software, gestützt auf Versuchsergebnisse, die Prognose von Langzeitprozessen nach den im Abschnitt 2 dargestellten Prognosekonzepten ermöglichen. Es wird jedoch noch zu prüfen sein, ob sich die beschriebene umfassende Vorgehensweise im Genehmigungsvollzug bewähren kann. Im positiven Fall wäre eine Änderung der /DepVerwV, 2004/ wünschenswert.

Quellen

- AbfAbIV (2001): Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung - AbfAbIV). VSGA 06/2002.
- ATA (2002): Stabilisierung/Verfestigung von Abfällen mit dem Ziel der Ablagerung auf Deponien, ATA ad hoc AG Immobilisierungsanlagen, Stand 10.09.2002.
- Bever, J.; Krause, S.; Peschen, N. (1995): Langzeitverhalten von deponierten Klärschlämmen. Sonderdruck aus gwf-Wasser/Abwasser, 136, Heft 15, S. 9-14.
- BMBF-1 (2003): Prognose des Schadstoffeintrags in das Grundwasser mit dem Sickerwasser (Sickerwasserprognose). BMBF-Forschungsschwerpunkt (ca. 20 laufende Projekte)
- Bunke, N.: Prüfung von Beton - Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048, 1991, Berlin Beuth Verlag, Heft 422, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton.
- Calmano, W. (1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen. TÜV Rheinland.
- Conner, J.R. (1990): Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, New York : Van Nostrand Reinhold.
- DepV (2002): Verordnung über Deponien und Langzeitlager und zur Änderung der Abfallablagerungsverordnung. Deponieverordnung - DepV v. 24.07.2002.
- DepVerwV (2004): Entwurf der Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über Tage. Deponieverwertungsverordnung vom 17.11.2004
- Finsterle, S.; Pruess, K. (1995): Solving the estimation-identification problem in two-phase flow modeling. Water Resource Res., Vol.31, No.4, 1995.
- Förstner, U.; Calmano, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. Vom Wasser 59, S. 83-92.
- Garni, M.S.J. (1997): Cement and Concrete. St. Edmundsbury Press, GB, 1.Auflage.
- Heiß-Ziegler, C.; Jaros, M; Lechner, P.; Stanek, W.; Zorzi, M. (1998): Durchführung einer Eignungsprüfung für einen verfestigten Abfall. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Österreich; Schriftenreihe, Band 35/1998. - ISBN 3-901271-76-7.
- IBeWa (2004): Softwaregestützte Entscheidungshilfe für die Langzeitbeurteilung behandelter schadstoffhaltiger Materialien - Teilleistung 1: Methodik und Softwareentwicklung. AiF gefördertes Forschungsvorhaben (laufendes Vorhaben).
- Kinzelbach, W.; Voss, A. (1992): Handbuch und Materialien zu Berechnungsverfahren für den Einsatz bei der Gefährdungsabschätzung und Sanierung von Altlasten. Gesamthochschule Kassel - Universität, Fachbereich Bauingenieurwesen, Fachgebiet Technische Hydraulik und Ingenieurhydrologie, Kassel.
- LAGA-Mitteilung 33 (2002): Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich, LAGA EW 98, Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA).
- NEN 7341 (1995): Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen; Uitloogproeven; Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten (01.01.1995)

-
- NEN 7345 (1995): Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen; Uitloogproeven; Bepaling van de uitlooging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolitische materialen met de diffusieproef (01 .03.1995)
- NLÖ (2000): Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim, Schriftenreihe Nachhaltiges Niedersachsen, Heft 9
- Obermann, P.; Cremer, S. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. Düsseldorf : Landesamt f. Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 6.
- Pestke, F.M. (1996): Mobilisierbarkeit organischer Schadstoffe aus belasteten Böden und Abfällen durch Lösungsvermittler. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Gesamthochschule Essen, 1996.
- Pflug, U. (1997): Untersuchungen zur Fällung von Quecksilber-, Cadmium-, Blei-, Kupfer- und Zinksulfid im basischen Milieu in kontaminierten Böden. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg.
- Pöllmann, H.; Neubauer, J.; Vetter, G. (1996): Immobilisierung von Schadstoffen aus mineralischen Prozeßrückständen durch gezielte Speichermineralbildung. Wasser & Boden, 48. Jg., Heft 3/96, S. 29-42.
- Rechenberg, W.; Spanka, G.; Thielen, G. (1993): Einbinden organischer Schadstoffe durch Zementverfestigung. Beton 2/93, S. 72-76.
- Rechenberg, W.; Spanka, G.; Thielen, G. (1993): Einbinden organischer Schadstoffe durch Zementverfestigung. Beton 3/93, S. 122-125.
- Rölke, P. (1996): Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von organischen Schadstoffen in einer braunkohlehaltigen, wassergesättigten Bodenzone. Dissertation, TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen.
- Scalny (1995): Materials Science of Concret. The American Ceramic Society USA. - ISBN 0-944904-75-0.
- Schlüßer, K.H.; Mcedlov-Petrosjan, O.P. (1990): Der Baustoff Beton. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin. - ISBN 3-345-00400-3.
- Schwarzenbach, R.P.; Westall, J.C. (1985): Sorption of hydrophobic trace organic compounds in groundwater systems. Water Sci. Technol. 17, S. 39-55
- Schwarz, W. (1996): Beurteilung verfestigter Abfälle laut Deponieverordnung. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Österreich; Schriftenreihe, Band 5/1997. - ISBN 3-901305-46-7.
- Schwarz, W. (1998): Durchführung einer Eignungsprüfung für einen verfestigten Abfall. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Österreich; Schriftenreihe, Band 35/1998. - ISBN 3-901271-76-7.
- Singh, M.; Garg, M. (1999): Cementious binder from fly ash and other industrial wastes. Cement and Concret Research, Vol.29, No 3, pp.309-314.
- Stufa Leipzig (2003): Bewertung des Umweltverhaltens und der Verwertbarkeit von stabilisierten und verfestigten mineralischen Abfällen mittels kalkhaltiger Bindemittel/Matrizes unter Nutzung hydraulischer/puzzolaner Abbindeigenschaften, Staatliches Umweltfachamt Leipzig, Arbeitsblätter zum Umweltschutz, Arbeitsblatt 2026, Stand Februar 2003.
- Teichmann, H.; Bever, J. (1994): Langzeitsimulation von Auslaugungsvorgängen in einer Monodeponie aus gekalktem Klärschlamm. Gas-Wasser-Fach (gwf), 135, Nr.4.
- Tessler, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry, Vol. 51, No. 7, Juni 1979.
- TVA (1990): Technische Verordnung über Abfälle (TVA), Schweizerischer Bundesrat; Verordnung vom 10.12.1990, 30 S.
- VVA (Entwurf) Anonym (2004): Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über Tage. VVA 2004, Entwurf vom 11.06.2004.
- Wienberg, R. (1998): Eine wissenschaftliche Polemik aus Anlaß des Artikels von H. Wächter über die Ehrenrettung des Elutionstestes DEV S4. Altlasten-Spektrum, 3/98, S. 150-152.
- Wienberg, R.; Förstner, U. (1989): Immobilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien mit Braunkohlenstäuben und Bitumen. Abfallwirtschafts-Journal 10/89
- Wilsnack, Th. (1998): Immobilisierung von Schwermetallen im alkalischen Milieu - Verfahrensentwicklung, Verfahrensbeurteilung und modellgestützte Langzeitprognose, Dissertation 1998, TU Bergakademie Freiberg.
- Wilsnack, Th. (2003): Langzeitverhalten von behandelten schadstoffhaltigen Materialien - Ein Versuch die Natur vorherzusagen. 15. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft, Dezember 2002.
- Wilsnack, Th.; Boy, S.; Weinhold, V.; Keil, M. (2002): Methodische Konzepte zur Beurteilung des Langzeitverhaltens von immobilisierten Materialien. Zeitschrift Müll und Abfall, 07/2002