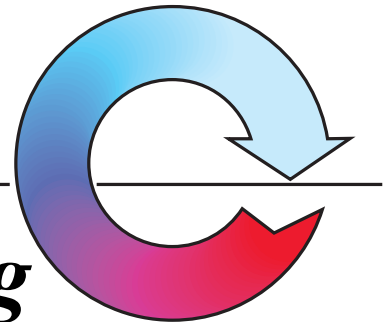


Materialien

*zur Altlastensanierung
und zum Bodenschutz*



*Mobilität und Mobilisierbarkeit
von eisenkomplexierten Cyaniden*

Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, „Band 16“

Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden

Untersuchungen in Kokereiböden und Gichtgasschlämmen

PD Dr. Tim Mansfeldt
Arbeitsgruppe Bodenkunde und Bodenökologie
Fakultät für Geowissenschaften
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Essen, 2003

Impressum

Der vorliegende MALBO-Band basiert weitgehend auf dem Abschlussbericht des Projektes „Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden – Untersuchungen in Kerkereiböden und Gichtgasschlämmen“, das von PD Dr. Tim Mansfeldt, AG Bodenkunde und Bodenökologie, Fakultät für Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum im Auftrag der Stadt Herne unter fachlicher Begleitung des Landesumweltamtes NRW durchgeführt wurde.

Impressum

Herausgeber: **Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)**

Wallneyer Straße 6 • D-45133 Essen

Telefon (0201) 7995-0 • Telefax (0201) 7995-1448

e-mail: poststelle@lua.nrw.de

Essen 2003

Gesamtredaktion: Dr. Andrea Hädicke, Landesumweltamt NRW

Umschlaggestaltung: Werbeagentur Scharke GmbH, Düsseldorf

ISSN 1432-3575 **(Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz)**

Informationsdienste: **Umweltdaten aus NRW** (Aktuelle Luftqualität, Pegeldata online, Hochwassermeldungen, etc.) sowie **Fachinformationen:**
• Internet unter www.landesumweltamt.nrw.de

Aktuelle Luftqualitätswerte:

- Telefonansagedienst (0201) 19700
- WDR-Videotext, 3. Fernsehprogramm, Tafeln 177 bis 179

Bereitschaftsdienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LUA NRW (24-Std.-Dienst):
Telefon (0201) 714488

Vorbemerkung

Auftraggeber: Stadt Herne
Amt für Umweltschutz
Bahnhofstr. 120
44621 Herne

mit finanzieller Unterstützung des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz NRW

Auftragnehmer: PD Dr. Tim Mansfeldt
AG Bodenkunde und Bodenökologie
Fakultät für Geowissenschaften
Ruhr- Universität Bochum
44780 Bochum

Fachliche Begleitung durch eine Projektgruppe des Landesumweltamt NRW:

Dr. Axel Barrenstein

Dr. Thomas Bistry

Dr. Andrea Hädicke (Leitung)

Dr. Josef Haider

Dr. Annegret Hembrock-Heger

Wilfried Küchen

Dank

Mein Dank gilt folgenden Personen für Koordinationsaufgaben, Analysen oder Mitarbeit am Bericht:

Dipl.-Geogr. Kai Friedrich Gockel
AG Bodenkunde und Bodenökologie
Fakultät für Geowissenschaften
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum

Dipl.-Geogr. Thilo Rennert
AG Bodenkunde und Bodenökologie
Fakultät für Geowissenschaften
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum

Dr. Reiner Dohrmann
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Stilleweg 2
30655 Hannover

Dipl.-Geogr. Martin Fliegner
geoscopia Umweltbildung
Am Walzwerk 25
45227 Hattingen

Tatkräftige Unterstützung im Gelände, Labor oder bei der Fertigstellung des Berichtes leisteten die Studenten der Diplom-Geographie Antje Vogt, Michael Köchling, Michael Schulte, Markus Behnke, Guido Kossmann, Carolin Kaufmann und Edyta Niziolek. Die Laboranten des Physisch-Geographischen Labors der Ruhr-Universität Bochum, Heidi Biernath, Gerlind Wilde und Willi Gosda, führten eine Vielzahl von Analysen aus.

Vorwort

Bei der Untersuchung und Bewertung von altlastverdächtigen Flächen sind die Mobilität und Mobilisierbarkeit der vorhandenen Schadstoffe zu ermitteln und zu berücksichtigen. Diese Stoffeigenschaften beeinflussen auch die Auswahl geeigneter Dekontaminations- und Sicherungsverfahren im Rahmen der Sanierungsuntersuchung.



Auf den Kokerei- und Gaswerksstandorten in Nordrhein-Westfalen und auf Flächen, auf denen in der Vergangenheit Gichtgasschlämme der Eisenverhüttung abgelagert wurden, steht insbesondere die Frage der Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden im Vordergrund. Da zur Beantwortung dieser Frage unzureichende fachliche Grundlagen vorlagen, unterstützte das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW ein entsprechendes Untersuchungsvorhaben. Dieses Vorhaben wurde von der Stadt Herne beauftragt und vom Landesumweltamt NRW fachlich begleitet.

Im Rahmen des Vorhabens wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

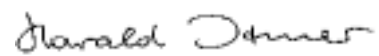
- Eignung des nach der Bundes-Bodenschutzverordnung vorgegebenen Untersuchungsverfahrens für Cyanide,
- pH-Wert-abhängige Löslichkeit der eisenkomplexierten Cyanide,
- Sorptionsverhalten der eisenkomplexierten Cyanide an mineralischen Oberflächen.

Abschließend werden die Ergebnisse als Grundlage für ordnungsbehördliche Einzelfall-Entscheidungen dargestellt und bewertet.

Die im Rahmen dieses Vorhabens erfolgte bundesweite Abfrage zur Anzahl von ehemaligen Gaswerk- und Zechenkokereien bzw. Gichtgasschlamm-Altablagerungen zeigte, dass diese Problematik auch in anderen Bundesländern von Bedeutung ist.

Ich danke den Bearbeitern des Vorhabens und allen Fachleuten, die am Zustandekommen dieser Arbeitshilfe beteiligt waren.

Essen, im März 2003



Dr.-Ing. Harald Irmer
Präsident des
Landesumweltamtes NRW

Inhaltsverzeichnis

Impressum	2
Vorbemerkung.....	3
Dank	4
Vorwort	5
Inhaltsverzeichnis.....	7
1. Problemstellung und Zielsetzung.....	11
2. Cyanide - Bindungsverhältnisse, Verhalten in Böden, Toxizität,	
Entstehung, Verbreitung und Analytik	17
2.1. Bindungsverhältnisse.....	17
2.2. Verhalten in Böden.....	22
2.3. Toxizität.....	26
2.4. Entstehung und Verbreitung in der Umwelt.....	27
2.4.1. Cyanide natürlicher Herkunft.....	27
2.4.2. Cyanide anthropogener Herkunft	29
2.4.2.1. Kokereiprozess	31
2.5. Analytik.....	41
3. Bedeutung der Umweltproblematik für Deutschland	44
3.1. Bisheriger Kenntnisstand	44
3.2. Datenerhebung.....	45
3.3. Ehemalige Kokereistandorte in Deutschland	45
3.4. Gichtgasschlamm-Deponien in Deutschland	49
4. Gichtgasschlämme	52
4.1. Herkunft, Probenentnahme und Probenaufbereitung	52
4.2. Methodik	55
4.2.1. Chemische Feststoffanalytik	55
4.2.1.1. Cyanide.....	55
4.2.1.2. Metalle	56
4.2.1.3. Nichtmetalle	57
4.2.1.4. pH-Wert.....	57
4.2.2. Mineralogische Charakterisierung	57
4.2.3. Physikalische Methoden.....	58

4.2.4.	Gewinnung und Analyse von Extrakten und Porenwasser	59
4.2.5.	Sorption von Eisencyankomplexen an Goethit und Gichtgasschlamm.....	60
4.2.6.	Statistische Verrechnungen	61
4.3.	Allgemeine Charakterisierung der Gichtgasschlämme	61
4.3.1.	Gichtgasschlämme als Böden.....	61
4.3.2.	Chemische Eigenschaften.....	64
4.3.3.	Mineralogische Zusammensetzung	68
4.3.4.	Farbe	73
4.3.5.	Physikalische Eigenschaften	74
4.4.	Cyanide.....	78
4.4.1.	Cyanidgehalte der Festphase	78
4.4.2.	Identifizierung einer cyanidhaltigen kristallinen Verbindung..... und röntgenamorpher Bestandteile.....	82
4.4.3.	Cyanide im wässrigen Extrakt und im Porenwasser	87
4.4.4.	Einfluss vom pH-Wert auf die Löslichkeit von Cyaniden	93
4.4.5.	Sorption von Eisencyankomplexen an Goethit und Gichtgasschlamm.....	96
4.5.	Cyanide im Gichtgasschlamm des unteren Haldenkörpers	99
4.6.	Zusammenfassende Betrachtung.....	103
4.6.1.	Allgemeines.....	103
4.6.2.	Gefährdungsabschätzung Deponie „Schalker Verein“	109
4.6.3.	Deponie „Schalker Verein“: Sicherung / Sanierung	111
5.	Cyanidkontaminierte Böden von ehemaligen Kokereien	114
5.1.	Herkunft, Probenentnahme und Probenaufbereitung	114
5.2.	Methodik	114
5.3.	Allgemeine Charakterisierung der Böden	115
5.4.	Cyanide.....	117
5.4.1.	Cyanidgehalte der Festphase	117
5.4.2.	Einfluss vom pH-Wert auf die Löslichkeit von Cyaniden	120
5.4.3.	Fallbeispiel „Hibernia“	122
5.5.	Zusammenfassende Betrachtung.....	126
5.5.1.	Allgemeines.....	126
5.5.2.	Gefährdungsabschätzung von cyanidbelasteten Kokerei - Standorten	130
5.5.3.	Kokereiböden: Sicherung / Sanierung.....	131

6.	Vergleichende Betrachtung von Gichtgasschlämmen und Kokereiböden	132
7.	Zusammenfassende Betrachtung in Hinblick auf	
	ordnungsbehördliche Entscheidungen	138
8.	Literatur	146

1. Problemstellung und Zielsetzung

Die Stadt Herne als typische Vertreterin des Wirtschaftsraumes Ruhrgebiet ist aufgrund ihrer Industriegeschichte von einem engen Nebeneinander verschiedener Standorte des Bergbaus und der Stahlindustrie geprägt.

Dabei sind neben den im Laufe der Zeit entstandenen Boden- und Grundwasserbelastungen mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffverbindungen und Schwermetallen in beiden Branchen zum Teil deutliche Belastungen mit Cyanidverbindungen zu beobachten, die schon für sich allein genommen einen Handlungsbedarf der zuständigen Behörden mit sich bringen.

Die Wiedernutzbarmachung solcher Altlastenflächen hat im dichtbesiedelten Wirtschaftsraum und besonders in einer Stadt wie Herne, die den geringsten Freiflächenanteil aller deutschen Städte aufweist, eine entscheidende Bedeutung für die Bewältigung der Probleme des Strukturwandels.

Darüber hinaus führen die offenkundigen Boden- und Grundwasserbelastungen zu einem starken öffentlichen Interesse. Neben den Belastungen mit Teeren und Teerölen finden vor allem auch die für den Laien gut erkennbaren "blauen" Bodenbelastungen durch die Cyanide auf ehemaligen Kokereistandorten nicht zuletzt in den Medien Beachtung.

Um diesen Belastungen sicher begegnen zu können, ist eine umfassende Kenntnis der chemischen Bindungsformen von Cyaniden und ihres Verhaltens unter wechselnden Rahmen-/Milieubedingungen notwendig, die auf einem fundierten Analyse- und Bewertungssystem aufbauen muss.

Ein Schadstoff muss gelöst sein, um in das Grundwasser zu gelangen oder von der Pflanz wurzel aufgenommen zu werden, mithin in der Bodenlösung vorliegen. Grundsätzlich verteilt sich ein Stoff im Boden unter Vernachlässigung der gasförmigen Phase zwischen der flüssigen Phase (Bodenlösung) und der festen Phase (Bodenmatrix). Je mehr das Gleichgewicht auf Seiten der festen Phase liegt, desto weniger löslich und desto immobil ist der Stoff.

Die Verteilung eines Schadstoffes zwischen flüssiger und fester Phase hängt neben den stofflichen Eigenschaften eines Bodens, beispielsweise dem Ton- und organischen Kohlenstoffgehalt, und seinen Milieubedingungen, dem *pH*-Wert und Redoxpotential, vor allem von der chemischen Bindungsform des Schadstoffes und dessen Gehalt ab. Ist (sind) die Bindungsform(en) bekannt, können Aussagen über das Löslichkeitsverhalten des Schadstoffes im Boden getroffen werden. Eingriffe, die den Stoffbestand eines Bodens oder seine Milieubedingungen ändern und sich auf löslichkeitsbestimmende Prozesse (Lösung-Fällung, Ionenaustausch, Chemiesorption, Komplexierung u.a.) auswirken, sind erst dann bewertbar. Eine direkte orale oder dermale Aufnahme eines Schadstoffes durch Tier oder Mensch ist zwar relativ unabhängig vom Löslichkeitsverhalten im Boden, für die Resorption im Organismus ist aber die chemische Bindungsform wichtig [E DIN 19738, 2000; HACK et al., 1999].

Die Kenntnis der Bindungsformen von Schadstoffen in Böden ist somit essentiell für die Beurteilung ihres Mobilitätsverhaltens, ihrer Toxikologie und ebenso für die Fragen der Sanierung belasteter Flächen.

Bei der Erzeugung von Roheisen und der Verkokung von Kohle entstehen Cyanide, die in festen Abfällen gebunden werden. Die Abfälle der Roheisenproduktion, Gichtgasschlämme (synonym: Hochofengasschlämme), wurden früher deponiert. Die Abfälle der Kohlevergasung, Gasreinigungsmassen, gelangten während der Produktionszeit, bei der Stilllegung oder beim Abriß der Anlagen über Zwischenlagerung, Endlagerung oder Verteilung in Böden.

Allein im Stadtgebiet Herne finden sich 13 ehemalige Kokereistandorte und, neben mehreren kleinräumigen Ablagerungen mit Restmaterialien aus der Hüttenindustrie, zwei großräumige Standorte von Deponien für Gichtgasschlämme.

Speziell für den Raum Herne-Wanne ergibt sich das Problem, dass hier die Gichtgasschlammdeponie "Schalker Verein" in der direkten Nachbarschaft zu den Geländen der ehemaligen Kokereien "Zeche Pluto" und "Unser Fritz" liegt. Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen lassen die Hypothese zu, dass die Cyanidbelastung im Grundwasser unter den Gichtgasschlämmen nicht aus der Gichtgasschlammdeponie selbst stammt, sondern aus den benachbarten ehemaligen Kokereien. Eventuell unterströmen die dort vorhandenen Cyanide mit dem Grundwasserstrom die Deponie.

Dies ließ sich jedoch bislang aufgrund der mangelnden Erkenntnisse über die unterschiedlichen Mobilitäten und Mobilisierbarkeiten der Cyanide in Gichtgasschlämmen und Kokereiböden nicht eindeutig nachweisen. Eine ordnungsbehördliche Auswahl eines Verursachers/Ordnungspflichtigen ist damit praktisch nicht möglich.

Bindungsform und Gehalte von Cyaniden in Gichtgasschlämmen sind kaum erforscht. Nur STEUER [1986] beschäftigte sich mit Cyaniden im Gichtgasreinigungswasser. Er vermutet, dass die Cyanide im Schlamm, der ein Abfall der Reinigung ist, als schwerlösliche Cyanidverbindungen wie Zinkcyanid, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, vorliegen. Als mittlere Konzentration gibt er für eine Deponie in Dortmund ganz allgemein 40 mg CN kg^{-1} an.

Im Gegensatz zu Gichtgasschlämmen sind die chemischen Kenntnisse über Cyanide in Kokereiböden umfangreicher. Der wichtigste Prozess ist die pH-bestimmte Auflösung und Fällung des Pigments Berliner Blau, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ [MANSFELD et al., 1998; THEIS et al., 1994; MEEUSSEN et al. 1992a; 1990]. Mit steigendem pH-Wert erhöht sich dessen Löslichkeit, und die Konzentrationen von gelösten Eisencyankomplexen, $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, im Grundwasser nehmen zu [MEEUSSEN et al., 1994]. Andere Cyanidverbindungen, allen voran Thiocyanate, sind von untergeordneter Bedeutung [THEIS et al., 1994] und somit nicht Gegenstand dieser Studie. Das Redoxpotential [KEIZER et al., 1994; MEEUSSEN et al., 1995] und die Komplexierung von Eisencyankomplexen mit anorganischen Partnern [MEEUSSEN et al., 1992a] sind für die Löslichkeit ausschlaggebend. Die Eisencyankomplexe als hochgeladene Anionen werden mit sinkendem pH-Wert in steigendem Ausmaß an Böden [PHNO, 1990; FULLER, 1985], Aluminiumoxid [CHENG, HUANG, 1996; HIPPS et al., 1988], Goethit [RENNERT, MANSFELD, 2001a; THEIS, WEST, 1986] und Ferrihydrit [RENNERT, MANSFELD, 2001b] sorbiert.

MANSFELD et al. [1998] postulieren für einen Zechenkokerei-Standort einen Transport von Cyaniden in Böden, der neben einem gelösten Transport (in Form der beiden Anionen $[\text{Fe}^{\text{I-II}}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$), einen partikulären Transport (in Form Berliner Blau-haltiger Partikel) umfasst. Denn um die in den Unterboden transportierte Cyanid-Menge ausschließlich durch echten Lösungstransport unter Annahme eines chemischen Gleichgewichts mit Berliner Blau zu erklären, wird ein unrealistischer Zeitraum von ungefähr 1000 Jahren benötigt.

Ziel dieser Studie ist es, die Konzentrationen und Bindungsverhältnisse von Cyaniden in deponierten Gichtgasschlämmen zu bestimmen und mit denen von Kokereiböden vergleichend zu beurteilen. Im wesentlichen wurden Schlämme einer Deponie in Herne untersucht. Im einzelnen sollen für die Gichtgasschlämme folgende Fragen geklärt werden:

- Wie sind die Gichtgasschlämme in chemischer und mineralogischer Hinsicht zusammengesetzt?
- Welche Cyanid-Konzentrationen treten in den Gichtgasschlämmen auf ?
- Welche Cyanid-Bindungsverhältnisse herrschen vor ?
- Welche Mobilität und Mobilisierbarkeit weisen Cyanide in Gichtgasschlämmen auf ?
- Welche Gefahren für das Grundwasser und den Menschen gehen von Cyaniden in Gichtgasschlämmen, auch unter Berücksichtigung sich ändernder Rahmen-/Milieubedingungen, aus?
- Welche Sicherungs- oder Sanierungsmaßnahmen ergeben sich aus den gewonnenen Erkenntnissen für Gichtgasschlamm-Ablagerungen?

Durch Kenntnis der stofflichen Zusammensetzung der Schlämme soll die Verteilung der Cyanide verstanden und interpretiert werden. Die saure Rückflussdestillation, die für den Aufschluss von Cyaniden in Böden und Abfallstoffen einheitlich in Deutschland eingesetzt wird, muss vor Anwendung auf Gichtgasschlämme geprüft werden. Alternativ wird eine alkalische Extraktion durchgeführt. Für die Klärung der Bindungsverhältnisse kommen nasschemische und mineralogische Methoden zum Einsatz.

Bei den Kokereiböden soll folgenden Fragen nachgegangen werden:

- Ist die saure Rückflussdestillation für die Cyanid-Bestimmung uneingeschränkt auf cyanidbelastete Kokereiböden anwendbar ?

- Gibt es mehr Standorte, bei denen Hinweise auf einen partikulären Cyanid-Transport gegeben sind?
- Welche Cyanid-Konzentrationen treten in den Kokereiböden auf?
- Mit welcher Mobilität und Mobilisierbarkeit von Cyaniden in Kokereiböden ist zu rechnen?
- Welche Gefahr für das Grundwasser und den Menschen gehen von Cyaniden aus Kokereiböden, auch unter Berücksichtigung sich ändernder Rahmen-/Milieubedingungen, aus?

Hierzu wurden 22 cyanidbelastete Bodenproben unterschiedlichen Stoffbestandes von Gaswerk- und Zechenkokerei-Standorten aus Deutschland mit allgemeinen bodenchemischen und mineralogischen Methoden untersucht.

Für den oben genannten Fall in Herne-Wanne soll über die gewonnenen Erkenntnisse versucht werden, die Quelle der Cyanidbelastung des Grundwassers auszumachen und dementsprechende Sicherungs- oder Sanierungsvorschläge zu zeigen.

Zur Ermittlung des Ausmaßes der Umweltproblematik wurde eine bundesweite Befragung durchgeführt. Sie sollte Auskunft über die genaue Anzahl von Gichtgasschlamm-Deponien, Gaswerken und Zechenkokereien in Deutschland geben. Vor der Ergebnisdarstellung wird ein Überblick über Bindungsverhältnisse, Verhalten in Böden, Toxizität, Entstehung, Verbreitung und Analytik von Cyaniden gegeben.

2. Cyanide - Bindungsverhältnisse, Verhalten in Böden, Toxizität, Entstehung, Verbreitung und Analytik

2.1. Bindungsverhältnisse

Der Cyanwasserstoff, HCN, ist eine sehr flüchtige (Sdp. 26°C), sehr toxische und sehr gut wasserlösliche Verbindung. Seine wässrige Lösung wird als Blausäure bezeichnet. Cyanwasserstoff ist eine schwache Säure ($\log K_s = -9,21$). In einer wässrigen Lösung hydrolysiert Cyanwasserstoff (Reaktion 2.1; aq = aquatisch).



Der Cyanwasserstoff liegt dann in Form des Cyanid-Ions, CN^- , und molekular vor. Die Verteilung beider Spezies wird durch den pH-Wert einer Lösung bestimmt. Bei einem pH-Wert von 9,2 verteilt sich der Cyanwasserstoff je zur Hälfte auf die molekulare Form und auf das Cyanid-Ion. Da der pH-Wert natürlicher Wässer in der Regel unter dem pK_s -Wert von Cyanwasserstoff liegt, ist dieser die dominierende Cyanid-Spezies in wässrigen Systemen.

Vom Cyanwasserstoff leiten sich eine Vielzahl von Spezies ab. In Abhängigkeit von der Art der Verbindung werden sie als *einfache* oder *komplexe Cyanide* bezeichnet.

Einfache Cyanide sind durch die Formel $\text{A}(\text{CN})_x$ gekennzeichnet, wobei A für ein Metall oder Ammonium, NH_4^+ , steht, x die Valenz des Metalls darstellt und die Zahl der Cyanid-Gruppen angibt (Reaktion 2.2; s = solid). Die Alkali- und Erdalkalicyanide, von denen nur einige beständige Verbindungen bilden, sind alle sehr gut wasserlöslich (Tab. 2.1). Von den Schwermetallcyaniden sind einige sehr gut löslich, z.B. Cadmiumcyanid, andere aber fast unlöslich, z.B. Platincyano (Tab. 2.1). Die einfachen Cyanide dissoziieren in einer wässrigen Lösung (Reaktion 2.2) und das Cyanid-Ion hydrolysiert (Reaktion 2.1).

Tabelle 2.1 Löslichkeit von einfachen Metallcyaniden in Wasser [ULLMANN 1975; 1954].

Salz	Löslichkeit, g L ⁻¹	Temperatur, °C
Alkalicyanide		
LiCN	sehr hoch	keine Angabe (k.A.)
NaCN	583	20
KCN	716	25
RbCN	sehr hoch	k.A.
CsCN	sehr hoch	k.A.
Erdalkalicyanide		
MgCN ₂	(instabil)	
CaCN ₂	(instabil)	
Sr(CN) ₂ · 4 H ₂ O	sehr hoch	k.A.
BaCN ₂	sehr hoch	k.A.
Schwermetallcyanide		
AgCN	2,8 · 10 ⁻⁵	18
AuCN	nahezu unlöslich	k.A.
Pt(CN) ₂	nahezu unlöslich	k.A.
Co(CN) ₂ · 2 H ₂ O	nahezu unlöslich	k.A.
Zn(CN) ₂	5,8 · 10 ⁻³	18
CuCN	0,014	20
Ni(CN) ₂ · 4 H ₂ O	0,0592	18
Cd(CN) ₂	17	15
Hg(CN) ₂	93	14
Pb(CN) ₂	hoch	k.A.
Pd(CN) ₂	hoch	k.A.



Das Cyanid-Ion ist eine Lewis-Base und wirkt als starker Komplexligand gegenüber Übergangsmetallen. Als Lewis-Säuren fungieren die Metalle, und sie sind Zentral-Ionen im Komplex (Reaktion 2.3; M = Übergangsmetall mit Ladung +z, z = 2 bis 4; x = Anzahl des Liganden Cyanid). Es kommt zur Bildung einer Vielzahl von Metallcyanid-Komplexen (Cyan-Komplexe). Diese Verbindungen werden als komplexe Cyanide bezeichnet. Die Beständigkeit eines Komplexes wird zahlenmäßig durch die Gleichgewichtskonstante Kf (Stabilitäts-, Bildungs- oder Assoziationskonstante) zum Ausdruck gebracht (Reaktion 2.4). Der Kehrwert der Stabilitätskonstante ist die Dissoziations- oder Zerfallskonstante.

Für viele Komplexe sind die Gleichgewichtskonstanten der Einzelschritte der Komplexbildung, der stöchiometrische Faktor x in der Reaktion 2.3, nicht bekannt, sondern nur die Gesamtstabilitätskonstante der Bruttoreaktion. Die Stabilitätskonstanten haben für die betreffenden Metalle sehr unterschiedliche Größenordnungen (Tab. 2.2). Relativ schwache Komplexe werden mit Cadmium, Zink, Silber und Kupfer gebildet. Nickel nimmt eine Zwischenstellung ein. Eisen bildet starke Komplexe, und die Kobalt- und Goldcyan Komplexe sind extrem stark. Mit der Zunahme in der Komplexstabilität steigt die Unsicherheit der Bestimmung der Stabilitätskonstante. Die Angaben für Kobalt- und Goldcyan Komplexe sind Näherungswerte (Tab. 2.2).

Tabelle 2.2 Stabilitätskonstanten von Metallen mit dem Liganden Cyanid [nach SMITH, MARTELL, 1989].

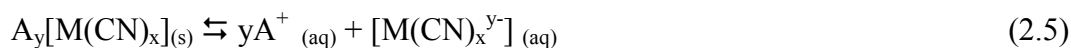
Metall-Ion	Reaktion	log K (25°, I=0)
H ⁺	$H^+ + CN^- \rightleftharpoons HCN$	9,21 ± 0,01
Cd ²⁺	$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons CdCN^+$	6,01
	$Cd^{2+} + 2 CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2^0$	11,12
	$Cd^{2+} + 3 CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_3^-$	15,65
	$Cd^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	17,92
Zn ²⁺	$Zn^{2+} + CN^- \rightleftharpoons ZnCN^+$	5,3 ^a
	$Zn^{2+} + 2 CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_2^0$	11,07
	$Zn^{2+} + 3 CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_3^-$	16,05
	$Zn^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$	19,62
	$Zn^{2+} + 2 CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_2(s)$	-15,5 ^a
Ag ⁺	$Ag^+ + 2 CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	20,48
	$Ag^+ + 3 CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_3^{2-}$	21,4
	$Ag^+ + 4 CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_4^{3-}$	20,8 ^b
	$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN_{(s)}$	-15,66
Cu ⁺	$Cu^+ + 2 CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_2^-$	16,26
	$Cu^+ + 3 CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_3^{2-}$	21,6 ± 0,1
	$Cu^+ + 4 CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{3-}$	23,1
Ni ²⁺	$Ni^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	30,22 ± 0,1
Hg ²⁺	$Hg^{2+} + CN^- \rightleftharpoons HgCN^+$	17,00
	$Hg^{2+} + 2 CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_2^0$	32,75
	$Hg^{2+} + 3 CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_3^-$	36,31
	$Hg^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$	38,97
Hg ₂ ²⁺	$Hg_2^{2+} + 2 CN^- \rightleftharpoons Hg_2(CN)_2(s)$	-39,3
Fe ²⁺	$Fe^{2+} + 6 CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	35,4
Fe ³⁺	$Fe^{3+} + 6 CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}$	43,6
Pd ²⁺	$Pd^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons Pd(CN)_4^{2-}$	42,4
	$Pd^{2+} + 5 CN^- \rightleftharpoons Pd(CN)_5^{3-}$	45,3
Co ²⁺	$Co^{2+} + 6 CN^- \rightleftharpoons Co(CN)_6^{4-}$	50 ^c
Au ³⁺	$Au^{3+} + 4 CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_4^-$	85 ^c

^a I = 3; ^b 20°C, I = 0,05; ^c nach HUIATT et al. [1983] zitiert in SHIFRIN et al. [1996]



$$K_f = [M(CN)_x]^{+z-x}_{(aq)} / [M^{+z}]_{(aq)} \cdot [CN^x]_{(aq)} \quad (2.4)$$

Komplexe Cyanide können leicht und schwer lösliche Salze bilden. Die Alkalisalze sind alle leicht löslich. Bekannte Vertreter mit Eisen als Zentral-Ion sind das Kaliumhexacyanoferrat(II), $K_4[Fe(CN)_6]$, als gelbes Blutlaugensalz bezeichnet und das Kaliumhexacyanoferrat(III), $K_3[Fe(CN)_6]$, als rotes Blutlaugensalz bezeichnet. Die Alkalimetallcyanid-Komplexe haben die allgemeine Formel $A_y[M(CN)_x]$. Dabei ist A das Alkali und y dessen Anzahl, M repräsentiert ein Schwermetall-Ion und x die Anzahl der CN-Gruppen. Wie bei den einfachen Cyaniden kommt es bei Metallcyanidkomplexen zur Dissoziation in einer wässrigen Lösung (Reaktion 2.5).



Wird das Alkalimetall, zumindest teilweise, durch ein Schwermetall ersetzt, so entstehen Eisencyanokomplexe mit einer außerordentlich geringen Löslichkeit (Tab. 2.3).

Weitere anorganische Verbindungen, die die Cyanid-Gruppe enthalten, sind die Salze der Cyansäure, HOCN, die als Cyanate bezeichnet werden sowie die Salze der *Thiocyansäure*, HSCN, die als *Thiocyanate* oder *Rhodanide* bezeichnet werden. BOENING, CHEW [1999] geben einen Überblick über die Toxizität und das Umweltverhalten von Cyanaten und Thiocyanaten. *Nitrile* (R-CN, R = organischer Rest) können als organische Cyanide aufgefasst werden. Sie sind Derivate der Carbonsäuren. Wird Cyanwasserstoff an Carbonylverbindungen addiert, entstehen Cyanhydrine (Hydroxyalkannitrile).

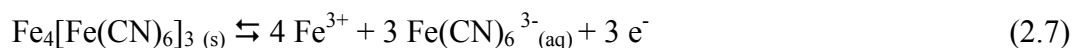
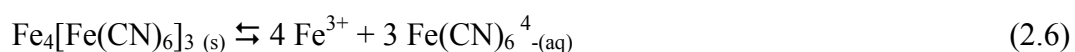
Tabelle 2.3 Löslichkeit von komplexen Metalcyaniden in Wasser [nach BELLOMO, 1970].

Formel	Löslichkeit, mol L ⁻¹	K _{sp}
Cu ₂ Fe(CN) ₆	2,00 · 10 ⁻⁶	1,0 · 10 ⁻¹⁷
K ₂ Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	5,22 · 10 ⁻⁶	4,5 · 10 ⁻³⁵
Zn ₂ Fe(CN) ₆	1,55 · 10 ⁻⁶	1,5 · 10 ⁻¹⁷
K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	1,43 · 10 ⁻⁶	5,5 · 10 ⁻³⁹
Ag ₄ Fe(CN) ₆	4,75 · 10 ⁻⁵	4,7 · 10 ⁻²⁰
Pb ₂ Fe(CN) ₆	9,10 · 10 ⁻⁶	3,3 · 10 ⁻¹⁶

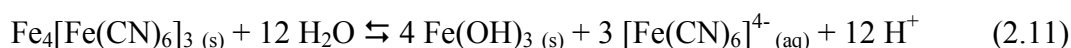
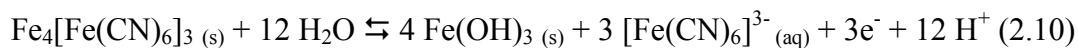
2.2. Verhalten in Böden

Die wichtigsten bekannten Prozesse, die das Verhalten von Cyaniden in Böden steuern, sind a) Lösung und Fällung, b) Komplexbildung, c) chemischer Abbau von Komplexen, d) Entgasung, e) Sorption und f) mikrobielle Transformation und Mineralisation.

Lösung und Fällung sind für das nur wenig lösliche Pigment Berliner Blau, Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃, das in Böden ehemaliger Kokereien vorkommt, gut beschrieben. Die Lösung von Berliner Blau kann mit den Ionenaktivitätsprodukten folgendermaßen formuliert werden (IAP; Reaktionen 2.6 bis 2.9; MEEUSSEN et al., 1992a):



Die freigesetzten Fe³⁺-Ionen unterliegen der Hydrolyse, so dass sich die pH-Wert (ersichtlich an den beteiligten Protonen, H⁺) und Redoxpotential (E_H; ersichtlich an den beteiligten Elektronen, e⁻) abhängige Auflösung von Berliner Blau ergibt:

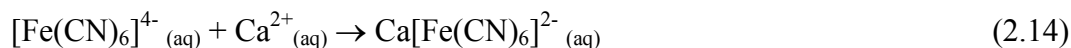


MEEUSSEN et al. [1992a] bestimmten das Löslichkeitsprodukt (K_{sol}) von Berliner Blau mit $K_{\text{sol}} = 10^{-85.4}$. Diese Verbindung verfügt über eine extrem niedrige Löslichkeit. Die Aktivität der Eisencyankomplexe wird stark vom $p\text{H}$ -Wert und E_{H} beeinflusst. Allgemein führen saure Bedingungen (hohe H^+ -Aktivitäten) und reduzierende Verhältnisse (hohe e^- -Aktivitäten) durch eine Verschiebung der Reaktionen 2.10 bis 2.11 nach links zu einer verringerten Löslichkeit von Berliner Blau in Böden und somit zu geringeren Eisencyan-Konzentrationen im Sicker- und Grundwasser [MEEUSSEN et al., 1994]. Neben der Fällung von Berliner Blau können unter reduzierenden Bedingungen Berliner Weiß (Reaktion 2.12) oder manganhaltige Eisencyanverbindungen (Reaktion 2.13) ausfallen, weil in Böden dann relativ hohe Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Konzentrationen auftreten.

Beweise hierfür gibt es nicht, hinsichtlich von manganhaltigen Verbindungen nur Vermutungen [KEIZER et al., 1995]. Auf die in der Tabelle 2.3 aufgeführten schwerlöslichen alkali- und schwermetallhaltigen Eisencyankomplexe sei verwiesen. Sie könnten prinzipiell auch in Böden auftreten und die Löslichkeit von Cyaniden einschränken.



Darüber hinaus ist die Konzentration komplexierend wirkender Kationen für die Löslichkeit von Berliner Blau und anderen schwer löslichen Cyanidverbindungen von Bedeutung, z.B. $\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oder $\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ nach Reaktion 2.14 [MEEUSSEN et al., 1994].



Unter Annahme eines chemischen Gleichgewichts modellierten MEEUSSEN et al. [1992b] den chemischen Abbau von Eisencyankomplexen im Boden und Grundwasser als Funktion vom $p\text{H}$ -Wert und Redoxpotential. Das freie Cyanid sollte unter den vorherrschenden $p\text{H}$ - und Redox-Bedingungen die dominierende Cyanid-Spezies sein.

Tatsächlich liegen die Cyanide im Boden und Grundwasser belasteter Kokereisstandorte fast ausschließlich als Eisencyankomplexe vor.

Die Cyanid-Speziation wird demnach nicht durch ein thermodynamisches Gleichgewicht gesteuert, sondern durch die Abbaukinetik. Im Gegensatz zum Tageslicht ist der Zerfall von Eisencyankomplexen im Dunkeln extrem langsam [MEEUSSEN et al., 1992b]. Damit überdauern diese Komplexe für lange Zeit im Boden und Grundwasser.

Freies Cyanid kann in Form von Blausäure aus Böden entgasen. Wie aus Gleichung 2.1 und dem pK_s -Wert von 9,21 zu folgern ist, ist die undissoziierte Cyanidform (HCN) unter den in Böden vorherrschenden pH-Bedingungen die dominierende Cyanidspezies. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von HCN (84.000 Pa bei 20° C) und dessen guter Wasserlöslichkeit wird das Gas an die Bodenoberfläche diffundieren und an die Atmosphäre abgegeben werden. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass freies Cyanid bei den meisten cyanidbelasteten Standorten nicht auftritt. Die Entgasung von Cyanid aus Böden in Form von Blausäure (HCN) ist demnach in der Regel vernachlässigbar gering.

Das Cyanid-Ion und die Metallcyankomplexe sind negativ geladen. Da die Böden der gemäßigten Breiten meist ebenfalls eine mehr oder weniger hohe negative Ladung tragen (permanente Ladung der Tonminerale), ist eine Sorption von Cyaniden an die Bodenmatrix im Allgemeinen weniger wichtig. Für das einfach negativ geladene Cyanid-Anion ist eine Retention in humusarmen (Unter)Böden zu vernachlässigen. SCHENK , WILKE [1984] untersuchten die Adsorption des Cyanid-Ions an Tonmineralen, Sesquioxiden und Huminstoffen. Nur Huminstoffe adsorbierten das Cyanid-Ion: Über Wasserstoffbrücken im sauren Milieu, bei dem das Cyanid-Ion in Form von Blausäure vorliegt; im neutralen bis basischen Milieu über Ladungsübertragungskomplexe. Wichtige Sorbenten für die drei- und vierfach negativ geladenen Eisencyankomplexe sind Eisen- und Aluminiumoxide, die im sauren Bereich eine positiv geladene Oberfläche tragen. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Sorption dieser Komplexe an Oxiden zu [RENNERT , MANSFELDT, 2001a, b; CHENG , HUANG, 1996; HIPPS et al., 1988; THEIS , WEST, 1986]. RENNERT , MANSFELDT [2001a, 2002a] konnten feststellen, dass die Sorption des Eisencyan(II)komplexes stärker als die des Eisencyan(III)komplexes auf der Goethitoberfläche ist.

Damit dürfte dieser Komplex in goethitreichen Bodenhorizonten (beispielsweise Bs von Podsolon oder Go von Gleyen) oder Aquifermaterial stärker gebunden werden als der dreiwertige Komplex. Sorptionsversuche mit Böden zeigten, dass die (geringe) Sorption von Eisencyankomplexen vom pH-Wert, dem Tongehalt (Eisenoxide liegen in dieser Fraktion vor) und vom Eisenoxidgehalt abhängen [RENNERT, MANSFELDT; 2001b; OHNO, 1990; FULLER, 1985]. Überraschenderweise beobachteten RENNERT, MANSFELDT [2002b], dass einige humose Bodenproben (1,1 bis 2,5% Corg) nach Zerstörung ihrer organischen Substanz (84 bis 98% Abnahme) weniger Eisencyankomplexe sorbierten (-77 bis -99%) als vor der Zerstörung. Normalerweise beeinflusst organische Substanz die Anionensorption negativ, indem sie den Ladungsnullpunkt der Oxide senkt. RENNERT, MANSFELDT [2002b] vermuten, dass die Eisencyankomplexe über den Stickstoff der Cyanidgruppe mit reaktiven Gruppen der organischen Substanz reagieren. Bei der Übertragung dieser Befunde auf Altlaststandorte sollte berücksichtigt werden, dass die Gehalte an natürlicher organischer Substanz dort eher gering sind, so dass die Sorption durch organische Substanz dann vermutlich keine allzu große Rolle spielt.

Freies Cyanid kann Mikroorganismen (Bakterien) als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle sowohl unter aeroben als auch anaeroben Verhältnissen dienen, wobei der anaerobe Abbau noch wenig verstanden ist [DUMESTRE et al., 1997; PEREIRA et al., 1996; BOUCABEILLE et al., 1994; KNOWLES, WYATT, 1992; LAGAS et al., 1981].

Bei dieser mikrobiellen Transformation und Mineralisation werden Kohlendioxid (CO_2) und Ammonium (NH_4^+) freigesetzt. Es können kurzfristig Zwischenstufen wie beispielsweise Ameisensäure (HCOOH), Formamid (HCNOH_2) und Thiocyanat entstehen. Ein mikrobieller Abbau von Eisencyankomplexen, der für die Sanierung (Bioremediation) von Kokereistandorten von Interesse wäre, ist zwar bekannt, doch verläuft er im Gegensatz zum Abbau von freien Cyaniden sehr langsam [CHERRYHOLMES et al., 1985; SCHYGULLA-BANEK, 1993]. Freilandversuche, die sich mit dem Abbau von Eisencyankomplexen in Kokereiböden beschäftigen, sind in der Literatur nicht zu finden.

Insgesamt betrachtet sind Lösung und Fällung sowie Sorption die wichtigsten Prozesse, die die Löslichkeit von Cyaniden in Böden steuern.

2.3. Toxizität

Im physiologischen pH-Milieu lebender Zellen liegen einfache Cyanide überwiegend als Cyanwasserstoff vor. Cyanwasserstoff ist ein für Menschen extrem schnell wirkendes Gift. Er lagert sich an die in den Mitochondrien lokalisierte Eisen(III)cytochromoxidase (gelbes Atmungsferment) an und hemmt damit die Sauerstoffübertragung vom Hämoglobin auf das Gewebe [SOLOMONSON, SPEHAR, 1981]. Damit kommt es zum Stillstand aller aeroben Zellatmungsvorgänge und zum Tod. Der LD₅₀-Wert (Letale Dosis) wird beim Menschen zwischen 1,1 mg kg⁻¹ und 1,5 mg CN kg⁻¹ Körpergewicht für Natrium- und Kaliumcyanid, NaCN und KCN, angegeben [SHIFRIN et al., 1996]. Ebenso toxisch wirkt Cyanwasserstoff auf Tiere, Pflanzen und alle Mikroorganismen, die eisenhaltige Enzyme haben. Die giftige Wirkung von Cyanwasserstoff beruht weiterhin auf der Bildung von Cyanhydrinen mit ihren metabolisch wirksamen Carbonylgruppen und von Iminen, die durch die Imino-Gruppe NH gekennzeichnet sind [SOLOMONSON, SPEHAR, 1981].

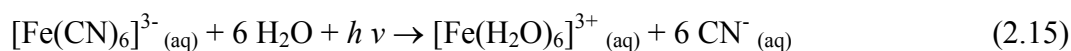
Im Gegensatz zu den einfachen Cyaniden sind die komplex gebundenen Cyanide wesentlich weniger toxisch, denn das Cyanid-Ion ist als Ligand gebunden. Die Konzentration an freiem Cyanid wird unter sonst gleichen Bedingungen von der Stabilitätskonstante des betreffenden Metallcyan-Komplexes gesteuert. Die Komplexe von Cadmium, Zink, Silber und Nickel sind toxischer als die vom Eisen (Tab. 2.2).

Die geringe Toxizität von komplex gebundenen Eisencyan(II)verbindungen zeigt sich in ihrer Verwendung in der Lebensmittelindustrie, z.B. beim Schönen von Wein zum Ausfällen von Eisen-Ionen oder zur Erhaltung der Rieselfähigkeit bei Speisesalzen.

Zwischen den beiden Eisencyankomplexen bestehen aber erhebliche Unterschiede in der Toxizität. PABLO et al. [1996] geben LC₅₀-Werte (Letale Konzentration) für zwei marine Fischarten an, die von 0,070 bis 0,109 mg CN L⁻¹ für NaCN, von 1,73 bis 2,83 mg CN L⁻¹ für K₃[Fe(CN)₆] und von 20,5 bis 285 mg CN L⁻¹ für K₄[Fe(CN)₆] reichen. Von einem rein thermodynamischen Standpunkt betrachtet, müsste der Eisen(II)cyankomplex stärker als der Eisen(III)cyankomplex dissoziiert sein, da die Stabilitätskonstante kleiner ist (Tab. 2.2). Die Daten zeigen, dass bei dem Zerfall von Komplexen zwischen einer thermodynamischen und kinetischen Stabilität unterschieden werden muss.

Die thermodynamische Stabilität kommt in der Gleichgewichtskonstanten zum Ausdruck. Die kinetische Stabilität beschreibt wie schnell eine Ligandensubstitution stattfindet. Dabei wird der Ligand Cyanid durch den Liganden Wasser ersetzt. Ist der Ligandenaustausch schnell, spricht man von einem labilen Komplex. Verläuft er sehr langsam, ist der Komplex kinetisch stabil, inert oder reaktionsträge. Der Eisen (III)cyanokomplex ist kinetisch labiler als der Eisen(II)cyanokomplex, setzt also unter sonst gleichen Bedingungen mehr Cyanid frei und ist deshalb toxischer.

Bei der toxikologischen Beurteilung von den stabilen Eisencyanokomplexen ist zu berücksichtigen, dass diese Komplexe infolge Photolyse unter UV-Licht und sichtbarem Licht bis 480 nm zerstört werden [RADER et al., 1993; MEEUSSEN et al., 1992b]. Dieser schrittweise Zerfall führt zur Freisetzung von Cyanid-Ionen gemäß Reaktion 2.15 und ist mit einem einfachen Versuch nachzuweisen. Setzt man eine Lösung von Hexacyanoferrat(III) für einige Tage dem Tageslicht aus, so kommt es infolge des Zerfalls der Eisencyanokomplexe zur Ausfällung von rotbraunem Eisenhydroxid infolge der Hydrolyse von Eisen(III) - Ionen (Reaktion 2.16).



2.4. Entstehung und Verbreitung in der Umwelt

2.4.1. Cyanide natürlicher Herkunft

Cyanide natürlichen Ursprungs entstehen aus biotischen (Pflanzen und Mikroorganismen) und abiotischen Prozessen (Verbrennung).

Pflanzen und Mikroorganismen können Cyanwasserstoff synthetisieren (Cyanogenese). Die pflanzliche Cyanogenese erfolgt, wenn organische cyanidhaltige Verbindungen (cyanogene Glykoside) enzymatisch in Cyanhydrine gespalten werden. Sie zerfallen rasch in Cyanwasserstoff und in die entsprechenden Carbonylverbindungen. Zu den Pflanzen, die cyanogene Glykoside produzieren, gehören viele Nutzpflanzen [SEIGLER, 1975].

Die wichtigsten Vertreter entstammen der Familie der Rosengewächse (Rosaceae), Schmetterlingsblütler (Leguminosae) und Wolfsmilchgewächse (Euphorbiaceae), zu der Tapioka gehört. Wenn die Zellstruktur der Pflanzen zerstört wird, kommt es zur enzymatischen Hydrolyse und Cyanwasserstofffreisetzung. Darauf sind Vergiftungen von Haustieren und auch Menschen, insbesondere Kindern, zurückzuführen. Ein wichtiger Kontaminationspfad von Cyaniden pflanzlicher Herkunft ist das Abwasser, das bei der Stärkeproduktion aus Tapioka entsteht. Es enthält regelmäßig hohe Konzentrationen an cyanidhaltigen Verbindungen [BALAGOPALAN , RAJALAKSHMY, 1998; SILLER , WINTER, 1998] und wirkt toxisch [BENGTSSON , TRIET, 1994].

Die mikrobielle Cyanogenese wird von vielen Pilzen, insbesondere Basidiomyceten und Ascomyceten, sowie von heterotrophen nicht-photosynthetischen Bakterien betrieben [KNOWLES , WYATT, 1992; KNOWLES, 1988; KNOWLES , BUNCH, 1986]. Sie erfolgt durch oxidative Decarboxylierung von Glycin und unterscheidet sich damit grundlegend von der pflanzlichen Cyanogenese. Weiterhin können einige photosynthetische Mikroorganismen wie Algen und blaugrüne Bakterien Cyanwasserstoff produzieren. Der Sinn der mikrobiellen Cyanogenese ist nur teilweise verstanden. Dass damit Stickstoff zum Wachstum geliefert wird, gilt als sicher. In der Diskussion sind die Energiegewinnung und die Verwertung des Kohlenstoffs.

Bei der Verbrennung von Biomasse, die besonders in den Tropen stattfindet, werden Cyanwasserstoff und Acetonitril (Methylcyanid, CH_3CN) freigesetzt und gelangen in die Atmosphäre [CRUTZEN , ANDREAE, 1990; LOBERT et al., 1990]. LOBERT et al. [1990] zeigten in Verbrennungsexperimenten mit verschiedenen Arten tropischer Biomasse, dass durchschnittlich 2,42% und 0,95% des in der Biomasse gebundenen Stickstoffs in Cyanwasserstoff und Acetonitril umgewandelt werden. Cyanwasserstoff wurde 1981 und Acetonitril 1978 erstmalig in der Erdatmosphäre nachgewiesen [CICERONE , ZELLNER, 1983]. Die durchschnittliche Cyanwasserstoff-Konzentration in der unteren Stratosphäre wird mit 160 pptv HCN und die durchschnittliche Verweilzeit mit 2,5 Jahren angegeben [SCHNEIDER et al., 1997; CICERONE , ZELLNER, 1983]. Um diese atmosphärische Hintergrundmenge zu erhalten, müssen $2 \cdot 10^{11} \text{ g N a}^{-1}$ in Form von Cyanwasserstoff von der Erdoberfläche emittiert werden [SCHNEIDER et al., 1997; CICERONE , ZELLNER, 1983].

Für Acetonitril werden auf der Basis derselben Überlegungen Emissionsmengen von 1,6 bis $3,1 \cdot 10^{11} \text{ g N a}^{-1}$ [ARIJS, BRASSEUR, 1986] und $1,1 \cdot 10^{12} \text{ g N a}^{-1}$ diskutiert [SCHNEIDER et al., 1997; HAMM, WARNECK, 1990]. HAMM, WARNECK (1990) schätzen, dass die Acetonitril-Emissionen zu etwa 75% der Biomasseverbrennung entstammen. Hinsichtlich des Cyanwasserstoffs gibt es keine Angaben [CICERONE, ZELLNER, 1983].

Ein Teil der beiden Gase setzt sich in der Atmosphäre mit Radikalen um, und ein anderer Teil soll mit dem Niederschlag ausgewaschen werden [SCHNEIDER et al., 1997]. Daten hierüber fehlen aber und dürften wegen der zu erwartenden sehr niedrigen Cyanid-Konzentrationen in der trockenen und nassen Deposition schwer zu beschaffen sein. Diskutiert wird ferner die Absorption dieser Gase im Ozean [HAMM, WARNECK, 1990] sowie die Aufnahme durch Pflanzen, die einen geringen Teil ihres Stickstoffbedarfs damit decken könnten [CRUTZEN, ANDREAE, 1990].

2.4.2. Cyanide anthropogener Herkunft

Industriell wird Cyanwasserstoff meist aus Methan und Ammoniak hergestellt und findet im wesentlichen als Zwischenprodukt bei der Produktion von Kunststoffen, Farben und Pharmazeutika Verwendung. Die Cyanid - Salze dienen der Cyanidlaugerei und finden in der Galvanotechnik Anwendung.

Zur Belastung der Umwelt kommt es durch Entgasung sowohl bei der Cyanwasserstoff-Produktion als auch bei der Anwendung des Lösungsmittels Acetonitril. Die Einleitung cyanidhaltiger Abwässer aus den oben genannten Industriezweigen in die Vorfluter ist bedeutend. Hier spielt die Verwendung von Cyaniden bei der Goldgewinnung (Cyanidlaugerei) in vielen Ländern eine wichtige Rolle [KORTE et al., 2000; ZARANYIKA et al., 1994]. Dass diese Problematik in Europa von Bedeutung ist, beweist der Dammbruch des Rückhaltebeckens einer rumänischen Goldmine in Baia Mare, bei dem im Januar 2000 große Mengen an cyanidhaltigen Schlämmen in die Theiß gelangten und dort u.a. zu einem massenhaften Fischsterben führten. Ähnliche Unfälle können jederzeit in der Türkei, in Griechenland und in der Tschechischen Republik auftreten [KORTE et al., 2000]. Im Pazifik ist die Cyanidfischerei üblich, wodurch es zur Schädigung der Korallenriffe kommen kann [BARBER, PRATT, 1998].

Neben den oben erwähnten Belastungspfaden, die der Mensch mehr oder weniger bewusst in Kauf nimmt, indem er Cyanide produziert und nutzt, kommt es zur unbeabsichtigten Freisetzung cyanidhaltiger Verbindungen. Acetonitril entsteht bei dem Betrieb von Kraftfahrzeugen [SCHUCHMANN, LAIDLER, 1972] und bei der Verbrennung von Tabak [SCHMELTZ, HOFFMANN, 1977]. Wenig bekannt ist, dass dem Straßensalz zur Erhaltung der Rieselfähigkeit oft Natriumhexacyanoferrat(II) zugesetzt wird. OHNO [1990] konnte das gut lösliche Salz in Oberflächengewässern benachbarter Straßensalzlagerstätten mit bis zu $0,2 \text{ mg CN L}^{-1}$ nachweisen. Blaue Farbpigmente auf Basis eisencyanhaltiger Komplexe werden in der Papierindustrie eingesetzt. Bei der Altpapieraufbereitung gelangen sie in den dabei anfallenden Abfallschlamm, der als sekundäre Pulpe oder Papier-Deinkingschlamm bezeichnet wird. Nach einer Kompostapplikation, dem Kompost war Papier-Deinkingschlamm beigemischt worden, konnte MANSFELD [2001] feststellen, dass der Boden eines öffentlichen Parks mit Eisencyankomplexen belastet war. Die Konzentrationen reichten von $540 - 740 \text{ mg CN kg}^{-1}$.

Bei den Prozessen der Koks- als auch der Roheisenerzeugung entstehen Cyanide als unerwünschtes Nebenprodukt. Die Cyanide finden sich in den Abwässern dieser Industriezweige wieder, worauf aber nicht weiter eingegangen wird. Im Mittelpunkt stehen die festen cyanidhaltigen Abfälle, die zur Bodenbelastung führen. Auf die Entstehung dieser Abfälle wird im Folgenden zum weiteren Verständnis näher eingegangen. Die Abbildung 2.1 fasst die verschiedenen cyanidhaltigen Abfälle, die in der Umwelt auftreten können, zusammen.

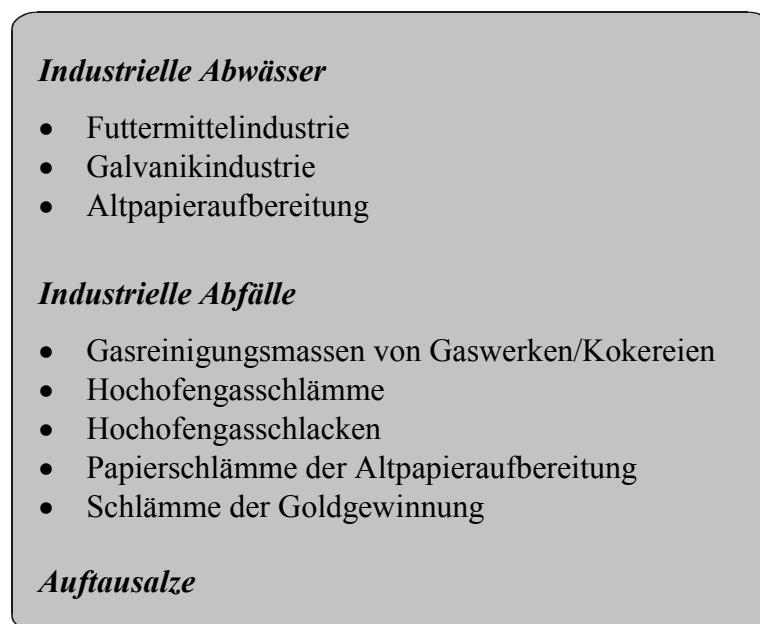


Abbildung 2.1 Cyanidbelastete Abwässer und Abfälle in der Umwelt.

2.4.2.1. Kokereiprozess

Die weiter aufgeführten technischen und historischen Details sind den Arbeiten von SCHMIDT [1964], KÖRTING [1963], KLEPEL [1958], GROSSKINSKY [1957], RESS [1957] und ULLMANN [1954] entnommen. Zahlen, Formeln und andere Angaben, die auf diesen Autoren basieren, werden nicht wieder zitiert. Neuere Werke über den weitgehend erforschten Kokereiprozess existieren nicht. Außerdem besitzt die Kohleveredlung bei weitem nicht mehr die wirtschaftliche Bedeutung wie früher. Damit sind die Forschungsaktivitäten in dieser Richtung erloschen.

Die Verkokung von Kohle ist eine Pyrolyse und wurde früher als *trockene Destillation* bezeichnet. Zweck der Pyrolyse ist es Koks, brennbare Gase und Kohlenwertstoffe zu erzeugen. In Abhängigkeit, welche Produkterzeugung im Vordergrund steht, wird zwischen einer *Gaswerkkokerei*, im folgenden als Gaswerk bezeichnet, und einer Zechen- oder Hüttenkokerei unterschieden.

Bei Gaswerken stand die Erzeugung eines brennbaren Gases im Vordergrund. Der anfallende Koks und die Kohlenwertstoffe waren Nebenprodukte.

Die ersten Gaswerke entstanden zu Beginn des 19. Jahrhunderts in England. Schon 1811 brannte in Freiberg (Sachsen) die erste Gaslaterne auf dem europäischen Festland, und 1816 wurde dort in einer Fabrik das erste Gaswerk Deutschlands errichtet. In Hannover wurde 1825 das erste Gaswerk einer deutschen Stadt in Betrieb genommen. In den ersten Jahrzehnten diente das Gas ausschließlich der Beleuchtung von Straßen oder öffentlichen Plätzen. Daher rühren die Bezeichnungen *Leuchtgas* und *Leuchtgasanstalt*. Weil der im Gas enthaltene Schwefelwasserstoff, H_2S , nur ungenügend entfernt werden konnte, verbot sich der Einsatz von Leuchtgas in geschlossenen Räumen. Erst mit Einführung geeigneter Gasreinigungsmaschinen kam die Verwendung des Gases zum Beleuchten geschlossener Räume in Betracht. Das Gas konnte nun auch zum Kochen oder Beheizen von Wasser und Räumen verwendet werden, und die Bezeichnung Stadtgas bürgerte sich ein. Mit Einführung der elektrischen Beleuchtung Ende des letzten Jahrhunderts wurde das Leuchtgas von seiner Funktion her mehr und mehr zum Stadtgas. Ab den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde das Stadtgas zunehmend durch das Erdgas und Erdöl verdrängt.

Als Ergebnis dieser Entwicklung stellten die Gaswerke nach und nach die Stadtgaserzeugung, insbesondere in den 60ern des 20. Jahrhunderts, ein.

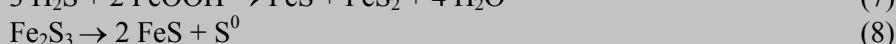
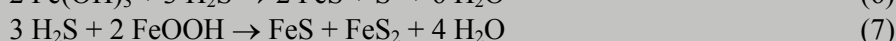
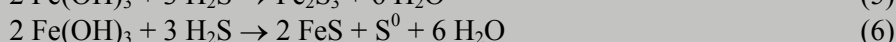
Zechen- und Hüttenkokereien dienen der Kokserzeugung. Das Gas und die Kohlenwertstoffe sind Nebenprodukte. Zechenkokereien sind einer oder mehreren Zechen zugeordnet, von denen sie ihre Kohle beziehen. Hüttenkokereien sind so genannte *unabhängige* Kokereien. Sie sind unabhängig von Zechenstandorten und einer Eisenhütte angeschlossen, die sie mit Koks versorgen. Im Gegensatz zu Zechenkokereien sind sie nicht an kohlefördernde Gebiete gebunden und fanden sich daher z.B. in Hamburg oder Schleswig-Holstein. Das Kokereigas wurde bis zum Ende des letzten Jahrhunderts ausschließlich innerbetrieblich zum Beheizen benutzt. In diesem Fall wurde das Gas nicht gereinigt. Weil bei den Kokereien aber überschüssige Mengen an Gas erzeugt wurden, versuchte man das Gas analog zum Stadtgas zu vertreiben. Die erste Gasabgabe einer Zechenkokerei fand 1897 von der Zeche "Erin" an die Gemeinde Castrop statt. Mit Gründung der Ruhrgas AG 1926 erlebte die Gasabgabe einen großen Aufschwung. Das Ferngasnetz der Ruhrgas AG erstreckte sich bis Frankfurt (Main). Dies hatte zur Folge, dass in den Liefergebieten die Gaswerke ihre Gaserzeugung einstellten. Das Gas wurde von ihnen nur noch verteilt. Für die Kokereien im Ruhrgebiet bedeutete das, dass sie ihr Gas vor der Abgabe reinigen mussten.

Ähnlich wie die Gaswerke nahm die Zahl der Zechen- und Hüttenkokereien in Deutschland seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts stark ab. Im Gegensatz zu Gaswerken existieren aber noch einige produzierende Hüttenkokereien in Deutschland.

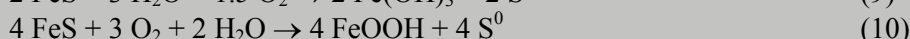
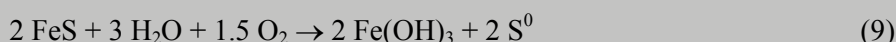
Entstehung des Cyanwasserstoffs



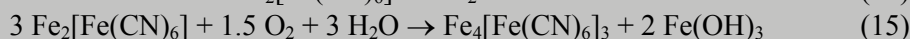
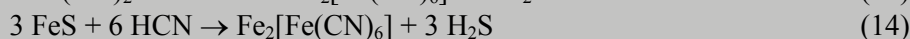
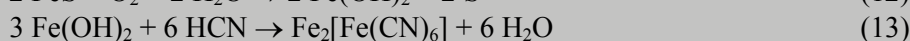
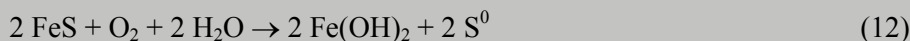
Schwefelreinigung über trockene Gasreinigung



Regeneration der Gasreinigungsmassen



Cyanwasserstoffreinigung über trockene Gasreinigung



Cyanwasserstoffreinigung über Sonderverfahren

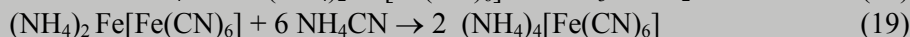
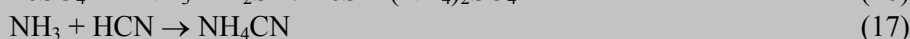
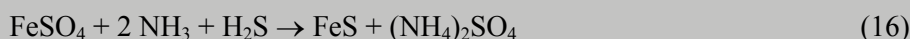


Abbildung 2.2 Wichtige, die Cyanide betreffende chemische Reaktionen im Kokereiprozess.

Bei der Pyrolyse von Steinkohle wird Cyanwasserstoff gebildet (Abb. 2.2). Der Cyanwasserstoff ist nicht primär in der Kohle enthalten, sondern entsteht sekundär aus Reaktionen von Ammoniak, NH_3 , mit Kohlenstoff (glühender Koks; Reaktion 1) oder mit reduzierten kohlenstoffhaltigen Gasen (Reaktionen 2 bis 4). Weil es sich um endotherme Reaktionen handelt, fördern hohe Temperaturen die Cyanwasserstoff-Bildung.

Weiterhin wird die Bildung von Cyanwasserstoff durch eine steigende Ammoniak-Konzentration, durch niedrige Wassergehalte der Kohle und durch die Bauhöhe der Ofenkammern begünstigt. Im Mittel enthält das Gas von Gaswerken 2 bis 4 g m⁻³ HCN im Rohgas und das Gas von Zechenkokereien 0,8 bis 1,6 g m⁻³ HCN im Rohgas. Die dabei entstehende Cyanwasserstoff-Menge war erheblich. Für das Ruhrgebiet wurde sie um 1950 auf 15.000 t a⁻¹ HCN geschätzt.

Besonders störend im Rohgas der Gaswerke war der Schwefelwasserstoff. Man war von Anfang an bemüht, ihn zu entfernen und bezeichnete dies als Schwefelreinigung des Gases. Waren die dazu benutzten Substrate fest, sprach man von einer *trockenen Gasreinigung*, waren sie flüssig, von einer *nassen Gasreinigung*. Die festen Massen sind die *Gasreinigungsmassen*. Zu Beginn der Entwicklung wurde das Gas durch Kalkmilch (seit 1806), später (seit 1817) über *Kalkhydrat* geleitet. Der Einsatz von Metalloxiden kam schon 1819 auf. Aber erst 1847 mit der Einführung der *Lamingschen Masse*, ein Gemisch aus Kalk und Eisenoxid, konnte der Schwefelwasserstoff vollständig aus dem Gas entfernt werden, und die Verwendung als Stadtgas war möglich. Seit 1860 wurden *Raseneisensteine*, also Substrate natürlicher bodenbildender Prozesse, erfolgreich eingesetzt. Später kamen synthetische Eisenoxide dazu, die häufig mit Raseneisensteinen gemischt wurden. Der *Rotschlamm*, ebenfalls als *Lauta-* oder *Lux-Masse* bezeichnet, fiel bei der Aluminium-Herstellung aus Bauxit an und bestand hauptsächlich aus Eisen(III)hydroxid. Weiterhin wurden Schlämme aus Enteisungsanlagen von Wasserwerken genutzt. In Deutschland war dies allerdings von untergeordneter Bedeutung.

Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Rohgas erfolgte nach den Reaktionen 5 bis 7 (Abb. 2.2). Die Reaktion 5 wird durch eine neutrale Masse, die Reaktion 6 durch eine alkalische Reinigungsmasse begünstigt. Das Eisen(III)-sulfid ist nicht beständig und zerfällt gemäß Reaktion 8. Die Reaktion 7 ist für die Sorption von Schwefelwasserstoff in Böden beschrieben [BOHN et al., 1989], sollte aber auch für die Gasreinigungsmassen zutreffen, da sie Eisenoxidhydroxide enthalten können. Der Schwefelwasserstoff wurde aus dem Rohgas mittels der trockenen Reinigung vollständig entfernt. Mit abnehmendem Gehalt an Eisen(hydr)oxid sank die Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff. Die Reinigungsmasse musste daher regeneriert werden (Reaktionen 9 und 10). Hierzu wurde die Masse aus den Reinigungskästen entfernt und im Umfeld der Kokerei zur Belüftung ausgebreitet.

Später wurde dem Rohgas Luft beigemischt, und die Regeneration erfolgte schon in den Reinigungskästen. Die Masse konnte nun wieder eingesetzt werden. Erst wenn sich der elementare Schwefel auf Gehalte von ungefähr 60% anreicherte, war die Masse unbrauchbar geworden. Der Schwefel sowie organische Gas-Begleitstoffe, Teer, Öl und Harze, belegten die Oberfläche der Eisenoxide, so dass deren Absorptionsfähigkeit stark abnahm.

Eine weitere wichtige Reaktion liegt in der bakteriellen Oxidation des elementaren Schwefels zur Schwefelsäure, H_2SO_4 (Reaktion 11).

Ein erwünschter Nebeneffekt der Schwefelreinigung mit Eisenoxiden war die fast vollständige Entfernung (um 90%) des Cyanwasserstoffs aus dem Gas. Aufgrund seiner korrosiven Wirkung und weniger wegen seiner Toxizität war der Cyanwasserstoff für den Kokereibetrieb und für den Vertrieb als Stadtgas unerwünscht. Frische Gasreinigungsmasse bindet keinen Cyanwasserstoff. Es wird angenommen, dass Fe(II)-Verbindungen für eine Aufnahme notwendig sind. Diese können aus der Reaktion 12 stammen. Der Cyanwasserstoff setzt sich zum Berliner Weiß, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, um, das wiederum bei der Regeneration zum Berliner Blau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, oxidiert wird (Reaktionen 13 bis 15).

Die trockene Gasreinigung ist zwar ein sehr altes und einfaches Verfahren, doch so effektiv, dass noch in der jüngeren Vergangenheit erfolgreich Versuche gemacht wurden, die Lux-Masse, die aus wirtschaftlichen Gründen nicht mehr zur Verfügung stand, durch andere Eisenoxide industrieller Herkunft zu ersetzen [ASSMANN, 1980]. In Bottrop verwendet noch heute eine Kokerei Raseneisenerze zum Reinigen ihres Gases.

Neben der trockenen Gasreinigung gab es eine nasse Reinigung, die hinsichtlich der Schwefelentfernung etwas weniger effektiv war. Diese wurde nur auf Kokereien praktiziert. Ihr Anteil an der Gasreinigung 1937 machte im Ruhrgebiet 17%, im ganzen Reichsgebiet 5% aus [BRÜCKNER, 1938] und stieg in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts auf 55% im Ruhrgebiet. Häufig wurde der nassen Entschwefelung die trockene zur Feinreinigung nachgestellt. Die Nassreinigung erfolgte über alkalische Absorptionsmittel oder Oxidationsverfahren.

Als Sonderverfahren existierten auf einigen Großgaswerken und Zechenkokereien die Cyanwasserstoff-Auswaschung bis ungefähr in die 30er Jahre des 20. Jahrhunderts. Das Rohgas wurde vor der Ammoniakwäsche durch eine Eisen(II)sulfatlösung, FeSO_4 , geleitet. Dabei bildet sich Eisensulfid und Ammoniumcyanid, NH_4CN (Abb. 2.2, Reaktionen 16 und 17). Das Eisensulfid reagiert mit Ammoniumcyanid zum unlöslichen Eisen(II)cyanammoniumdoppelsalz, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Reaktion 18. Nach längeren Einwirkungszeiten entsteht das lösliche Ammonium-Eisen(II)cyanid, $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Reaktion 19.

Bei größeren Gaswerken und bei den meisten Kokereien wurden die verbrauchten Gasreinigungsmassen zur Weiterverarbeitung verkauft. Insbesondere wurde der Schwefel extrahiert. Die Gewinnung von Berliner Blau oder von Eisencyankomplexen war von untergeordneter Bedeutung. Zur Belastung der Böden mit den cyanidhaltigen Reinigungsmassen kam es wie folgt:

- Ausbreitung der Reinigungsmassen zur Regeneration,
- Auffüllen von Gruben, Senken und Bombentrichtern,
- Verbleib am Standort nach Stilllegung der Produktion,
- Ablagerung mit häuslichen und gewerblichen Abfällen und
- Abgabe der Masse an Landwirte, Gärtner und Reichsbahn/Bundesbahn als Unkrautbekämpfungsmittel.

Die Aufzählung macht deutlich, dass neben den Betriebsgeländen ehemaliger Gaswerke und Kokereien auch andere Flächen mit dem cyanidhaltigen Produktionsrückstand belastet sein können. Zusätzlich ist in Böden ehemaliger größerer Kokereien die Verlagerung von Cyaniden aus der nassen Cyanwasserstoff-Entfernung möglich. Das ist bislang nicht berücksichtigt worden.

2.4.2.2 Hochofenprozess

Allgemeine Angaben zum Prozess der Roheisenerzeugung finden sich in PEACEY, DAVENPORT [1979] sowie GMELIN-DURRER [1971]. STEUER [1986] und WEE [1978] beschreiben ausführlicher den für die Cyanidbildung wichtigen Alkalikreislauf. Speziell auf das Verhalten von Cyaniden im Hochofenprozess gehen SOHN, SZEKELY [1972], BOSCH et al. [1969] und DIEMERS et al. [1965] ein. Ansonsten stieß das Verhalten von Cyaniden nie auf ein sonderliches Interesse seitens der roheisenproduzierenden Industrie.

Der Hochofen ist ein Gebläseschachtofen, der nach dem Gegenstromprinzip arbeitet (Abb. 2.3). Die Beschickung, das sind die Einsatzstoffe, sinkt im Hochofen von oben nach unten, während das Gas von unten nach oben aufsteigt.

Das 900°C bis 1300°C heiße Gas, das im unteren Teil des Hochofens eingeblasen wird, gibt Wärme an die Beschickung ab und wirkt chemisch auf sie ein. Weil die Temperatur der Beschickung beim Niedergehen im Hochofen steigt und daher deren Volumen zunimmt, vergrößert sich der Querschnitt des Hochofens zunächst. Danach verjüngt sich der Querschnitt wieder, denn die Beschickung und deren Umwandlungsprodukte schmelzen unter Volumenverminderung. Von oben nach unten lässt sich der Hochofen in die Gicht, den Schacht, den Kohlensack, die Rast und das Gestell gliedern. In der Gicht herrschen Temperaturen von 200°C bis 250°C. Der Schacht ist der obere Kegel des Hochofens mit Temperaturen von 250°C bis 700°C (oberer Schacht) und 700°C bis 1000°C (unterer Schacht). Der breiteste Teil ist der Kohlensack. Danach setzt der untere Kegel an, der als Rast bezeichnet wird, mit Temperaturen von 1000°C bis 1600°C. Auf dem Gestell ruht der Hochofen.

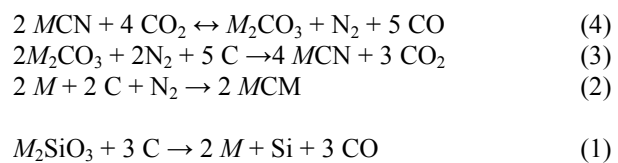
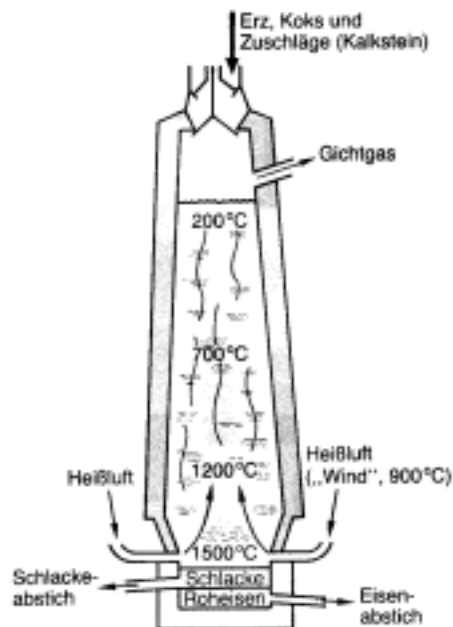


Abbildung 2.3 Schematisches Diagramm eines Hochofens (nach MORTIMER, 1987) und chemische Reaktionen, die für die Cyanidbildung wichtig sind. *M* steht für Kalium oder Natrium. Die Lage der Reaktionsgleichungen entspricht grob einer räumlichen Zuordnung im Hochofen.

Beschickt (Begichtung) wird der Hochofen über Gichtverschlussklappen wechselseitig mit Steinkohlenkoks und Möller. Der Möller besteht aus Eisenerzen und Zuschlagsstoffen. Die Zuschlagsstoffe dienen dazu, die im Eisenerz enthaltene Gangart, das sind im wesentlichen Silikate, in leicht schmelzbare Calcium-Aluminium-Silikate zu überführen. Als Zuschlagsstoffe finden sauer (Silikate) oder basisch (Carbonate) wirkende Stoffe Verwendung. Die spezifisch leichtere Schlacke und das flüssige Roheisen verlassen den Hochofen getrennt voneinander am Gestell über einen Abstich. Das nach oben aufsteigende Gas sammelt sich in der Gicht und wird dort durch Rohre abgeführt. Das Gas wird als Gichtgas oder synonym Hochofengas bezeichnet. Es setzt sich heute im Mittel aus 22% Kohlendioxid, 23% Kohlenmonoxid, 3% Wasserstoff, 3% Wasserdampf und 49% Stickstoff zusammen. Daneben enthält es Stäube (Gichtstaub). Heute fallen pro 1000 kg Roheisen ungefähr 30 kg Gichtstaub an. Die Stäube sind teils durch den Gasstrom mechanisch mitgerissene Stoffe der Beschickung, teils handelt es sich um stoffliche Neubildungen. Die Neubildungen können gasförmig vorliegen. Sie kondensieren beim Abkühlen des Gases. Zu den stofflichen Neubildungen gehören die Cyanide.

In der Hochofentechnologie ist ein interner Stoffkreislauf bekannt. Der interne Kreislauf umfaßt Zink und die Alkali-Elemente Natrium und Kalium. Letztere sind für die Cyanidbildung wichtig. Die Alkali-Verbindungen, die hauptsächlich durch Koks und saure Zuschlagsstoffe in Form von Silikaten in den Hochofen gelangen, wandern von der Gicht zum Gestell und werden dort reduziert (Reaktion 1, Abb. 2.3). Das freigesetzte Natrium und Kalium verdampft und reagiert mit Koks-Kohlenstoff und dem Stickstoff der Luft bei Temperaturen $> 1000^{\circ}\text{C}$ zu Alkalicyaniden (Reaktion 2, Abb. 2.3). Das Kaliumcyanid ist das bekannte Zyankali. Die gasförmig vorliegenden Alkalicyanide steigen mit dem Schachtgas auf und können $< 1000^{\circ}\text{C}$ zu Kohlendioxid unter Carbonatbildung zerfallen (Reaktion 4, Abb. 2.3). Das Ausmaß der Cyanid-Oxidation hängt stark vom Verhältnis der Partialdrücke Kohlendioxid /Kohlenmonoxid ab, die wiederum temperaturabhängig sind. Die Alkalicarbonate werden zum Teil mit dem Gichtgas ausgetragen, zum Teil werden sie an den Hochofenwandungen niederschlagen. Diese Anreicherung der Alkalielemente bezeichnet man als inneren Kreislauf. Die Ablagerungen von Carbonaten und Cyaniden an den Ofenwandungen sind unerwünscht, da sie zu Beeinträchtigung des Hochofenbetriebs führen.

Ein Teil der Alkalicarbonate lagert sich auf der Oberfläche von Koks ab. Zusammen mit dem Koks sinken sie in tiefere Bereiche des Hochofens und bilden, wenn die Bedingungen reduzierend genug sind, erneut Alkalicyanide (Reaktion 3, Abb. 2.3). Begünstigt wird diese Reaktion durch hohe Temperaturen und durch einen niedrigen Kohlendioxid-Partialdruck.

Auch hinsichtlich der Cyanide kann somit von einem inneren Kreislauf gesprochen werden. Allerdings ist dieser Kreislauf nicht geschlossen, sondern offen, denn ein Teil der Alkalicyanide gelangt immer mit dem Gichtgas aus dem Hochofen.

Inwieweit die Bildung der Cyanide im Hochofen sich ausschließlich auf die oben genannten Reaktionen beschränken, ist nicht abschließend geklärt [OWEN, 1983].

Aufgrund der stark schwankenden Temperaturen im Hochofen variiert die in die Gicht gelangende Cyanidmenge erheblich. Veränderungen im Hochofenbetrieb wie Änderung in der Möllerzusammensetzung, Wechsel des Erzeugerprogramms, Tieffahren des Hochofens, Losbrechen von Ansätzen u.a. wirken sich auf den Cyanidgehalt des Gichtgases aus.

Das Gichtgas hat einen Energieinhalt, der eine Weiterverwendung (Winderhitzung, Pumpenbetrieb, Stromerzeugung u.a.) erlaubt. Dazu muss das Gichtgas vom Gichtstaub gereinigt werden. Nach einer trockenen Erstreinigung in Staubsäcken und Zentrifugalabscheidern erfolgt eine Feinreinigung mittels Wäschern und einer Elektrofilterreinigung. Bei dieser Nassreinigung werden die Cyanide im Waschwasser gelöst, denn die Alkalicyanide sind sehr gut wasserlöslich (Tab. 2.1). Schon frühzeitig war man bemüht, einen Teil des Waschwassers wiederzuverwenden. Damit die feineren Partikel sich absetzen können, wurde das Waschwasser in Klärbecken gepumpt. Der dabei entstehende Dünnschlamm wird als Gichtgasschlamm oder Hochofengasschlamm bezeichnet. Früher bestand für den Schlamm meist keine Verwertungsmöglichkeit. Was mit den Schlämmen der einzelnen Hochofen-Standorte geschehen ist, kann heute nicht immer nachvollzogen werden. Häufig wurde der Schlamm jedoch nach Stand der damaligen Technik in offene Schlamm-Absetzbecken verpumpt. Diese werden als Gichtgasschlamm-Deponien bezeichnet.

Der alte, deponierte Gichtgasschlamm ist ein Abfall, für den bis heute keine Verwendungsmöglichkeit existiert. Seitens der Industrie bestand und besteht kein wirtschaftliches Interesse, die Konzentrationen und Bindungsformen von Cyaniden in diesen Substraten zu untersuchen. Eine im Rahmen dieser Studie durchgeführte Befragung der roheisenproduzierenden deutschen Industrie und eine Literaturrecherche erbrachte keine Erkenntnis. Einzig STEUER [1986] vermutet, dass in diesen Schlämmen die Cyanide in Form des schwer löslichen Zinkcyanids vorliegen könnten (Tab. 2.2). Er berichtet von Gehalten einer Dortmunder Deponie, die um 40 mg CN kg^{-1} liegen. Die geringe Löslichkeit der Cyanide wird durch einige Gutachten, die eingesehen werden konnten, bestätigt. Cyanide in deponierten Gichtgasschlämmen können als black box bezeichnet werden.

Im Gegensatz zu den Gichtgasschlämmen machen PABLO et al. [1997] und OWEN [1983] Angaben zu Bindungsformen von Cyaniden im Hochofen-Waschwasser. Nach OWEN [1983] sollen maximal 10% der Cyanide in komplexierter Form vorliegen, der Rest in Form von freiem Cyanid. Im Abwasser eines australischen Hochofens fanden PABLO et al. [1997], dass sich die Cyanide zu ungefähr 40% auf freie und zu 60% auf komplexe Cyanide verteilen. Das Abwasser wirkte toxisch auf Fischlarven, was die Autoren zumindest teilweise auf die Anwesenheit von freiem Cyanid zurückführen.

2.5. Analytik

Aufgrund der möglichen toxischen Wirkung ist der Nachweis und die Quantifizierung von cyanidhaltigen Verbindungen ein Standardparameter in nationalen und internationalen Regelwerken, die sich mit der stofflichen Belastung der Umwelt befassen [APHA, 1995; E DIN ISO 11262, 1994; DEV, 1988; LAGA, 1983].

In Deutschland wird die Cyanid-Analytik durch die Deutschen Einheitsverfahren [DEV, 1988] zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung für belastete Wässer [DIN 38405, Teil 13, DEV 1988] sowie gering belastetes Trink-, Grund- und Oberflächenwasser [DIN 38405, Teil 14, DEV 1988] und für Böden durch E DIN ISO 11262 [1994] geregelt. Grundsätzlich kann die Cyanid-Analytik, dies gilt ebenso international, in einen präparativen und einen Nachweis-Schritt untergliedert werden. Der präparative Schritt erfolgt durch eine saure Destillation und hat zum Ziel, die Cyanide in Cyanwasserstoff zu überführen und dabei von der Probenmatrix (Wasser, Boden und Abfallstoffe) mit ihren möglichen Interferenzen zu trennen. Der Cyanwasserstoff wird mit einem Luftstrom aus dem Aufschlussgefäß ausgetrieben und in einer alkalischen Lösung absorbiert. Die Bedingungen während der Destillation können variiert werden. Dadurch lassen sich verschiedene Bindungsformen von Cyaniden erfassen.

Differenziert wird in Deutschland zwischen den Parametern Gesamtcyanid und leicht freisetzbare Cyanid. Gesamtcyanid im Sinn der DEV [1988] ist die Summe der einfachen und komplexen Cyanide und derjenigen organischen, Cyan-Gruppen enthaltenden Verbindungen, die unter den Bedingungen des Verfahrens Cyanwasserstoff abspalten. Dazu gehören Cyanhydrine, Nitrile, Cyanate und Thiocyanate werden mit diesem Verfahren nicht erfasst. Sehr unvollständig aufgeschlossen werden Kobalt-, Gold- und Platin-Cyankomplexe. Der Ausdruck Gesamtcyanid ist also operational definiert. Der Aufschluss erfolgt für 1 h bei einem pH-Wert < 1 und Siedetemperatur in einem Aufschlussgerät aus Glas (Rückflussdestillation). Der Probe werden Salzsäure, Zinn(II)chlorid und Kupfer(II)sulfat zugefügt. Der Zinn(II)-Zusatz dient der Bildung von Kupfer(I)-Ionen und verhindert die Entstehung von Cyanaten. Die Kupfer(I)-Ionen beschleunigen die Zersetzung von Eisencyankomplexen und verhindern den Übertritt von Schwefelwasserstoff in die Absorptionslösung. Gesamtcyanid in Böden wird, mit Ausnahme der auf die 2 h erhöhten Aufschlusszeit, in ähnlicher Weise bestimmt [E DIN ISO 11262, 1994].

Leicht freisetzbare Cyanide im Sinn der DEV [1988] sind Cyanwasserstoff und alle Verbindungen, die Cyan-Gruppen enthalten und bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4 Cyanwasserstoff abspalten. Die Aufschlussbedingungen sind wesentlich milder als bei der Gesamtcyanid-Bestimmung. Erfasst werden einfache Cyanide und komplexe Cyanide mit einer geringen Stabilität: Cadmium, Zink, Silber, Kupfer und Nickel. Eisencyanokomplexe und stärkere Komplexe werden nicht erfasst. Die Aufschlussapparatur entspricht derjenigen wie sie für die Gesamtcyanid-Bestimmung benutzt wird. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Fraktion der leicht freisetzbaren Cyanide von ihrer thermodynamischen Stabilität her definiert ist. Vom Standpunkt der Toxikologie ist dies unter Berücksichtigung der extremen Toxizität des Cyanwasserstoffs sinnvoll begründet. Bei der Beurteilung der Belastung von Böden mit Cyaniden sollte aber das Kriterium der Löslichkeit nicht vernachlässigt werden. Hierüber treffen die leichtfreisetzbaren Cyanide aber keine Aussage. Für leicht freisetzbare Cyanide in Böden wird ein modifiziertes Vorgehen hinsichtlich der Aufschlußzeit gewählt: Für 1 h wird bei Raumtemperatur aufgeschlossen, dann wird bis zum Sieden erhitzt und anschließend wird für 1 h bei Rückfluß gekühlt [E DIN ISO 11262, 1994].

In den USA werden bei der Beurteilung von Cyanidbelastungen die Begriffe Total Cyanide und Weak and Dissociable Cyanide benutzt [APHA, 1995]. Die Unterschiede im Aufschluss sind im Vergleich zu Deutschland so geringfügig, dass diese Begriffe dem Gesamtcyanid und leicht freisetzbaren Cyanid dem DEV [1988] gleichgesetzt werden können.

Der Ausdruck 'Cyanides Amenable to Chlorination' meint die Differenz zwischen Gesamtcyanid einer Probe und deren Cyanidgehalt nach einer Chlorierung. Bei der Chlorierung werden freie Cyanide und Cyanide in schwachen Komplexen zerstört, während die starken Cyanokomplexe nicht angegriffen werden. Diese Fraktion hat in Deutschland kein Gegenstück. Wie in Deutschland sind die Fraktionen Weak and Dissociable Cyanide und Cyanides Amenable to Chlorination von ihrer thermodynamischen Stabilität und nicht von der Löslichkeit her definiert.

Das in der Absorptionslösung enthaltenen Cyanid-Ion kann spektralphotometrisch, titrimetrisch oder mit einer ionenselektiven Elektrode nachgewiesen werden [APHA, 1995; DEV, 1988]. Am häufigsten benutzt ist die sehr empfindliche spektralphotometrische Bestimmung.

Bei diesem Nachweis reagiert das Cyanid-Ion mit einem Oxidationsmittel, Chloramin T, zu Chlorcyan, in dem das Cyan-Radikal (CN^+) die reaktive Spezies ist. Mit Pyridin, heute meist Isonicotinsäure (Pyridin-4-Carbonsäure), bildet sich über ein Zwischenprodukt das Dialdehyd Glutaconaldehyd. Das Glutaconaldehyd koppelt sich an Barbitursäure und bildet einen rotvioletten Farbstoff, dessen Absorption bei ungefähr 600 nm gemessen wird.

Zunehmende Bedeutung findet die Cyanid-Analytik mittels Ionenchromatographie. Das Cyanid-Ion wird elektrochemisch nachgewiesen. Mit Hilfe geeigneter Trennsäulen und Eluenten lassen sich zudem verschiedene Metallcyankomplexe detektieren. OTU et al. [1996] geben über den Einsatz der Ionenchromatographie in der Cyanid-Analytik einen Überblick. Als Besonderheit seien zwei indirekte Methoden erwähnt: die gaschromatographische [EISENMANN, 1991] und die atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung [ROSENTERER, SKOGERBOE, 1991]. Bei der ersten Methode werden die Cyanide in Acetonitril umgewandelt, bei der zweiten Methoden werden Silber-Ionen gemessen. Diese sind zuvor über Komplexierung mit dem Liganden Cyanid aus ihrer metallischen Form in Lösung gegangen.

Sowohl die Bestimmung der Gesamtcyanide als auch die der freien Cyanide lassen sich online in Fließinjektion- oder kontinuierliche Durchflusssysteme integrieren und damit automatisieren [E DIN ISO 14 403, 1998; MILOSAVLJEVIC et al., 1995; MEEUSSEN et al., 1989]. Dies erfordert jedoch einen relativ hohen Kapitaleinsatz. Mit einer Mikrodestillationsapparatur ist die Cyanid-Analytik kostengünstig und schnell durchzuführen [MANSFELD, BIERNATH, 2000]. Die FTIR-Spektrometrie als einfache und schnelle Methode kann zur ersten Erfassung und Gefährdungsabschätzung von Cyaniden in Altlastverdachtsflächen eingesetzt werden [JANNUSCH et al., 2002].

3. Bedeutung der Umweltproblematik für Deutschland

3.1. Bisheriger Kenntnisstand

Bevor auf die Untersuchungsergebnisse eingegangen wird, soll das Ausmaß des mit der Kohlevergasung und Roheisenerzeugung verbundenen Umweltproblems für Deutschland gezeigt werden. Aus einer zuvor durchgeführten Literaturrecherche ergab sich kein einheitliches und kein aktuelles Bild über die Anzahl ehemaliger Gaswerke, Zechenkokereien und Gichtgas-schlamm-Deponien in Deutschland. Eine bundesweite Umfrage war somit notwendig und wurde durchgeführt.

Ab Mitte des letzten Jahrhunderts erlebte die aus England stammende Technik der Leuchtgas-erzeugung aus Steinkohle in Deutschland einen großen Aufschwung. Um 1860 verfügten von 508 Städten ungefähr 45 % über mindestens eine städtisch oder privat geführte Gasanstalt, und alle Städte mit mehr als 20.000 Einwohnern, insgesamt 47, waren „Gasstädte“ [ANONYM, 1862]. Straßennamen („Gasstraße“, „An der Gasanstalt“) oder die Redensart „Graf Koks von der Gasanstalt“ deuten noch heute auf die Bedeutung dieses Wirtschaftszweiges hin.

Über die Anzahl ehemaliger Gaswerkstandorte in Deutschland werden unterschiedliche Angaben gemacht. Die Angabe von 11.000 Standorten [KINNER et al., 1986] beruht auf einem Zitierfehler, da diese Zahl mit der Anzahl der in der Gasindustrie tätigen Menschen in England im Jahr 1911 verwechselt wurde [RESS, 1957]. BORGMANN et al. [1987] geben für das Gebiet der alten Bundesrepublik ungefähr 5.000 Gaswerke an. Sie schätzten diese Zahl, indem die Kommunen nach Einwohnerzahlen klassifiziert und die Anzahl der Kommunen pro Einwohnerklasse mit einer angenommenen Zahl von Gaswerken pro Einwohnerklasse multipliziert wurden. MANSFELDT [2000] errechnet mit dieser Vorgehensweise für Nordrhein-Westfalen ungefähr 800 Gaswerkstandorte. Entgegen dem Ergebnis dieser Schätzung liegt die tatsächliche Anzahl aktenkundiger Gaswerke in Nordrhein-Westfalen aber nur bei 233 [MANSFELDT, 2000]. Damit fällt die auf BORGMANN et al. [1987] basierende Schätzung für Nordrhein-Westfalen um das nahezu vierfache zu hoch aus. Da die Schätzung von BORGMANN et al. [1987] grundsätzlich zu hoch ist, muss die Angabe von 5.000 Standorten für Westdeutschland angezweifelt werden.

3.2. Datenerhebung

Ziel der Umfrage war es, einen aktuellen Überblick zum derzeitigen Stand der Erfassung, Gefährdungsabschätzung und Sanierung der ehemaligen Gaswerkstandorte sowie Zechen- und Hüttenkokereien und Gichtgasschlamm-Deponien in Deutschland zu erhalten. Dazu wurden die für Altlasten zuständigen Landesbehörden und/oder die Kreise und kreisfreien Städte schriftlich befragt über:

- 1) Anzahl ehemaliger Gaswerke.
- 2) Anzahl ehemaliger Zechen- und Hüttenkokereien.
- 3) Angabe einer eigenen Gaserzeugung bei den Gaswerken.
- 4) Anzahl von Hochofengasschlamm-Deponien.
- 5) Durchgeführte Gefährdungsabschätzungen.
- 6) Durchgeführte Sicherungen und Sanierungen.

Die zweite Frage wurde gestellt, weil Gaswerke nicht immer eine eigene Kohlevergasung betrieben. Sie bezogen Ferngas und verteilten es. In diesen Fällen fand auf den Geländen der Gaswerke keine Gasreinigung statt.

Alle im Folgenden angegebenen Daten geben den Stand vom 31.10.1999 wieder. Die Angaben beruhen auf dem derzeitigen Kenntnisstand und haben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

3.3. Ehemalige Kokereistandorte in Deutschland

Die sehr hohe Rücklaufquote seitens der Kreise und kreisfreien Städte liegt zwischen 87% für Thüringen und 100% für Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Sachsen und Sachsen-Anhalt (Tab. 3.1). Sie stellt den nachstehenden Überblick auf eine umfassende Datenbasis. Für das Saarland liegen in bezug auf die Zechen- und Hüttenkokereien nur sehr unvollständige Angaben vor.

In Deutschland existieren nach den vorliegenden Angaben mindestens 1.313 ehemalige Koke-reistandorte (Tab. 3.1). Von diesen sind 1.064, entsprechend 81%, Gaswerk-Kokereien. Zu-sätzlich gab es 30 aktenkundige Gaswerke ohne eigene Gasproduktion. Knapp die Hälfte (46%) der Gaswerkstandorte liegen in den Bundesländern Nordrhein-Westfalen (22%), Sach-sen (13%) und Baden-Württemberg (11%). Begründet ist das durch mehrere Faktoren: dem Bevölkerungsreichtum, dem relativ hohen Industrialisierungsgrad verbunden mit Wohlstand schon im 19. Jahrhundert und im Fall von Nordrhein-Westfalen die Nähe zum Steinkohle-bergbau. Bevölkerungsarme Länder wie Schleswig-Holstein (4%) oder Mecklenburg-Vorpommern (4%) haben zwar wesentlich weniger Gaswerke; die Umweltproblematik, die aus der Reinigung des Leucht- oder Stadtgases folgt, ist aber nicht nur auf industrielle und großstädtische Verdichtungsräume beschränkt, sondern findet sich ebenfalls in ländlich struk-turierten Bundesländern. Die Standortzahl in Schleswig-Holstein und Mecklenburg-Vorpommern entspricht in etwa denen von Berlin (3%).

Tabelle 3.1 Anzahl der erfassten ehemaligen Gaswerke mit eigener Gasproduktion und der Zechenkokereien in den deutschen Bundesländern sowie deren Untersuchungs- und Sanierungsstand.

Land	Rücklauf	----- Kokereien -----			untersucht	saniert
		Gaswerke	Zechen ^c	Gesamt		
	[%]					
Baden-Württemberg ^a	98	120	0	120	94	38
Bayern ^a	90	55	2	57	38	25
Berlin ^b	-	33	0	33	33	14
Brandenburg ^a	100	63	0	63	44	12
Bremen ^b	-	13	0	13	6	4
Hamburg ^b	-	23	3	26	k.A. ^d	k.A.
Hessen ^b	-	83	0	83	62	6
Mecklenburg-Vorpommern ^a	100	37	0	37	27	14
Niedersachsen ^a	94	64	4	68	42	33
Nordrhein-Westfalen ^a	100	233	221	454	253	104
Rheinland-Pfalz ^a	93	52	0	52	32	23
Saarland ^a	90	16	5	21	7	5
Sachsen ^a	100	137	12	149	74	14
Sachsen-Anhalt ^a	100	57	1	58	39	9
Schleswig-Holstein ^b	-	39	1	40	k.A.	k.A.
Thüringen ^a	87	39	0	39	14	9
Deutschland	-	1064	249	1313	765	310

^a Angaben nach Auskunft der Kreise und kreisfreien Städte

^b Angaben nach Auskunft der Landesoberbehörde

^c inklusive Hüttenkokereien

^d keine Angabe

Die Anzahl ehemaliger Zechen-Kokereistandorte für Deutschland beträgt 249 (Tab. 3.1). Im Gegensatz zu den Gaswerken konzentrieren sich die ehemaligen Zechenkokereien mit fast 90% der Standorte auf ein Bundesland, nämlich Nordrhein-Westfalen. Das bedingt der Steinkohlebergbau in den Revieren Ruhr und Aachen. Der weitaus größte Teil mit 196 Standorten liegt im Ruhrgebiet, und im Aachener Steinkohlerevier sind 16 Standorte vorhanden [MANSFELDT, 2000]. In Sachsen liegen alle Zechenkokereien im Zwickauer-Oelsnitzer Steinkohlegebiet. Die Kokereien in den anderen Bundesländern sind meistens Hüttenkokereien, die nicht an Steinkohlefördergebiete gebunden sind.

Nordrhein-Westfalen ist ein Sonderfall unter den Bundesländern, denn ungefähr 35% aller ehemaligen Kohlevergasungsanlagen im hier beschriebenen Sinn konzentrieren sich auf dieses Bundesland. In Sachsen, dem Bundesland mit der zweitgrößten Anzahl von ehemaligen Kohlevergasungsanlagen, sind es dagegen nur 11%. In Nordrhein-Westfalen liegen die drei Städte Deutschlands mit der höchsten Zahl von ehemaligen Gaswerken und Zechenkokereien: Dortmund, Bochum und Essen mit 49, 48 und 42 Standorten. Zechenkokereien machen in diesen Städten mit 36, 42 und 28 Standorten den größten Anteil aus.

Für Hessen werden in 1992 72 aktenkundige Gaswerkstandorte [GORLT, 1992] und in Baden-Württemberg in 1990 um 100 aktenkundige Standorte [LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ, 1990] genannt. Im Vergleich zu dieser Umfrage hat sich die Zahl um 11 für Hessen (+15%) und ungefähr 20 für Baden-Württemberg (+20%) erhöht. Das zeigt, dass die Erfassung von Altlasten, wie eingangs erwähnt, noch nicht abgeschlossen ist. Im Gegensatz zu der Anzahl der Zechenkokereien ist die Zahl der von den Ordnungsbehörden erfassten Gaswerk-Kokereien mit Sicherheit unvollständig, denn kleine Gaswerke waren im letzten Jahrhundert zum Teil nur wenige Jahrzehnte im Betrieb, und ihre Existenz ist heute teilweise in Vergessenheit geraten. Weiterhin produzierten viele mittelständische Firmen selber Gas, z.B. in Thüringen die Glasindustrie. Die Deutsche Reichsbahn betrieb eigene Gaswerke zur Waggon- und Gebäudebeleuchtung. Angaben zur Anzahl solcher Standorte in Deutschland wurden von der Deutschen Bahn nicht zur Verfügung gestellt, und diese Anlagen sind meistens nicht in den Altlastendateien der Kommunen aufgeführt.

Beschränkt man sich ausschließlich auf Gaswerke zur Stadtgaserzeugung und unterstellt, dass heute nur die Hälfte den Ordnungsbehörden bekannt sind, erhält man basierend auf dieser Umfrage eine Obergrenze von ungefähr 2.000 Standorten für Deutschland in seinen jetzigen Grenzen. Damit kann die Schätzung von GUTSCHE, HEIKE [1989], die als Obergrenze 1.000 Gaswerke für Westdeutschland angeben, gestützt werden. Auf jeden Fall ist die Schätzung von BORGMANN et al. [1987] mit 5.000 Standorten allein für Westdeutschland viel zu hoch angesetzt.

Bei den unbekannt gebliebenen Standorten ist davon auszugehen, dass es sich um sehr kleine Gaswerke mit kurzer Betriebszeit handelt. Da die Cyanid-Belastung der Böden im wesentlichen eine Funktion von Betriebsdauer und erzeugter Gasmenge ist, dürfte die Belastungssituation der meisten dieser Standorte gering sein.

Für einen internationalen Vergleich liegen aktuelle publizierte Angaben für die USA, Großbritannien und die Niederlande vor. In den USA wird die Anzahl ehemaliger Gaswerke auf 1.100 bis 3.000 [HARKINS et al., 1988 zitiert in SHIFRIN et al., 1996] und in England auf 3.000 ± 1.000 geschätzt [ERL, 1987]. Die große Zahl ehemaliger Gaswerke in Großbritannien beruht darauf, dass diese Technik dort entwickelt wurde und traditionell stark verbreitet war. Zudem sind in der Zahlenangabe viele kleinere Kohlevergasungsanstalten enthalten, die überwiegend Kohlenwertstoffe erzeugten, ebenfalls eine Besonderheit Großbritanniens. MEEUSSEN et al. [1994] geben 234 ehemalige Gaswerke für die Niederlande an. Für Frankreich werden in 1950 ungefähr 500 Gaswerke angeführt [GROSSKINSKY, 1957]. Versuche, die Anzahl von Gaswerken und Kokereien im oberschlesischen Kohlerevier vor Ort zu erfragen, blieben erfolglos, da diese Standorte amtlich nicht erfasst sind. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass in steinkohlefördernden Regionen immer eine große Zahl von Kokereien und Gaswerken existiert.

Gemessen an der in Deutschland erfassten Zahl von 104.000 altlastverdächtigen Altstandorten [HOLZWARTH et al., 1998] ist der Anteil von Gaswerken und Zechenkokereien daran mit 1,25% gering. Insbesondere wegen organischer Schadstoffe (vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol und Xylol), die bei der Verkokung in großen Mengen anfallen und die Kokereiböden regelmäßig belasten, gehören diese Standorte zu den Altstandorten, die oft nur mit einem relativ hohen finanziellen Aufwand zu sanieren sind.

Von den 1.313 Kohlevergasungsstandorten in Deutschland sind bislang gut die Hälfte (58%) im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen untersucht worden (Tab. 3.1). Ein kleinerer Anteil ist gesichert oder saniert (24%). Die Daten zeigen, dass sowohl bei der Gefährdungsabschätzung als auch bei der Sicherung und Sanierung solcher Standorte weiterer Handlungsbedarf besteht.

Während in Deutschland schon lange keine Gaswerke mehr betrieben werden, sind gegenwärtig noch 6 Kokereien in Betrieb: Vier davon in Nordrhein-Westfalen, die ausschließlich der Kokserzeugung dienen. Zwei davon sind Hüttenkokereien, deren Gas ohne Reinigung zum Beheizen der Hüttenwerke benutzt wird. Zwei sind Kokereien, die ehemals Zechen zugeordnet waren. Eine liefert einen Teil ihres Gases an gewerbliche Nutzer. Diese Kokerei reinigt das Gas als einzige in Deutschland noch in der klassischen Weise. Die gebrauchte Gasreinigungsmasse wird ordnungsgemäß gelagert, aufbereitet und wiederverwendet. Eine Gefährdung der Umwelt ist dabei ausgeschlossen. In Niedersachsen und im Saarland existieren je eine Kokerei.

3.4. Gichtgasschlamm-Deponien in Deutschland

Hinsichtlich der Rücklaufquote kann auf Kapitel 3.1.2 und Tabelle 3.1 verwiesen werden, da die Frage nach Gichtgasschlamm-Deponien in demselben Schreiben gestellt wurde. Gichtgasschlamm-Deponien oder Ablagerungen von Gichtgasschlämmen beschränken sich auf ehemalige oder noch in Betrieb befindliche roheisenproduzierende Standorte. Ganz im Gegensatz zu den weitverbreitet vorkommenden ehemaligen Kokerei-Flächen treten Standorte von Gichtgasschlamm-Deponien (offen oder geschlossen) und Ablagerungen deshalb nur lokal auf. Aus der Umfrage ergibt sich aber kein vollständiges Bild, denn viele der Ordnungsbehörden, auch in den industriellen Räumen der Saar und Ruhr, erfassen Gichtgasschlämme nicht gesondert. Oft wird vermutet, dass diese Schlämme zusammen mit anderen Abfallstoffen in Schlacken-deponien verbracht wurden. Manchmal ist den Ordnungsbehörden über den Verbleib von Hochofengasschlämmen nichts bekannt, obwohl vor Ort Roheisen produziert wurde. So ist beispielsweise in Hattingen (Nordrhein-Westfalen) die „Henrichshütte“ über 130 Jahre in Betrieb gewesen.

Der zuständigen Ordnungsbehörde liegen aber keine Kenntnisse über Gichtgasschlämme vor, obwohl während der langen Betriebszeit erhebliche Mengen von Schlämmen angefallen sein müssen und diese, zumindest teilweise, im Umfeld der Hochöfen abgelagert worden sein dürften.

Im einzelnen ergibt sich aus der Umfrage folgendes Bild:

Keine konkreten Angaben („nicht bekannt, aber nicht auszuschließen“) hinsichtlich offener oder geschlossener Gichtgasschlamm-Deponien oder Ablagerungen konnten Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen, die Hansestädte Bremen und Hamburg, Rheinland-Pfalz und Baden-Württemberg geben. Vermutet werden abgelagerte Hochofengasschlämme in Thüringen („Maxhütte“ in Unterwellenborn), Brandenburg (Stahlwerk mit Roheisenerzeugung „Henningsdorf“ in Henningsdorf) und Sachsen-Anhalt (Eisenhüttenwerk „Thale“ in Thale).

Bekannt sind Gichtgasschlamm-Ablagerungen in Schleswig-Holstein („Metallhüttenwerke Lübeck AG“ in Lübeck), Niedersachsen („Georgsmarienhütte“ im Landkreis Osnabrück und „Salzgitterwerke“ im Landkreis Peine), Bayern („Neue Max Hütte“ in Amberg-Sulzbach) und im Saarland („Neunkirchener Eisenwerk“ in Neukirchen und „Saarstahl AG Völklingen“ in der Gemeinde Wadgassen).

Nordrhein-Westfalen ist aufgrund der Steinkohlevorkommen im Ruhrgebiet das Bundesland mit der größten Anzahl ehemaliger Hochofenstandorte. Daher soll die Situation in diesem Land genauer betrachtet werden, zumal diese Studie sich mit einem derartigen Standort in Nordrhein-Westfalen beschäftigt.

Gichtgasschlamm-Ablagerungen sind bekannt in den Städten Herne (2 Standorte), Dortmund (2 Standorte), Recklinghausen (2 Standorte), Gelsenkirchen (2 Standorte) und Mühlheim (1 Standort, bei dem die Schlämme aus Oberhausen stammen). Vermutet werden derartige Ablagerungen im Stadtgebiet von Duisburg, Essen, Oberhausen und Bochum sowie im Landkreis Aachen, wo 3 Roheisenwerke in Betrieb waren.

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass in Deutschland mindestens 15 Standorte existieren, in denen Gichtgasschlämme abgelagert wurden. Weil die Erfassung durch die Ordnungsbehörden aber unvollständig ist, dürfte die tatsächliche Anzahl höher sein, insbesondere in den durch die Montanindustrie stark geprägten Bundesländern Saarland und Nordrhein-Westfalen.

So gab es in Deutschland im Jahr 1936 42 Hochofenbetriebe mit 128 in Betrieb befindlichen Hochöfen, im Jahr 1954 (Bundesgebiet) 35 Hochofenbetriebe mit 92 in Betrieb befindlichen Hochöfen [WIRTSCHAFTSVEREINIGUNG EISEN- UND STAHLINDUSTRIE, 1955]. Von 1970 bis 1999 nahm die Zahl an Hochöfen von 104 auf 22 kontinuierlich ab; Angaben zur Zahl der Hochofenbetriebe fehlen [WIRTSCHAFTSVEREINIGUNG STAHL, 2000].

Von der Anzahl der Standorte her tritt die Umweltproblematik, die sich aus abgelagerten Gichtgasschlämmen (15 bekannte Standorte) ergibt, gegenüber Kokereistandorten (1300 bekannte Standorte) deutlich in den Hintergrund. Allerdings ist die Anzahl solcher Standorte kein alleiniges Kriterium für das Ausmaß der Umweltproblematik.

So umfasst die in dieser Studie untersuchte Gichtgasschlamm-Deponie in Herne-Wanne eine Fläche von ca. 4 ha und ein Volumen von ca. 250.000 m³. Derartige Ausmaße werden selbst bei großen Zechenkokereien nicht erreicht.

4. Gichtgasschlämme

4.1. Herkunft, Probenentnahme und Probenaufbereitung

Die untersuchten Gichtgasschlämme entstammen der Gichtgasschlammdeponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne, dem Gelände der „Lübecker Metallhütte“ in Lübeck-Herrenwyk und der Gichtgasschlammdeponie der Thyssen-Krupp Stahl AG in Dinslaken.

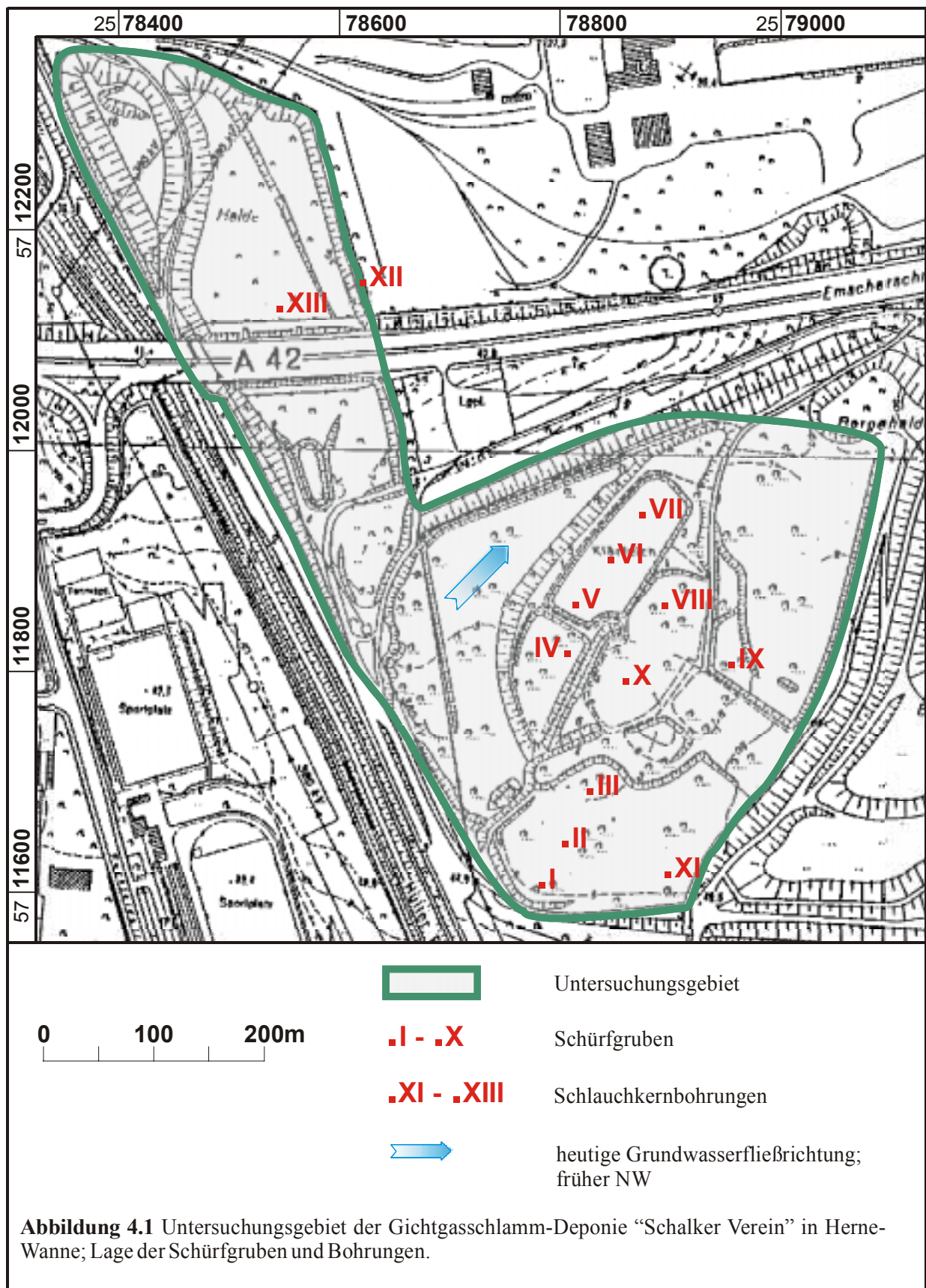
Das Werk „Schalker Verein“ in Gelsenkirchen-Schalke produzierte mit zeitweilig drei Hochöfen vom Ende des 19. Jahrhunderts bis 1983 Roheisen. Ab Ende der 20er Jahre wurde der nicht entwässerte Gichtgasschlamm über Druckleitungen auf eine Deponie in Herne-Wanne verpumpt. Die Deponie untergliedert sich in verschiedene Schlammteiche. Diese sind durch Wälle, die vorwiegend aus Gießereiabfällen bestehen, voneinander getrennt. Mit dem Ende der Roheisenproduktion endete die Beschickung der Deponie. Die Schlämme trockneten ab und sind heute begehbar. In Abhängigkeit ihres Alters sind die Teiche von einer Vegetation bedeckt, die sich hauptsächlich aus Birken zusammensetzt [KOSSMANN, MANSFELDT, 1999]. Im September 1998 wurden 10 Schürfgruben auf 6 ehemaligen Teichen dieser Deponie angelegt. Die Tiefe der Schürfe betrug zwischen 110 und 150 cm. Aufgrund morphologischer Besonderheiten, insbesondere der Farbe und Schichtung, wurden aus diesen Schürfen 32 Proben mit jeweils ungefähr 25 kg Frischmasse (FM) entnommen. Die Proben wurden unmittelbar nach der Entnahme in Polyethylen(PE)-Beuteln verpackt und bei 5°C in einer Kühlkammer für ungefähr eine Woche gelagert. Anschließend wurden die Proben in eine Plastikwanne überführt und homogenisiert. Ein Teil des Materials wurde durch ein 4-mm Sieb gestrichen, in PE-Beutel verpackt und kühl gelagert. Das restliche Material wurde bei 50°C ofengetrocknet, < 2 mm gesiebt und in Pappschachteln aufbewahrt. Teile davon wurden mit einer Achatkugelmühle feingemahlen. Zusätzlich wurden aus vier Schürfgruben ungestörte Proben mit Stechzylindern (Volumina 100 cm³, 250 cm³ und 750 cm³) entnommen.

Im Mai 2000 wurden in zwei Teichen der ehemaligen Deponie Schlauchkernbohrungen (Endteufe: Bohrung XI 12,0 m und Bohrung XIII 22,0 m) von 180 mm Durchmesser durchgeführt (Abb. 4.1). Eine weitere Schlauchkernbohrung (Bohrung XII; Endteufe: 8,60 m) wurde in den Übergangsbereich der Gichtgasschlammdeponie „Schalker Verein“ zu dem ehemaligen Kokereigelände „Unser Fritz“ gesetzt. Während der Bohrungen wurden insgesamt 37 feldfrische Proben entnommen, in PE-Beuteln transportiert und sofort bei 60° C im Trockenschrank getrocknet. Die weitere Probenbehandlung erfolgte wie oben beschrieben.

Im Jahr 1905 wurde in Lübeck das „Hochofenwerk Lübeck“ gegründet. Ab 1954 firmierte das Werk unter der Bezeichnung „Metallhüttenwerke Lübeck AG“. Die letzte Nachfolgesellschaft ging 1990 in Konkurs. Auf dem Gelände wurden ab 1907 zwei, ab 1912 drei Hochöfen zur Roheisenerzeugung betrieben. Bis 1971 wurde der anfallende Gichtgasschlamm, der zunächst zur Entwässerung in Schlammteichen abgelagert wurde, in der Ostsee verklappt. Nach dem Verbot der Verklappung 1971 wurde der Schlamm auf dem Betriebsgelände deponiert. Anlässlich von Sanierungsarbeiten wurden vom Projektträger der Sanierungsmaßnahme vier trockene Schlammproben zur Verfügung gestellt.

In Duisburg-Bruchhausen betreibt die Thyssen-Krupp Stahl AG Hochöfen zur Roheisenerzeugung. Der Gichtgasschlamm wird nach Entwässerung auf der befestigten Deponie des Werkes in Dinslaken gelagert. Eine Probe aus der aktuellen Produktion wurde zur Verfügung gestellt.

Die Aufbereitung der Proben aus Lübeck und Dinslaken erfolgte wie für Herne beschrieben.



4.2. Methodik

4.2.1. Chemische Feststoffanalytik

4.2.1.1. Cyanide

Aufschluss Gesamtcyanide

Die Bestimmung der Gesamtcyanide erfolgt in Deutschland über eine saure Rückflussdestillation. Im Gegensatz zur DIN 38 405 [DEV, 1988] und E DIN ISO 11262 [1994] wurde keine Destillationsapparatur aus Glas eingesetzt, sondern eine neu entwickelte Mikrodestillations-Apparatur (MicroDistiller, Eppendorf-Netheler-Hinz). Wie MANSFELDT, BIERNATH [2000] zeigen konnten, liefert diese Apparatur bei einer erheblich einfacheren Handhabung, geringerem Raumbedarf und vermindertem Chemikalienbedarf statistisch gleiche Ergebnisse wie die Destillationsapparatur nach DIN 38 405 [DEV, 1988].

In der wissenschaftlichen Literatur gibt es keinen Hinweis auf eine Cyanid-Analytik für Gichtgasschlämme. Gutachterliche Arbeiten, die im Rahmen dieser Arbeit eingesehen werden konnten, arbeiteten in Anlehnung an das DIN-Verfahren [DEV, 1988]. Vorversuche zeigten allerdings, dass durch eine Erhöhung der Destillationszeit und eine Verdoppelung der Chemikalien sich die Wiederfindung eines zu 4 Gichtgasschlammproben zugesetzten Standards, $K_4[Fe(CN)_6]$, von 30% bis 40% auf 90% bis 97% verbesserte. Daher wurde das DIN-Verfahren geändert: Die Aufschlusszeit wurde verdoppelt, das entspricht der neuen E DIN ISO 11262 [1994] und das Verhältnis von Probe und Chemikalien verringert (50 mg Probe, 10 mL H_2O , 100 μL $CuSO_4$, 100 μL $SnCl_2$, 200 μL HCl). Einzelheiten zu den Chemikalien sind DIN 38 405 [DEV, 1988] und zu dem Einfluss der Aufschlusszeit sind MANSFELDT, BIERNATH [2001] zu entnehmen.

Erfahrungen bei der Cyanid-Bestimmung in Kokereiböden sowie Vermutungen, dass die Cyanide aufgrund ihrer Bindungsform zumindest teilweise in einem alkalischen Extrakt löslich sind, gaben Anlass zu folgendem Versuch: Für die Extraktion wurden 200 mg trockener Gichtgasschlamm in 250 mL PE-Flaschen eingewogen und mit 100 mL 1 M Natriumhydroxid, $NaOH$, versetzt. Die PE-Flaschen wurden in einen Horizontalschüttler gespannt und 16 h geschüttelt. Anschließend wurden die Flaschen abgestellt.

Nach der Sedimentation des Schlammes wurde der Extrakt dekantiert und über einen 0,45 µm Filter in einen 100 mL Kolben vakuumfiltriert.

Danach wurde der Kolben mit 1 M NaOH aufgefüllt. Zu dem in den PE-Flaschen verbliebenen Schlamm wurden 90 mL 1 M NaOH gegeben und die gesamte Extraktion zweimal wiederholt. Die drei Extrakte wurden getrennt voneinander analysiert. Für den Aufschluss wurde 200 bis 500 µL Extrakt in Aufschlusskolben der Mikrodestillationsapparatur pipettiert. Der weitere Aufschluss erfolgte entsprechend in Anlehnung an DIN 38 405 [DEV, 1988].

Aufschluss von leicht freisetzbaren Cyaniden

Die Bestimmung dieser Fraktion erfolgte an 5 Proben ohne weitere Modifikation in Anlehnung an E DIN ISO 11262 [1994]. Für den Aufschluss wurde eine Aufschlussapparatur nach E DIN ISO 11262 [1994] benutzt.

Cyanid-Nachweis

In allen Fällen wurde das Cyanid-Ion spektralphotometrisch bei 600 nm unter Verwendung von Chloramin-T und Barbitursäure-Pyridin an einen Spektralphotometer (UV-VIS Spectrometer Lambda 2, Perkin-Elmer) in 1 cm Quarzküvetten gemessen [MANSFELDT, BIERNATH, 2000].

4.2.1.2. Metalle

Die Bestimmung der Metalle (*Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Aluminium*) erfolgte nach einem Schmelzaufschluss mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wellenlängendispersiv an einem Röntgenfluoreszenzspektrometer (Philips PW 1400 und Philips PW 2404). Als Strahlenquelle diente eine Rhodium-Röhre. Weil bei *Zink, Blei* und *Cadmium* Verluste zu befürchten waren, wurden beide Elemente mit Natriumperoxid, Na₂O₂, bei geringerer Temperatur aufgeschlossen. Die Bestimmung der beiden Metalle erfolgte mittels ICP (Inductively-coupled plasma spectroscopy, Emissions-Spektrometrie mit Plasmaanregung; Philips PU 7000).

4.2.1.3. Nichtmetalle

Gesamtkohlenstoff, Gesamtstickstoff und Gesamtschwefel wurden durch trockene Veraschung des Materials bei 1200°C an einem Elementaranalysegerätes bestimmt. *Anorganisch gebundener Kohlenstoff* wurde bestimmt, indem zu einer auf 60°C erhitzten Probe 15%ige Perchlorsäure, HClO_4 , zugegeben wurde. Aus der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und anorganischem Kohlenstoff ergibt sich der Gehalt an *organischen Kohlenstoff*.

4.2.1.4. pH-Wert

Der pH-Wert der Feststoffproben wurde potentiometrisch in einem 0,01 M CaCl_2 - oder im wässrigen Extrakt mit einem Verhältnis Boden zu Lösung von 1:2,5 (10 g Einwaage) bestimmt.

4.2.2. Mineralogische Charakterisierung

Die mineralogische Zusammensetzung der Proben wurde am feingemahlten Material röntgenographisch (XRD) untersucht. Eingesetzt wurde ein Siemens-Diffraktometer D 500 mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die Proben wurden so präpariert, dass sich die Minerale statistisch zufällig verteilt (Pulverdiffraktometrie) in einem Standard-Probenhalter aus Kunststoff befanden. Für diese Aufnahmen betrug die Schrittgröße $0,01^\circ 2\text{ Theta}$ bei einer Aufnahmezeit von 10 s (10 s Schritt^{-1}) und einem Bereich von 2° bis $72^\circ 2\text{ Theta}$.

Nach der qualitativen Phasenanalyse, also der Identifikation der kristallinen Bestandteile, wurden erhebliche Anteile an amorpher Substanzen festgestellt. Amorph bedeutet, dass die enthaltenen Festkörper zwar eine gewissen Nahordnung der aufbauenden elementaren Komponenten (Atome, Moleküle) aufweisen, nicht aber darüber hinaus eine den Kristallen vergleichbare, sich translatorisch fortsetzende sehr regelmäßige Struktur. Als Hilfsmittel für die Mengenberechnung aus einer XRD-Aufnahme wird ein least square-Algorithmus, benannt nach dessen Erstbeschreiber, RIETVELD, durchgeführt. Erst dank einer neuen Software (BGMN/AutoQuan), die den Vorzug besitzt, auch die Parameter des verwendeten Analysegerätes und der Wellenlängenverteilung der eingesetzten Röntgenstrahlung zu erfassen, konnte dies gelingen. Man benötigt dazu ein gemessenes Röntgendiffraktogramm mit möglichst guter Statistik (mittlere bis lange Zählzeit, also ca. 3 bis 12 h pro Analyse). Danach wird das gemessene Diffraktogramm angefitet.

Derartige Quantifizierungen sind möglich, indem ein innerer Intensitätsstandard des National Institute for Standards and Technology (NIST) mit definierten Eigenschaften in bekannten Mengen zu den Proben zugemischt wird. Dies wurde dann nach gründlicher Homogenisierung geröntgt. Anschließend konnte die Berechnung mit der o.g. Rietveldsoftware AutoQuan erfolgen.

Rasterelektronenmikroskopische (REM) und transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen wurden am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen durchgeführt.

Die Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde nach VLASSELAER et al. [1976] hergestellt. Röntgenographisch wurde deren Phasenzusammensetzung analysiert.

4.2.3. Physikalische Methoden

Die Bestimmung der **Lagerungsdichte** (d_B ; Dichte des Schlammes) wurde an Volumenproben (250 oder 750 cm³ Stechzylinder) vorgenommen. Die Masse des Substrates wurde nach Trocknung bei 105°C bestimmt und auf das jeweilige Volumen bezogen. Das **spezifische Gewicht** (d_F ; Dichte des festen Schlammes) wurde über Tauchwägung ermittelt. Das **Porenvolumen**, PV, wurde rechnerisch abgeleitet aus:

$$\text{PV} = (1 - d_B / d_F) \cdot 100$$

Die Verteilung des Porenvolumens (**Porengrößenverteilung**) auf verschiedene Porengrößen erfolgte mittels Unterdruck (Groporen und Mittelporen) und Überdruck (Feinporen). Die **gesättigte Wasserleitfähigkeit** (k_F -Wert) wurde an Volumenproben (100 cm³) mittels Unterströmung bei stationärer Strömung (konstantes Gefälle) gemessen. Nähere Einzelheiten sind HARTGE, HORN [1992] zu entnehmen. Die **Korngrößenverteilung** wurde über Laserbeugungsspektroskopie (Analysette 22, Fritsch) gemessen. Dazu wurden die Proben < 630 µm gesiebt und gefriergetrocknet. Die Dispergierung erfolgte für 10 min über Ultraschall. Anschließend wurden die Proben vermessen.

Die **Farbe** der Gichtgasschlämme wurde an trockenen Proben mittels einer Munsell-Farbtafel bestimmt [MUNSELL, 1988].

4.2.4. Gewinnung und Analyse von Extrakten und Porenwasser

Wässrige Extrakte

Die wässrigen Extrakte wurden nach DIN 38 414 Teil 4 [DEV, 1984] hergestellt, indem in dreifacher Wiederholung 50 g TM, entsprechend dem aktuellen Wassergehalt 72,8 g bis 171,8 g FM, in 500 mL PE-Flaschen eingewogen wurden. Anschließend wurden 500 mL Reinstwasser zugegeben. Die Flaschen wurden in einen Überkopfschüttler eingespannt und 24 h geschüttelt. Danach wurde faltenfiltriert (Blaubandfilter). Aliquote des Filtrats wurden membranfiltriert (0,45 µm Cellulosenitratfilter).

Porenwasser

Von den feuchten, homogenisierten Schlammproben wurden insgesamt ungefähr 2 kg bei 15.300g für 30 min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und membranfiltriert.

Cyanid-Mobilitätsversuch in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Mobilitätsversuche wurden in pH_{stat}-Versuchen am STUA-Herten durchgeführt. Untersuchungen erfolgten an Gichtgasschlämmen, Gasreinigungsmassen, Kokereiböden und synthetisch hergestelltem Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O. Es wurden jeweils 50g Probe eingewogen und mit destilliertem Wasser versetzt. Durch die Zugabe unterschiedlicher Volumina von 2 M NaOH und 2 M HCl wurden innerhalb von 24 h vorgegebene pH-Werte eingestellt. Insgesamt wurden 13, teilweise 15 pH-Stufen eingestellt.

Analysen

Die Bestimmung des **pH-Wertes** erfolgte potentiometrisch, und die **elektrische Leitfähigkeit** wurde konduktometrisch gemessen.

Die **Alkalinität** wurde in Anlehnung an das DEV [1995] mit potentiometrischer Endpunktbestimmung bestimmt. Die **Cyanide** wurden mittels der oben erwähnten Mikrodestillations-Apparatur aufgeschlossen [MANSFELDT, BIERNATH, 2000] und wie beschrieben spektralphotometrisch bestimmt.

Natrium und *Kalium* wurden mittels Atomemissions-Spektrometrie (Flamme) und *Magnesium*, *Calcium* und *Zink* mittels Atomabsorptions-Spektrometrie analysiert. In Abhängigkeit der Elementkonzentration wurde die Flammen- oder Graphitrohrtechnik eingesetzt.

Fluorid, *Chlorid*, *Nitrat* und *Sulfat* wurden mittels Ionenchromatographie mit Suppressor-Technik analysiert. Der Nachweis der Anionen erfolgte über Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) wurde an einem Elementaranalysengerät bestimmt. Das entstandene CO_2 Gas wurde über Infrarot-Absorption detektiert. Anorganischer gelöster Kohlenstoff wurde zuvor durch Ansäuern aus den Proben ausgetrieben.

4.2.5. Sorption von Eisencyankomplexen an Goethit und Gichtgasschlämmen

In hiesigen Böden ist der Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) der wichtigste Sorbent für Anionen, daher ist er in vielen Untersuchungen zum Sorptionsverhalten unterschiedlichster Ionen als Modellsorbent benutzt worden [CORNELL, SCHWERTMANN, 1996]. Die Sorptionsversuche mit Eisencyankomplexen an Goethit und Gichtgasschlämmen fanden bei konstanter Temperatur und Ionenstärke und variablen Anfangs-pH-Werten als Schüttelversuche (24 h Schüttelzeit) statt. Der Goethit wurde selbst hergestellt, hat eine spezifische Oberfläche von $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einen Ladungsnullpunkt bei einem pH-Wert 8,3. Die verwendeten Gichtgasschlammproben stammen von der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker-Verein“ in Herne-Wanne.

In Sorptionsversuchen wird untersucht, in welchem Ausmaß ein Substrat einen bestimmten Stoff binden kann. Die Ergebnisse werden als Adsorptionsisothermen dargestellt. Sie zeigen das Verhältnis der Menge der adsorbierten Eisencyankomplexe und deren Konzentration in der Gleichgewichtslösung. Die sorbierten Mengen ergeben sich aus der Differenz der Anfangskonzentration c_i und der Endkonzentration c_f bezogen auf die Einwaage. Dargestellt ist c_f (= c) gegen gebundene Menge S . Isothermen ergeben sich aus der Anpassung der Werte an die Langmuir-Freundlich-Isotherme ($S = (S_{\max} b c^n) / (1 + b c^n)$), wobei $S_{\max}$ das Sorptionsmaximum ist und b und n Konstanten.

4.2.6. Statistische Verrechnungen

Die Verrechnungen sowohl der beschreibenden als auch der schließenden Statistik sind mit dem Programm SPSS 8.0 durchgeführt worden [z.B. JANSSEN , LAATZ, 1994]. Statistische Abhängigkeiten wurden als parametrischer Korrelationskoeffizient errechnet. Die Stufen der statistischen Sicherheit für diese Koeffizienten werden für das dazugehörige Signifikanzniveau (p) folgendermaßen gekennzeichnet:

- ohne = nicht signifikant ($p > 5\%$)
- * = schwach signifikant ($1\% < p \leq 5\%$)
- ** = signifikant ($0,1\% < p \leq 1\%$)
- *** = hoch signifikant ($p \leq 0,1\%$)

4.3. Allgemeine Charakterisierung der Gichtgasschlämme

4.3.1. Gichtgasschlämme als Böden

Die Abbildung 4.2 zeigt zwei für die Gichtgasschlamm-Deponie anzutreffende repräsentative Profile. Auffallendes Merkmal ist die schwarze Färbung des Substrates im frischen Zustand. Daneben treten immer wieder hellgraue bis graue Farbbänder auf (Abb. 4.2, links). Teilweise finden sich drei bis vier solcher Bänder im oberen Meter. Der Gichtgasschlamm kann intensiv durchwurzelt sein. In Abbildung 4.2, links, sind kräftig entwickelte Wurzeln von Birken zu erkennen. Sie reichen ohne scharfe Begrenzung bis in ungefähr 80 cm Tiefe. Birkenblätter bedecken die Bodenoberfläche auch dann, wenn der Gichtgasschlamm unbewachsen ist (Abb. 4.2, rechts). Die Blätter sind in diesem Fall verweht worden.

In allen Profilen sind Schichtungsstrukturen zu erkennen. Teilweise sind die Schichtungen nur wenige mm mächtig, teilweise mehrere cm. Diese Schichtungen sind durch die Spülung und anschließende Sedimentation der im Schlamm enthaltenen Partikel entstanden.



Abbildung 4.2

Böden haben verschiedene natürliche Funktionen, beispielsweise dienen sie als Pflanzenstandort. Das Abb. 4.2 (links) verdeutlicht, dass der Gichtgasschlamm diese Funktion erfüllen kann. Weil Gichtgasschlamm die Funktion eines Bodens erfüllen kann, ist dieser Schlamm demnach ein bodenbildendes Substrat, d.h auf der Deponie haben sich Böden entwickelt. Es stellt sich nun die Frage, wie die Böden zu klassifizieren sind.

In städtisch-industriellen Verdichtungsräumen treten Böden auf, die a) natürlicher Entwicklung sind, sich aber durch Tätigkeit des Menschen verändert haben, die b) sich aus anthropogenen Aufträgen natürlicher und/oder technogener Substrate entwickelt haben und die c) versiegelt sind [BLUME, 1998].

Bei dem Ausgangsgestein der Bodenbildung handelt es sich im Fall des Gichtgasschlammes um ein aufgespültes, künstliches (technogenes) Substrat. Die Klassifikation von Böden technogener Substrate kann grundsätzlich wie die natürlicher Gesteine nach genetischen Merkmalen erfolgen.

Übernimmt man dieses Prinzip, so sind die Böden der Gichtgasschlamm-Deponie nach folgenden Kriterien zu gliedern [AK BODENSYSTEMATIK, 1998]. Ausgangsgestein der Bodenbildung ist hier ein Lockergestein.

Rohböden, die sich aus Lockergesteinen entwickeln, werden als *Lockersyrosem* klassifiziert und haben ein A_i/IC -Profil. Die Humusakkumulation als wichtigster bodenbildender Prozess ist in diesem Entwicklungsstadium so geringfügig, dass nur ein unvollständig ausgebildeter humoser A_h -Horizont (dann A_i Horizont, < 2cm) entstanden ist. Ein typischer *Lockersyrosem* (Norm-*Lockersyrosem*) der Gichtschlamm-Deponie ist im Abb. 4.2, rechts, abgebildet. Mit zunehmender Humusakkumulation entwickelt sich ein A_h -Horizont. Bioturbation im Gichtgasschlamm ist möglich, denn vereinzelt wurden Regenwürmer bei den Grabungsarbeiten gefunden. Der Gichtgasschlamm ist, wie später gezeigt wird, carbonathaltig. Entwickelte Böden aus carbonathaltigem Lockergestein, dass nach AK BODENSYSTEMATIK [1998] 2 bis 75 Massen-% Kalk enthält, werden als *Pararendzina* (Ah/eC-Profil) bezeichnet. In den meisten Fällen ist die Humusakkumulation auf der Schlamm-Deponie jedoch so gering, dass die Übergangsbodentypen *Pararendzina-Lockersyrosem* (Abb. 4.2, links) und *Lockersyrosem-Pararendzina* entstanden sind. Für eine stärkere Humusakkumulation sind die meisten Schlammteiche noch zu jung. Der entscheidende Faktor in diesem Entwicklungsstadium der Bodenbildung ist die Zeit: Die Böden der Gichtschlamm-Deponie befinden sich wegen der geringen Dauer der Bodenentwicklung noch im Initialstadium der Bodenbildung.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Bodentypen *Lockersyrosem* /*Pararendzina-Lockersyrosem* / *Lockersyrosem-Pararendzina* / *Pararendzina* auf der Deponie vergesellschaftet auftreten. Eine derartige Bodenentwicklung ist natürlicherweise, beispielsweise auf carbonathaltigen Lockergesteinen, zu finden. Betont werden muss, dass der in dem Gichtgasschlamm vorkommende hohe Anteil koksbürtigen Kohlenstoffs kein Humus im bodenkundlichen Sinn darstellt. International sind die Böden der Gichtgasschlamm-Deponie als *Anthropogenic Regosols* zu klassifizieren [FAO-UNESCO, 1998].

4.3.2. Chemische Eigenschaften

Die Elementgehalte im Gichtgasschlamm sind mittels Box plots, mit denen verschiedene Kennwerte einer Verteilung gezeigt werden können, dargestellt (Abb. 4.3). Der vertikale Strich umfasst die gesamte Verteilung vom kleinsten bis zum größten Wert. Oberhalb und unterhalb der Box liegt jeweils noch ein Viertel der Messwerte.

Die Box selber umfasst das untere und das obere Quartil, mithin 50% der Messwerte. Der Querstrich in der Box markiert den Median, der genau in der Mitte der Verteilung liegt. Je die Hälfte der Messwerte sind größer oder kleiner als der Median.

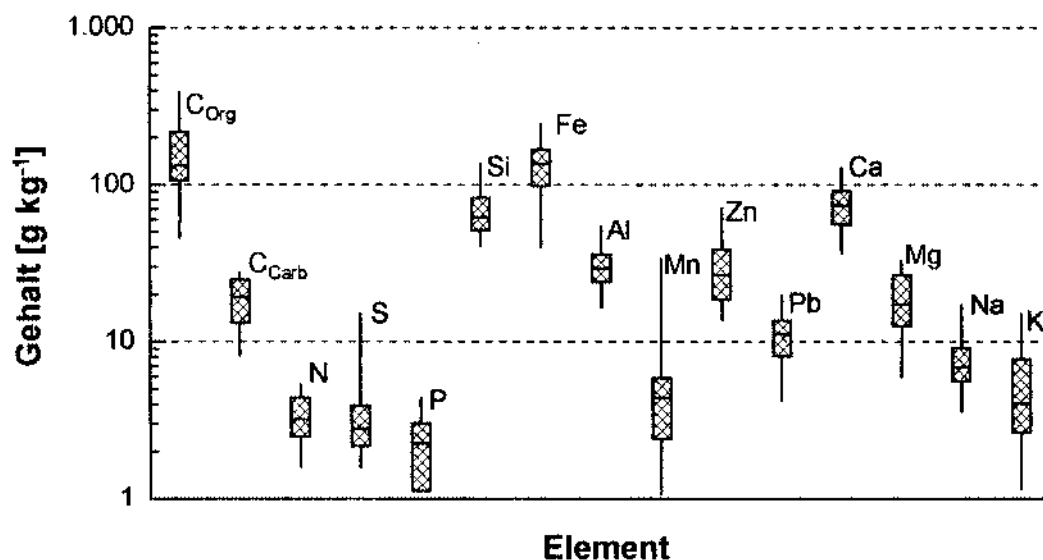


Abbildung 4.3 Elementarzusammensetzung von 32 Gichtgasschlammproben der Gicht-gasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne, dargestellt mittels Box plots. Berücksichtigt sind nur Elemente mit Konzentrationen $> 1 \text{ g kg}^{-1}$.

Die beiden dominierenden Elemente ($>100 \text{ g kg}^{-1}$) in den deponierten Gichtgasschlämmen sind der Kohlenstoff in organischer Bindungsform (Median 132 g kg^{-1}) und das Eisen (Median 136 g kg^{-1}). Bei dem Prozess der Roheisenerzeugung werden große Mengen an Koks und Eisenerzen eingesetzt und dementsprechend viel Koks-Kohlenstoff und Eisen gelangen in den Hochofen. Dort werden während des Verbrennungsvorgangs Koks- und Eisenerzpartikel mit dem Gasstrom mechanisch in die Gicht gerissen und gelangen in das Gichtgas. So zeigen Analysen von Gichtstäuben, dass Kohlenstoff und Eisen die dominierenden Elemente in diesen Stäuben sind [STEUER, 1986].

Die weitere Reinigung des Gichtstaubes sowie die Sedimentation im Klärbecken führt zu keiner wesentlichen Änderung in der Zusammensetzung der beiden Elemente. Diese deponierten Gichtgasschlämme spiegeln mit ihren hohen organischen Kohlenstoff- und Eisengehalten ganz deutlich den Produktionsprozess der Roheisenerzeugung wider.

Calcium (Median 73,6 g kg⁻¹), Silizium (Median 62,3 g kg⁻¹), Aluminium (Median 29,2 g kg⁻¹), Zink (Median 26,7 g kg⁻¹), anorganischer Kohlenstoff (Median 19,3 g kg⁻¹), Magnesium (Median 17,4 g kg⁻¹) und Blei (Median 11,2 g kg⁻¹) stellen in dieser Reihenfolge die zweithäufigste Elementgruppe mit Gehalten zwischen 10 bis 100 g kg⁻¹ im Gichtgasschlamm dar (Abb. 4.3). Wie bei dem organischen Kohlenstoff und dem Eisen entstammen diese Elemente Stoffen, die im Hochofen eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um Zuschläge (siehe Kapitel 2.3.2.2), wie beispielsweise Kalkstein, Feldspäte, Tonminerale und Sand. Genau wie Koks und Eisenerze gelangen die Zuschlagsstoffe über den Gasstrom partikulär in die Gicht und verlassen den Hochofen als Bestandteil des Gichtstaubs.

Allerdings lassen sich mit dem mechanischen Transport nicht die hohen Blei- und Zinkgehalte des Gichtgasschlammes erklären. Deren Anteil hat sich im Vergleich zum ursprünglichen Anteil vervielfacht.

Zink und Blei sind Neben- und keine Hauptbestandteile von den im Hochofen eingesetzten Erzen und Silikaten. Neben dem mechanischen Transport finden im Hochofen stoffliche Umbildungen statt. Metallisches Zink hat einen niedrigen Schmelz- (420 °C) und Siedepunkt (907 °C). Beim Absinken im Hochofen wird es, Blei im geringeren Ausmaß (Schmelzpunkt 328 °C; Siedepunkt 1744 °C), aus seinen silikatischen oder oxidischen Bindungsformen freigesetzt und gelangt als Element verdampfend in den Hochofen.

So bilden sich die schon erwähnten inneren Kreisläufe aus (siehe Kapitel 2.3.2.2). Der innere Hochofenkreislauf ist aber nicht geschlossen, denn ein Teil des Zinks und Bleis verlässt den Hochofen über den Gichtstaub. Natrium (Median 7,54 g kg⁻¹), Mangan (Median 4,10 g kg⁻¹), Kalium (Median 4,01 g kg⁻¹), Stickstoff (Median 3,41 g kg⁻¹), Schwefel (Median 4,37 g kg⁻¹) und Phosphor (Median 1,38 g kg⁻¹) kommen in Gehalten zwischen 1 und 10 g kg⁻¹ im Gichtschlamm vor (Abb. 4.3).

Mangan ist Nebenbestandteil von Eisenoxiden, Natrium und Kalium sind Bestandteile der Zuschlagsstoffe und Stickstoff, Schwefel und Phosphor sind im Koks enthalten: Stickstoff und Phosphor in fast ausschließlich organischer und Schwefel zusätzlich in anorganischer Bindungsform als *Pyrit* oder *Markasit*, FeS_2 . Bei diesen Elementen gibt es einen physikalischen Transport mit dem Gasstrom aus den Hochofen. Daneben gibt es noch einen inneren Stoffkreislauf, der als Alkali-Kreislauf bekannt ist.

Natrium und Kalium verdampfen im Hochofen analog zum Zink und Blei in Form ihrer Elemente und kondensieren wieder. Ein Teil der Alkali-Verbindungen wird aber immer aus dem Hochofen ausgetragen. Erwähnenswert sind die (nicht dargestellten) Cadmium-Konzentration (Schmelzpunkt 321 °C; Siedepunkt 767 °C), die von 5 bis 95 mg Cd kg⁻¹ reichen mit einem Mittelwert von 38 mg Cd kg⁻¹ und einem Median von 34 mg Cd kg⁻¹.

Zu berücksichtigen ist bei der Beurteilung der Elementkonzentrationen, dass die Streuung in den Konzentrationen relativ groß ist (Abb. 4.3). So deckt beispielsweise der organisch gebundene Kohlenstoff eine Spannweite mit Konzentrationen von 140 bis 393 g kg⁻¹ ab. Das ist nicht überraschend, denn der Hochofen wurde nicht immer gleich gefahren.

Je nach dem zu erzeugenden Roheisen wurden Änderungen in der Möllierung vorgenommen. Der technische Fortschritt hat ebenfalls zu Veränderungen in der Hochofenfahrweise beigetragen. Beides wirkt sich auf die Zusammensetzung des Gichtgasschlamm aus. Der Gichtgasschlamm, der hier untersucht wurde, deckt einen Produktionszeitraum von ungefähr 50 Jahren ab und die großen Spannweiten in der Zusammensetzung des Schlamm sind zumindest teilweise auf unterschiedliche Hochofenfahrweisen zurückzuführen.

Heute lassen sich mögliche Zusammenhänge nicht mehr klären, denn sowohl über die Hochofenfahrweise des „Schalker Vereins“ als auch über die Beschickung der Deponie in Herne-Wanne liegen keine Unterlagen vor.

Um kausale Zusammenhänge zwischen den Elementgehalten im deponierten Gichtgasschlamm zu klären, wurde eine korrelationsstatistische Verrechnung durchgeführt. Positive Beziehungen ergeben sich zwischen Elementen, wenn sie gemeinsamer Bestandteil von Einsatzstoffen sind.

Um hier Abhängigkeiten zu finden, ist es sinnvoll, Leitelemente zu definieren, die stellvertretend für Stoffgruppen stehen. Diese Stoffgruppen sind Koks mit dem Leitelement organischer Kohlenstoff, Eisenoxide mit Eisen, basische Zuschläge mit anorganischem Kohlenstoff und silikatische Zuschläge mit Silizium.

Silikatische Zuschläge: Silizium als Stellvertreter für silikatische Zuschlagsstoffe zeigt eine sehr enge Beziehung zu Kalium ($r = 0,480^{**}$) und eine enge Beziehung zu Aluminium ($r = 0,457^{**}$). Alle drei Elemente treten in Silikaten (*Glimmer*) auf. Die Bedeutung der Silikate für die Kalium-Verteilung im Gichtgasschlamm wird durch die sehr enge Beziehung zum Aluminium ($r = 0,833^{***}$) noch unterstrichen. **Kalk:** Mit basischen Zuschlagsstoffen sind carbonathaltige Verbindungen gemeint. Der anorganische Kohlenstoff ist positiv und sehr eng mit Calcium ($r = 0,832^{***}$) und Magnesium ($r = 0,910^{***}$) verbunden.

Die enge Beziehung von Calcium und Magnesium ($r = 0,791^{***}$) ist darin begründet, dass beide Elemente im *Dolomit* enthalten sind. **Koks:** Der organische Kohlenstoff zeigt eine enge Beziehung zu Stickstoff ($r = 0,820^{***}$) und Schwefel ($r = 0,731^{***}$). Stickstoff und Schwefel sind Nebenbestandteile vom Koks. **Eisenoxide:** Eisen zeigt keine signifikanten Korrelationen zu den hier aufgeführten Elementen. Sie sind auch nicht in bedeutenden Mengen in Eisenoxiden vertreten.

Weiterhin ergeben sich positive signifikante Beziehungen zwischen den Elementen, wenn diese sich physikochemisch (relativ niedrige Schmelz- und Siedepunkte) ähnlich im Hochofen verhalten. Das betrifft die Elemente Natrium (Schmelzpunkt 64°C ; Siedepunkt 881°C), Kalium (Schmelzpunkt 98°C ; Siedepunkt 754°C), Cadmium, Zink und Blei. Mit Ausnahme von Kalium zeigen diese Elemente dann auch unterschiedlich starke positive Beziehungen untereinander: Zn-Pb, $r = 0,541^{**}$; Zn-Cd, $r = 0,502^{**}$; Zn-Na, $r = 0,893^{***}$; Pb-Na, $r = 0,407^{*}$; Pb-Cd, $r = 0,754^{***}$; Cd-Na, $r = 0,460^{**}$. Interessanterweise weicht das Kalium, das einen ähnlichen Siedepunkt wie Natrium hat, hiervon ab. Es ist, meistens signifikant, negativ mit den vorgenannten Elementen korreliert: K-Na, $r = -0,186$; K-Zn, $r = -0,370^{*}$; K-Pb, $r = -0,484^{**}$; K-Cd, $r = -0,542^{**}$.

Das bedeutet nicht, dass für Kalium die Verdampfung unwichtig ist. Nur ist der silikatisch gebundene Kalium-Anteil für die Verteilung im Gichtgasschlamm bedeutender.

Die Substratreaktion der Schlämme liegt zwischen pH -Wert (H_2O) 7,1 bis 9,4 und zwischen pH -Wert ($CaCl_2$) 7,6 bis 9,2. Der Median des pH -Wertes beträgt 8,2 (H_2O) und 8,4 ($CaCl_2$). Die Reaktion ist als mittel alkalisch anzusprechen.

Bei einem durchschnittlichen Carbonatgehalt von $19,3 \text{ g kg}^{-1}$ errechnet sich ein Kalkäquivalent von 160 g kg^{-1} . Der Kalk führt zu pH -Werten zwischen 7 und 8 in Abhängigkeit des Kohlendioxid-Partialdrucks. Damit umfasst die Substratreaktion der Gichtgasschlämme eine relativ geringe Spannweite.



Höhere pH -Werte können auf der Anwesenheit von Branntkalk, CaO , oder dessen Umsetzungsprodukt Calciumhydroxid, $Ca(OH)_2$, beruhen (Reaktionen 4.1 bis 4.2). Beide Verbindungen entstehen im Hochofen oder später bei der Klärung des Abwassers. In der Vorwärmzone der Gicht wird Calciumcarbonat in Calciumoxid umgewandelt. Das Calciumoxid gelangt in das Gichtgas und reagiert im Waschwasser, im Klärbecken oder auf der Deponie zum Calciumhydroxid.

4.3.3. Mineralogische Zusammensetzung

Eine semiquantitative Angabe der am häufigsten im Gichtgasschlamm vorkommenden Minerale findet sich in Tabelle 4.1. Als carbonatische Phasen lassen sich in allen Proben *Calcit*, $CaCO_3$, und in den meisten Proben *Dolomit*, $Ca,Mg(CO_3)_2$, identifizieren. Der *Calcit* kommt häufiger in größeren Mengen als *Dolomit* vor. Beide Minerale sind Bestandteil von basischen Zuschlagsstoffen. Dabei ist *Calcit* meist dominierend. Weil die Carbonate sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen im Hochofen zersetzen (Reaktion 4.1), wird gefolgert, dass die im Gichtgasschlamm enthaltenen Carbonate den oberen Bereichen des Schachtes entstammen müssen. Zusätzlich ist eine vom Kohlendioxidpartialdruck-abhängige Kalk-Neubildung (Sekundärkalk) unter den Bedingungen, wie sie in der Schlammdeponie herrschen, nicht ausgeschlossen. Ähnlich häufig wie die Carbonate tritt *Quarz* (SiO_2) auf. Er stammt aus silikatischen Zuschlägen.

Tabelle 4.1 Häufigkeitsverteilung der semiquantitativ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelten mineralogischen Zusammensetzung von 32 Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne (nn = nicht nachweisbar).

Mineral	----- Massen % -----					Spuren	nn
	>50%	20-50%	5-20%	<5%	<<5%		
Calcit	0	2	27	3	0	0	0
Dolomit	0	0	0	5	15	8	4
Quarz	0	0	2	4	16	6	4
Magnetit	0	0	0	6	25	0	1
Hämatit	0	0	0	7	24	0	1
Wüstit	0	0	0	1	24	1	6
Eisen, elementar	0	0	0	1	23	4	4
amorphe Bestandteile	1	21	8	1	0	0	1

Eisen tritt im Gichtgasschlamm in den Oxidationszahlen 0, +II und +III auf. In fast allen Proben sind *Hämatit* ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$), *Magnetit* ($\text{Fe}^{\text{II,III}}_3\text{O}_4$), *Wüstit* ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$) und *elementares* (gediegenes) *Eisen* (Fe^0) nachzuweisen. Mit Ausnahme von geringen Anteilen zweiwertigen Eisens, das in Silikaten und im *Magnetit* gebunden ist, gelangt das Element hauptsächlich in oxidischer, dreiwertiger Bindungsform in den Hochofen. Sulfidische Eisenerze werden vor dem Einsatz im Hochofen stets geröstet und dabei oxidiert.

Im unteren Schacht des Hochofens findet bei Temperaturen ab 800 °C die indirekte Reduktion des Eisens durch Kohlenmonoxid (und Wasserstoff) statt (Reaktionen 4.3 bis 4.5).



Die Existenz von *elementarem Eisen* und *Wüstit* im Schlamm lässt den Schluss zu, dass auch aus den unteren Bereichen des Hochofens Stoffe in die Gicht gelangen und ausgetragen werden, denn eine spätere Reduktion des Eisenoxids zu *Wüstit* oder *elementarem Eisen* ist außerhalb des Hochofens ausgeschlossen. Weiterhin zeigt das Nebeneinander von Eisen in drei unterschiedlichen Oxidationsstufen, dass das Substrat Gichtgasschlamm thermodynamisch nicht im Gleichgewicht ist.

Neben den in der Tabelle 4.1 aufgeführten Mineralen kommen noch ungefähr 15 akzessorische Minerale im Gichtgasschlamm vor. In Spuren sind beispielsweise *Siderit* (FeCO_3), *Chlorit*, $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{OH})_8[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, *Kaolinit*, $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, *Glimmer*, $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, und *Fluorit*, CaF_2 , zu identifizieren.

Den wichtigsten Anteil im Gichtgasschlamm machen allerdings röntgenamorphe Bestandteile aus. Grob geschätzt liegt deren Anteil zwischen 20 bis 80 Massen%. Hierunter können sowohl nichtkristalline als auch kristalline, extrem kleine (wenige nm) Minerale oder Verbindungen sein, die mit der Röntgendiffraktometrie nicht zu erfassen sind. Besonders der Koks-Kohlenstoff, der einen großen Anteil im Gichtgasschlamm ausmacht, könnte in diese Kategorie fallen. Reiner Koks wurde mit der Röntgendiffraktometrie untersucht. Hierbei wurde ein sehr breites Röntgensignal (Bande) bei etwa 33 nm festgestellt. Dieses Signal erscheint häufig in den Gichtgasschlamm-Messungen an gleicher Stelle und lässt daher auf Koks schließen. Daneben ist an eine Vielzahl gering kristalliner oxidischer Schwermetallverbindungen zu denken. Zink und Blei treten in so großen Gehalten im Schlamm auf, dass der Nachweis einer kristallinen blei- und/oder zinkhaltigen Phase mittels Röntgendiffraktometrie erwartet wurde. Mit Ausnahme von wenigen Hinweisen auf *Lithargit*, PbO , sind aber keine derartigen Phasen zu fassen, und daher ist die Existenz von nichtkristallinen Blei- und Zinkoxiden wahrscheinlich. Vermutlich werden zudem große Teile des Eisens in röntgenamorphen Phasen gebunden sein.

Die mineralogische Zusammensetzung des Gichtgasschlammes steht weitgehend in Übereinstimmung mit seiner chemischen Zusammensetzung (Kapitel 4.3.2).

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Gichtgasschlammprobe sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Vier Vergrößerungen wurden aufgenommen. Der allen Bildern beiliegende Maßstab erfasst die Korngrößengrenze vom Grobschluff zum Mittelschluff (Abb. 4.4, links oben), die Feinschlufffraktion (Abb. 4.4, unten links) sowie die Tonfraktion (Abb. 4.4, rechts oben und unten). Einzelne Mineralpartikel mit typischen gerundeten, kantigen oder blättchenförmigen Strukturen sind in keinem Bild zu erkennen. Selbst im submikroskopischen Bereich der Vergrößerung 100.000:1 ergeben sich keine klar isolierten Strukturen. Daher ist zu folgern, dass es sich hier um Aggregatanhäufungen von kleinsten Mineralpartikeln handelt. Es wurden daher Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie vorgenommen, da hiermit eine wesentlich stärkere optische Auflösung erreicht werden kann.

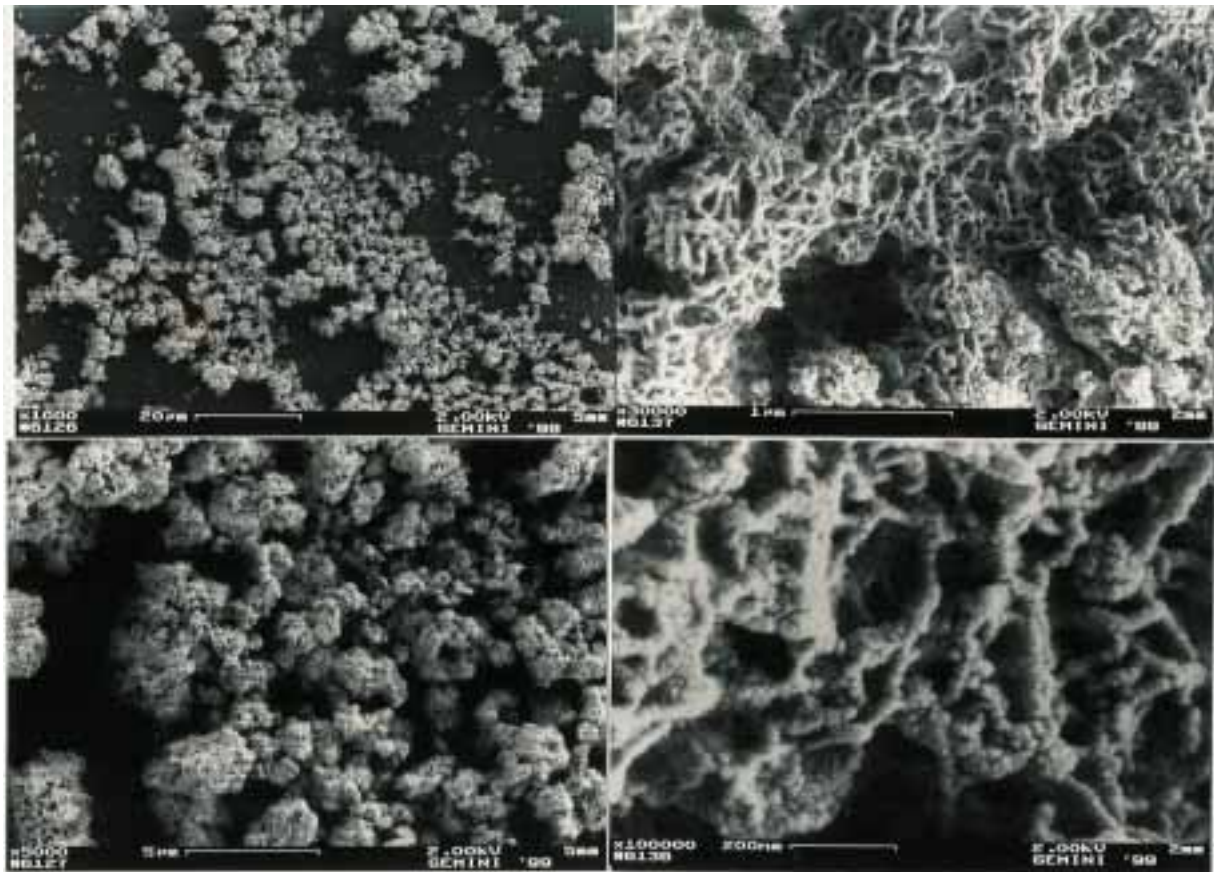


Abbildung 4.4

Abbildung 4.5 zeigt vier transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer Gichtgasschlammprobe. Die erkennbaren Strukturen werden als “Stab” (Abb. 4.5, oben links), “Platte” (Abb. 4.5, unten links), “Kugel” (Abb. 4.5, oben rechts) und “amorphe Anhäufung” (Abb. 4.5, unten rechts) beschrieben. Während die Partikel links kristallin sind, sind sie rechts amorph. Neben diesen Strukturen sind noch kleinere Formen zu erkennen. Grundsätzlich stützten diese Aufnahmen die Befunde der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Der Gichtgasschlamm ist extrem feinkörnig, und Partikel, die zu erkennen sind, liegen in der Tonfraktion ($< 2 \mu\text{m}$) vor. Die kugelförmige Struktur (Abb. 4.5, oben rechts) ist typisch für künstliche Aggregate, die einem Schmelzprozess entstammen. Sie dürfte den unteren Bereichen des Hochofens zuzuordnen sein, wo es aufgrund der hohen Temperaturen zum Schmelzen kommt. Halbquantitative chemische Analysen zeigen, dass Eisen, Blei, Zink, Chrom, Calcium und Magnesium in den genannten Strukturen vorherrschen. Die Befunde stimmen mit den bisherigen chemischen und mineralogischen Ergebnissen überein.

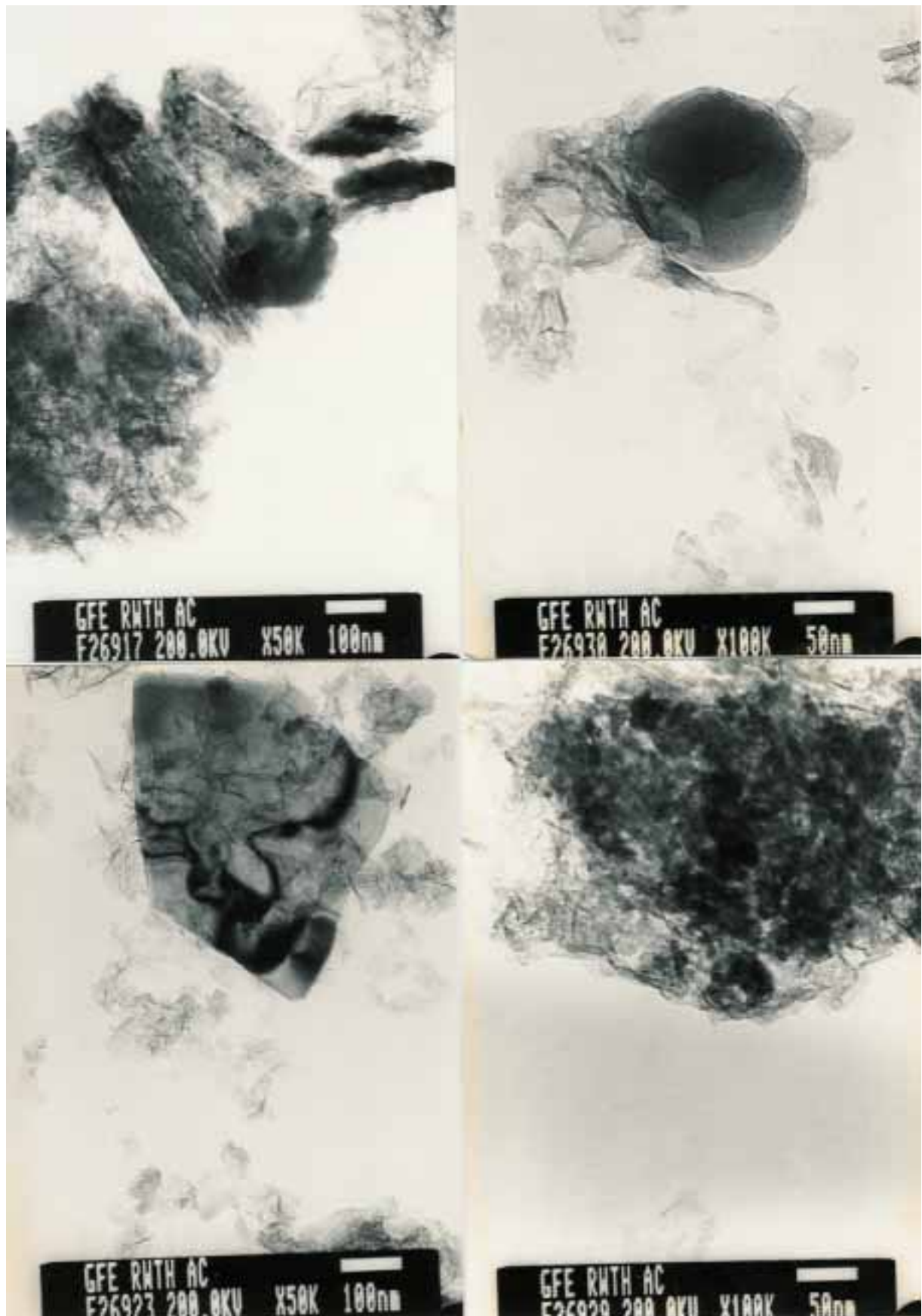


Abbildung 4.5

4.3.4. Farbe

Die Farbe ist eine der auffälligsten Eigenschaften von natürlichen und künstlichen Substraten. Hinsichtlich ihrer Charakterisierung bestehen wegen der Subjektivität der Ansprache Schwierigkeiten. Die Farbansprache lässt sich allerdings durch Benutzung von Farbtafeln objektivieren. Sie wurde hier am trockenen Substrat vorgenommen.

Der trockene Gichtgasschlamm ist im wesentlichen schwarz bis sehr dunkel grau gefärbt (Tab. 4.2). Von untergeordneter Bedeutung sind dunkel graue bis graue Farben. Dunkel braune und dunkel graubraune Farben treten jeweils nur einmal auf.

Tabelle 4.2 Häufigkeitsverteilung der mit Munsell-Farbtafel bestimmten Farbe von trockenen Gichtgasschlammern der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne.

Farbe	Munsell-Wert	n	%
black	N 2,5 - 2,75	11	34
very dark grey	10 YR 3/1 - 2,5 Y 3/1	10	31
dark grey	2,5 Y 4/1 - 5 Y 4/1	5	16
grey	N 5 - 2,5 Y 5/1	4	13
dark greyish brown	2.5 Y 3.5/2	1	3
very dark brown	10 YR 2/2	1	3

Die Farben des Gichtgasschlammes können durch folgende Bestandteile hervorgerufen werden:

- Koks mit einer *schwarzen* Farbe,
- Kalke mit einer *weißen* Farbe und
- Eisenoxide mit *braunroten* Farbtönen.

Stellt man die Farben ausgewählten Elementen, die in den färbenden Bestandteilen in größeren Mengen vorhanden sind, gegenüber, so ergibt sich das in der Abbildung 4.6 dargestellte Bild. Schwarz gefärbte Gichtgasschlämme haben einen überdurchschnittlich hohen organischen Kohlenstoffanteil. Sehr dunkel graue, dunkelgraue und graue Gichtgasschlämme haben einen überdurchschnittlich hohen Kalkanteil in Verbindung mit geringeren organischen Kohlenstoffanteilen. Dies ist besonders bei den grauen Schlämmen der Fall.

Die weißliche Farbe des Kalks wird hier demnach nicht so stark durch hohe organische Kohlenstoffanteile wie bei den sehr dunkel bis dunkel grau gefärbten Schlämmen überdeckt. Braune Farbtöne stehen in Verbindung mit hohen Eisengehalten bei gleichzeitig (mehr) unterdurchschnittlichen Kalk- und (weniger) organischen Kohlenstoffgehalten. In diesem Fall sind Eisenoxide farbgebend.

Es bleibt festzuhalten, dass im Gichtgasschlamm schwarze Farben durch hohe Koksanteile bedingt sind, bei gleichzeitig geringen Kalkgehalten.

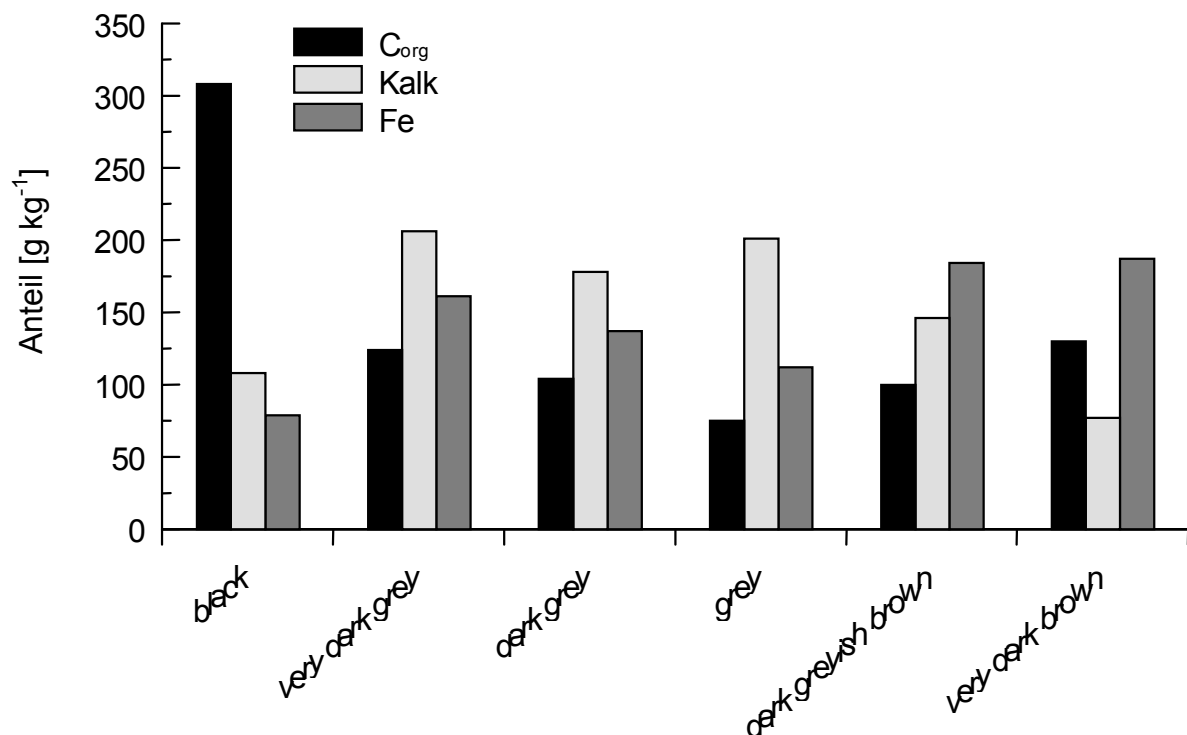


Abbildung 4.6 Zusammenhang zwischen der Munsell-Farbe und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff, Kalkäquivalent und Eisen von 32 Gichtgasschlamm-Proben der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne.

4.3.5. Physikalische Eigenschaften

Das spezifische Gewicht der Gichtgasschlämme reicht von 2,39 Mg m⁻³ bis 3,09 Mg m⁻³ (Tab. 4.3). Im Vergleich zu mineralischen Böden, wo häufig Werte von 2,65 Mg m⁻³ auftreten, sind die Werte im Gichtgasschlamm sowohl kleiner als auch größer.

Im Gichtgasschlamm finden sich Elemente in größeren Massen, die ein sehr hohes spezifisches Gewicht haben: Eisen mit $7,87 \text{ Mg m}^{-3}$, Zink mit $7,14 \text{ Mg m}^{-3}$ und Blei mit $11,34 \text{ Mg m}^{-3}$ [HOLLEMAN-WIBERG, 1985] einhergehend mit einem Anstieg des spezifischen Gewichts.

Der Gichtgasschlamm enthält aber auch viel Koks-Kohlenstoff, der ein vergleichsweise niedriges spezifisches Gewicht hat [$1,85 \text{ Mg m}^{-3}$; RÖMPP, 1993]. Das resultierende spezifische Gewicht des Schlammes setzt sich aus der Gesamtheit aller Minerale oder Verbindungen zusammen und wird durch die massenmäßig wichtigsten, Kohlenstoff und Eisen, gesteuert. Verdeutlicht wird das durch den Vergleich der beiden Extremwerte des spezifischen Gewichts. Bei einem Gehalt von 100 g kg^{-1} Kohlenstoff und 184 g kg^{-1} Eisen beträgt das spezifische Gewicht $3,09 \text{ Mg m}^{-3}$ und bei einem Gehalt von 372 g kg^{-1} Kohlenstoff und 84 g kg^{-1} Eisen $2,39 \text{ Mg m}^{-3}$.

Tabelle 4.3 Physikalische Kennzeichnung von einigen Gichtgasschlammproben der Gichtgasschlamm Deponie „Schalker Verein“ in Herne. Die Daten sind arithmetische Mittelwerte aus sechs Messungen. Die gesättigte Wasserleitfähigkeit ist als geometrischer Mittelwert angegeben.

Probe	d_s^a	d_b^b	GPV ^c	LK ^d	nFK ^e	TK ^f	k_f -Wert ^g
	----[Mg m ⁻³]----		-----[m ³ m ⁻³]-----				[m s ⁻¹]
#2103	2,91	0,36	0,874	0,023	0,685	0,163	$1,2 \times 10^{-6}$
#2104	2,97	0,42	0,860	0,014	0,699	0,143	$1,1 \times 10^{-6}$
#2105	2,82	0,41	0,853	0,042	0,590	0,219	$6,7 \times 10^{-6}$
#2107	2,91	0,47	0,837	0,016	0,584	0,233	$3,0 \times 10^{-7}$
#2115/1	3,07	0,45	0,852	0,038	0,610	0,204	$4,1 \times 10^{-6}$
#2115/2	3,09	0,56	0,818	0,069	0,470	0,277	$5,4 \times 10^{-6}$
#2120	2,67	0,49	0,814	0,063	0,565	0,181	$2,4 \times 10^{-5}$
#2121	2,39	0,60	0,744	0,040	0,510	0,185	$8,0 \times 10^{-6}$
#2123	2,52	0,40	0,842	0,015	0,668	0,158	$2,9 \times 10^{-6}$
#2126	2,87	0,54	0,812	0,045	0,495	0,270	$6,3 \times 10^{-6}$
#2127	2,81	0,46	0,838	0,051	0,538	0,243	$1,1 \times 10^{-5}$
#2128	2,90	0,76	0,737	0,025	0,428	0,280	$3,6 \times 10^{-7}$
Mittelwert	2,82	0,49	0,823	0,036	0,570	0,213	$3,1 \times 10^{-6}$

^a Dichte der Festsubstanz

^b Dichte der Trockensubstanz

^c Gesamtporenvolumen

^d Luftkapazität

^e nutzbare Feldkapazität

^f Totwasserkapazität

^g gesättigte Wasserleitfähigkeit

Die Lagerungsdichte der Gichtgasschlämme ist sehr niedrig und ähnelt denen von organischen Böden (Tab. 4.3). Die errechneten Gesamtporenvolumina sind dementsprechend extrem hoch. Die Porengrößenverteilung zeigt, dass der Schwerpunkt bei den Mittelporen (nutzbare Feldkapazität) gefolgt von den Feinporen (Totwasserkapazität) liegt. Die Grobporen (Luftkapazität) sind von untergeordneter Bedeutung. Als mittlere Feldkapazität (nutzbare Feldkapazität und Totwasserkapazität) errechnet sich ein Volumenanteil von $0,783 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$.

Der sehr hohe Anteil von wasserspeichernden Poren erklärt, warum der Gichtgasschlamm, auffällig bei der Probenentnahme, in allen Tiefen ausnahmslos nass war. Presste man den Schlamm zusammen, trat Wasser aus.

Ergebnisse der Laserbeugungsspektroskopie ergaben, dass die Korngrößenverteilung des Gichtgasschlammes im Mittel bei 80 g kg^{-1} Ton, 840 g kg^{-1} Schluff und 80 g kg^{-1} Sand liegt. Der Gichtgasschlamm ist somit ein schluffiger Schluff. Dieser Befund der Korngrößenverteilung lässt sich mit den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht bestätigen (Abb. 4.4). Der bei der Korngrößenbestimmung vorangehende Schritt der Dispergierung hat zu keinem vollständigen Zerfall in einzelne Partikel geführt. Mit der Laserbeugungsspektroskopie werden im Gichtgasschlamm nur Aggregatkörnungen ermittelt und keine Körnung im eigentlichen Sinn. Unterstützt wird der Befund durch die bei der Porengrößenbestimmung gemachten Beobachtungen. Hier waren die Filterplatten teilweise durch feinste Partikel verstopft und unbrauchbar geworden. Ein Bezug auf eine humusfreie Einwaage, wie in der Bodenkunde üblich, ist bei dem Gichtgasschlamm nicht möglich, da der organische Kohlenstoff hier Koks-Kohlenstoff ist und sich nicht durch eine Wasserstoffperoxidbehandlung zerstören lässt. Da zudem das spezifische Gewicht sehr variiert, wurde auf eine Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels der Pipett-Methode verzichtet.

Hinsichtlich der physikalischen Parameter kann festgehalten werden, dass deren Bestimmung im Gichtgasschlamm mit Unsicherheiten behaftet ist. Während sich das spezifische Gewicht und die Lagerungsdichte sicher bestimmen lassen, treten bei der Messung der Porengrößenverteilung und der Körnung Unsicherheiten auf. Bei der Körnung wurde eher eine Aggregatkörnung als eine Partikelkörnung bestimmt. Säulenelutionsversuche nach DIN 19 736 (Vornorm), die mit gestörten Gichtgasschlammproben geplant waren, um Cyanidkonzentrationen abzuleiten, konnten wegen der Feinkörnigkeit des Substrates nicht durchgeführt werden. Schon nach kurzer Zeit bauten sich so hohe Drücke auf, dass es zu keiner Durchströmung der Säule kam.

4.4. Cyanide

4.4.1. Cyanidgehalte der Festphase

Die Cyanide wurden in ihrer Gesamtheit nach E DIN ISO 11262 [1994] und mit einem stark alkalischen Extraktionsmittel extrahiert und dann aufgeschossen. Der Vergleich zwischen den beiden Methoden ist in der Abbildung 4.7 dargestellt. Weitere Einzelheiten sind bei MANSFELDT, BIERNATH [2001] zu finden.

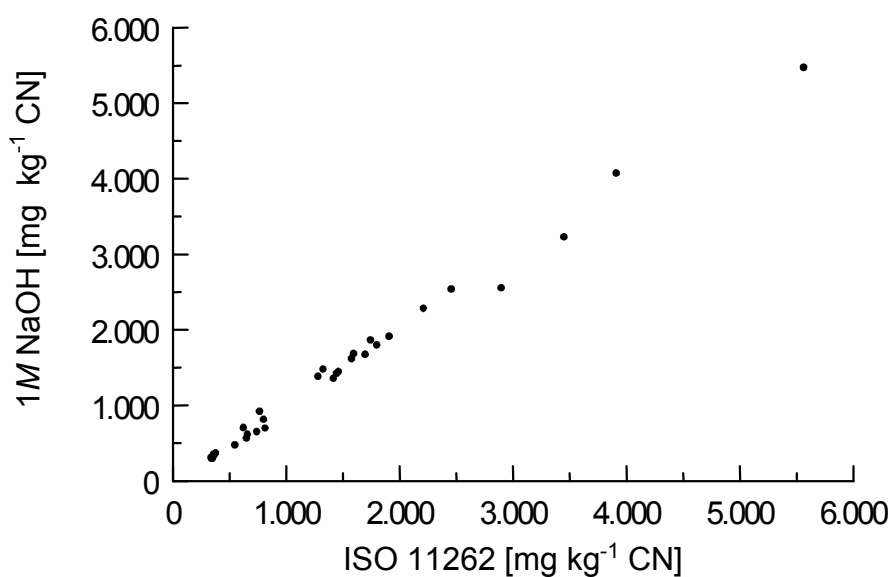


Abbildung 4.7 Beziehung zwischen den Gesamtcyanidkonzentrationen bestimmt nach E DIN ISO 11262 [1994] und mit einer dreifach wiederholten alkalischen (NaOH) Extraktion ($y = 0,99x + 8,39$; $r = 0,996^{***}$; $n = 32$).

Zwischen der ISO-Methode und dem alkalischen Extrakt besteht eine sehr hoch signifikante Beziehung mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,996 (Abb. 4.7). Für den Vergleich der Cyanidgehalte ist jedoch die Steigung der Regressionsgerade entscheidend. Diese Steigungen liegen mit 0,991 idealer Weise annähernd bei 1. Die Geraden verlaufen zwar nicht durch den Ursprung, jedoch ist ihre Abweichung angesichts der sehr hohen Cyanidgehalte mit 8 mg CN kg⁻¹ vernachlässigbar gering. Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, dass die mit beiden Methoden ermittelten Cyanidgehalte statistisch einander sehr ähnlich sind. So weichen die für alle 32 Proben berechneten Mittelwerte kaum voneinander ab und liegen bei ungefähr 1400 mg CN kg⁻¹ (Tab. 4.4). Dasselbe gilt für den Median sowie die Minimal- und Maximalwerte.

Tabelle 4.4 Mittelwert, Median, Minimalwert und Maximalwert der Cyanidgehalte von Gichtgasschlammproben (n = 32) der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ aufgeschlossen nach E DIN ISO 11262 [1994] und mittels einer dreifach wiederholten alkalischen Extraktion (1 M NaOH).

Parameter	ISO 11262	NaOH
	-----[mg kg ⁻¹ CN]-----	
Mittelwert	1430	1425
Median	1301	1373
Minimalwert	336	299
Maximalwert	5561	5478
Relative Standardabweichung aller Proben	5%	8%

Folgende Hypothese lässt sich aufstellen:

Die Cyanide im Gichtgasschlamm liegen (überwiegend) in einer Bindungsform vor, die sowohl unter den Bedingungen des sauren Aufschlusses, als auch der alkalischen Extraktion löslich ist.

Um diese Hypothese zu klären, wurden die weiter unten und in den folgenden Kapiteln beschriebenen Versuche und Überlegungen angestellt.

Leicht freisetzbare Cyanide wurden an ausgewählten Gichtgasschlämmen untersucht. Ebenso wurden einige alkalische Extrakte auf diese Fraktion hin analysiert. Bei beiden Untersuchungsreihen waren sie nie nachzuweisen. Somit ist davon auszugehen, dass die Cyanide im Gichtgasschlamm nicht in Form einfacher, schwer löslicher Cyanide, wie z.B. $\text{Zn}(\text{CN})_2$, vorliegen. Ebenso scheidet die Existenz von schwerlöslichen Blei- und Zinkcyankomplexen aus, denn beide Komplexe sind so schwach, dass sie unter den Bedingungen der Methode leicht freisetzbare Cyanide zerstört werden. Blei- und Zinkcyankomplexe könnten sich prinzipiell gebildet haben, denn beide Metalle kommen in sehr großen Konzentrationen im Gichtgasschlamm vor [STEUER, 1986]. Weil das für Eisen in viel größerem Ausmaß zutrifft und die Eisencyankomplexe zudem stabiler als die von Blei und Zink sind, liegt die Vermutung nahe, dass die Cyanide als Eisencyankomplexe im Gichtgasschlamm vorliegen.

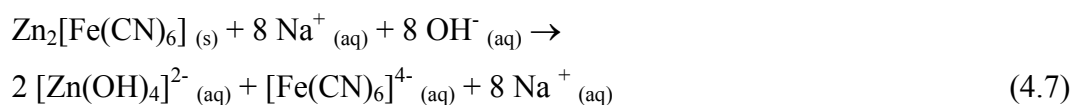
Säuert man die alkalischen Extrakte auf pH-Werte $< 3,0$ an und versetzt diese Lösungen mit einem Eisen(III)-salz, so färben sich die Lösungen in der Regel blau. Es ist anzunehmen, dass folgende Reaktion abläuft (Reaktion 4.6):



Aus der Umsetzung der Eisen(III)-Ionen mit dem Eisen(II)cyankomplex bildet sich das blaue Pigment Berliner Blau. Das ist ein üblicher qualitativer Cyanid-Nachweis in der anorganischen Chemie [JANDER-BLASIUS, 1989]. Da es keine Erklärung für eine andere blaufärbende Reaktion in dem Extrakt gibt, müssen die Cyanide in Form des Eisen(II)cyankomplexes vorliegen. Ob die Cyanide im Schlamm als kaum lösliche Eisencyanverbindung vorkommen, ist mit diesen Versuchen noch nicht bewiesen. Es besteht die Möglichkeit, dass eine cyanidhaltige, nicht eisenhaltige Verbindung während der Extraktion sich auflöst und sich dann erst mit Eisen(II)-Ionen zum stabilen Eisencyankomplex verbindet. Dann hätte man einen Artefakt geschaffen und nachgewiesen.

Wie für die elementare Zusammensetzung des Gichtgasschlammes (Kap. 4.3.2) wurde eine korrelationsstatistische Verrechnung zwischen den Cyanid- und Elementkonzentrationen des Schlammes durchgeführt. Hiermit sollten Hinweise auf Cyanid-Bindungsformen erhalten werden. Mit Ausnahme des Stickstoffs gibt es aber keine signifikanten Korrelationen zu anderen Elementen. Der Korrelationskoeffizient Stickstoff und Cyanid ist $r = 0,587^{***}$ für die ISO-Methode und $r = 0,569^{***}$ für die alkalische Extraktion. Die enge Beziehung zwischen dem Stickstoff und Cyanid muss sich ergeben, weil der Stickstoff Bestandteil des Cyanids ist und somit eine Autokorrelation besteht.

Die Cyanide sind in einem stark alkalischen Extrakt löslich. Um die Cyanide quantitativ zu erfassen, musste aber eine wiederholte Extraktion vorgenommen werden. Nach einer dreimaligen Extraktion war die Ausbeute quantitativ. Die extrahierbaren Anteile erfassten im Mittel 85%, 12% und 3% jeweils für das 1., 2. und 3. Extrakt. Ein Erklärungsansatz kann wie folgt aussehen: Gichtgasschlämme weisen hohe Gehalte an Schwermetallen wie z.B. Blei (Median $11,2 \text{ g kg}^{-1}$) oder Zink (Median $26,7 \text{ g kg}^{-1}$) auf. Unterstellt man, dass die Cyanide in Form eines zinkhaltigen Eisencyan(II)komplexes vorliegen, so kann die Auflösung dieser Verbindung bei Laugenzugabe folgendermaßen formuliert werden (4.7).



Dass Schwermetall-Eisencyankomplexverbindungen in starken Laugen löslich sind, ist bekannt [BELLOMO, 1970]. Im Gichtgasschlamm wirkt die Lauge aber nicht selektiv auf solche Verbindungen. Oxidische Schwermetallverbindungen werden ebenfalls angegriffen und gehen in Lösung. Dabei wird Lauge verbraucht und die Extraktionskraft verringert. Das erklärt, warum für eine vollständige Extraktion der Cyanide aus dem Gichtgasschlamm mindestens eine zweimalige Extraktion vorgenommen werden muss.

Zwischen der ISO-Methode und der alkalischen Extraktion bestehen im Mittel nur geringe Unterschiede in dem Gehalt an Cyaniden. Entsprechend kann sowohl die alkalische Extraktion als auch die ISO-Methode zur Cyanidanalytik verwendet werden. Wenn im folgenden vom Cyanidgehalt von Gichtgasschlämmen geschrieben wird, sind damit Cyanide gemeint, die sich nach einer dreifachen alkalischen Extraktion lösen.

Aus arbeitstechnischen Gründen wurden in den Schlämmen aus Lübeck und Dinslaken die Cyanide nur nach dem oben genannten Verfahren, dreifach wiederholte alkalische Extraktion, bestimmt. Die Cyanidgehalte im Gichtgasschlamm des Duisburger Hochofens, die der aktuellen Produktion entstammen, liegen bei $5.260 \pm 212 \text{ mg CN kg}^{-1}$ ($\pm 4,0\%$). Der pH-Wert liegt bei 5,0 und ist um 3 bis 4 pH-Einheiten niedriger als der der älteren Schlämme aus Herne. Während man früher im Hochofen viel Carbonat eingesetzt hat, ist das heute nicht mehr der Fall. Die Basizität (CaO/SiO_2) reicht von 0,95 bis 1,12 und liegt im Mittel bei 1. Aus der modernen Fahrweise resultiert ein niedriger pH-Wert im Vergleich zur älteren Produktionstechnik. Dagegen ist der pH-Wert der Lübecker Gichtgasschlämme mit pH-Wert 6,9 bis 7,6 denen der Schlämme aus Herne ähnlich. Vermutlich stammen die Schlämme aus Lübeck aus einer carbonatisch gefahrenen Hochofenzeit. Die Cyanidgehalte dieser vier Proben liegen bei $2.710 \pm 315 \text{ mg CN kg}^{-1}$ ($\pm 11,7\%$), $9.290 \pm 482 \text{ mg CN kg}^{-1}$ ($\pm 5,2\%$), $9.310 \pm 328 \text{ mg CN kg}^{-1}$ ($\pm 3,5\%$) und $9.550 \pm 75 \text{ mg CN kg}^{-1}$ ($\pm 0,8\%$).

4.4.2. Identifizierung einer cyanidhaltigen kristallinen Verbindung und röntgenamorpher Bestandteile

Zur allgemeinen Charakterisierung der Gichtgasschlämme wurden bei den röntgenographischen Untersuchungen an einigen Proben Reflexe im Bereich von 0,408 nm und 0,541 nm festgestellt. Die Reflexlagen stimmen mit denen der cyanidhaltigen Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O, K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ · 9H₂O, überein.

Damit sind Hinweise auf das Vorhandensein von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O in den Gichtgasschlämmen gegeben.

Um die Reflexintensität zu verstärken, wurden Langzeitaufnahmen von allen Gichtgasschlämmen aus Herne, Lübeck und Duisburg (37 Proben) aufgenommen. Zusätzlich wurde Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O künstlich hergestellt (Kapitel 4.2.5). Von der Substanz wurde ebenfalls ein Spektrum aufgenommen. Zuerst werden die Spektren der Reinsubstanz vorgestellt. Die weiteren Ergebnisse sind nach dem Herkunftsort der Schlämme, ihrem Cyanidgehalt und den Einfluss einer alkalischen Extraktion auf die Reflexintensität gegliedert.

Das röntgenographische Spektrum der synthetisch hergestellten Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O ist in der Abbildung 4.8 zu sehen. Der weiße Niederschlag ist als Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O zu identifizieren. Denn alle Reflexe können der Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O zugeordnet werden, wie der Vergleich dieser Spektren mit denen der Kartei 33-106 zeigt. Die Abwesenheit von nicht identifizierbaren Reflexen läßt den Schluss zu, dass keine anderen kristallinen Phasen in nachweisbaren Mengen im Pulver vorhanden sind. Die synthetisch hergestellte Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O ist demnach sehr rein. Unterstützt wird dies durch die chemische Analyse. Werden die Eisencyan-Konzentrationen gleich 2 gesetzt, wird hier ein molares Verhältnis von 1,94:3,06:2 für K:Zn:Fe(CN)₆ errechnet. Die Abweichung zum idealen stöchiometrischen Verhältnis 2:3:2 liegt innerhalb des analytischen Fehlers. Für das Kristallwasser ergibt sich ein molares Verhältnis von 8,71.

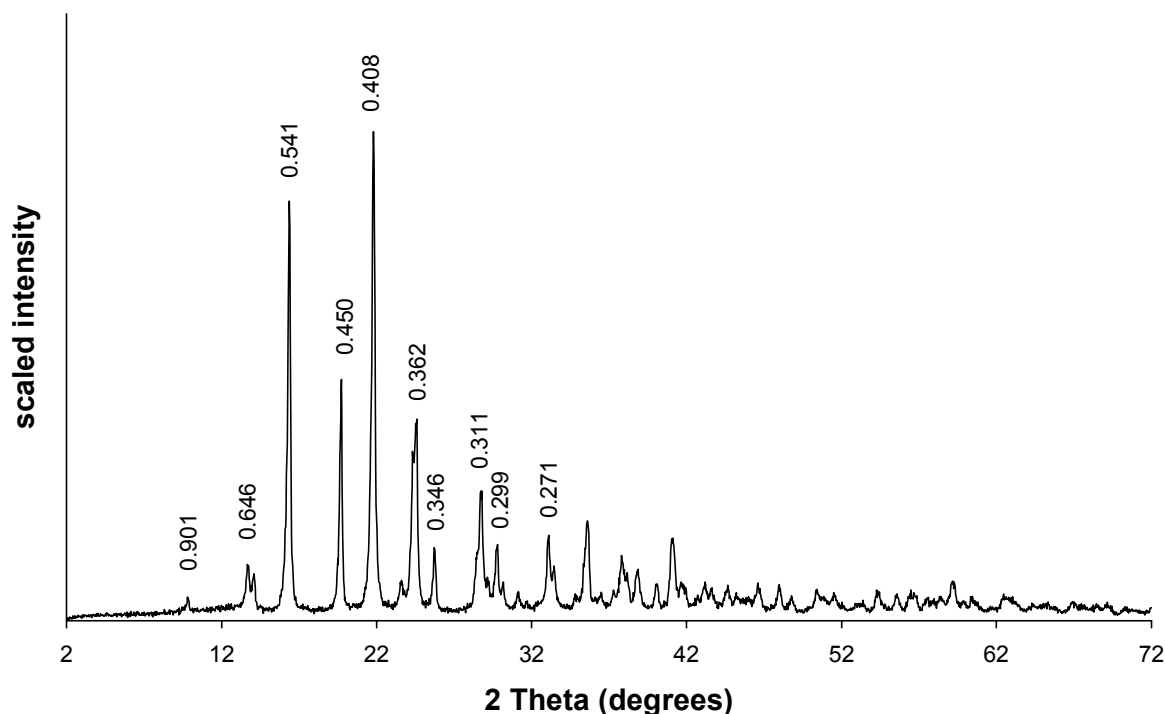


Abbildung 4.8 Pulver-Röntgendiffraktogramm von synthetisch hergestelltem $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Einige der stärksten Reflexe mit den dazugehörigen d-Werten in nm sind aufgeführt.

In der Abbildung 4.9 sind Spektren von drei Schlämmen unterschiedlicher Herkunft dargestellt. Zu berücksichtigen ist die unterschiedliche Verstärkung der Reflexintensitäten von den Proben und der synthetischen Verbindung. Bei den Schlämmen aus Herne und Lübeck sind fünf Koinzidenz-freie Reflexe, die der Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zuzuordnen sind, zu identifizieren. Sie liegen bei 0,362 nm, 0,408 nm, 0,450 nm, 0,541 nm und 0,646 nm. Damit ist die Existenz von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in diesen beiden Gichtgasschlämmen belegt. Ein etwas anderes Bild ergibt sich für die Probe aus der aktuellen Produktion von Duisburg. Hier deutet sich nur bei 0,541 nm ein Reflex an. Bei 0,450 nm und vor allem 0,408 nm kann dieser Reflex an der Schulter eines anderen Reflexes liegen. Sicher ist er nicht zu belegen. Damit ist nur ein Hinweis auf die Existenz von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in dieser Probe gegeben. Weiterhin treten im dargestellten Bereich der XRD-Spektren Muskovit, Illit, Chlorit, Calcit und Hämatit auf (Abb. 4.9).

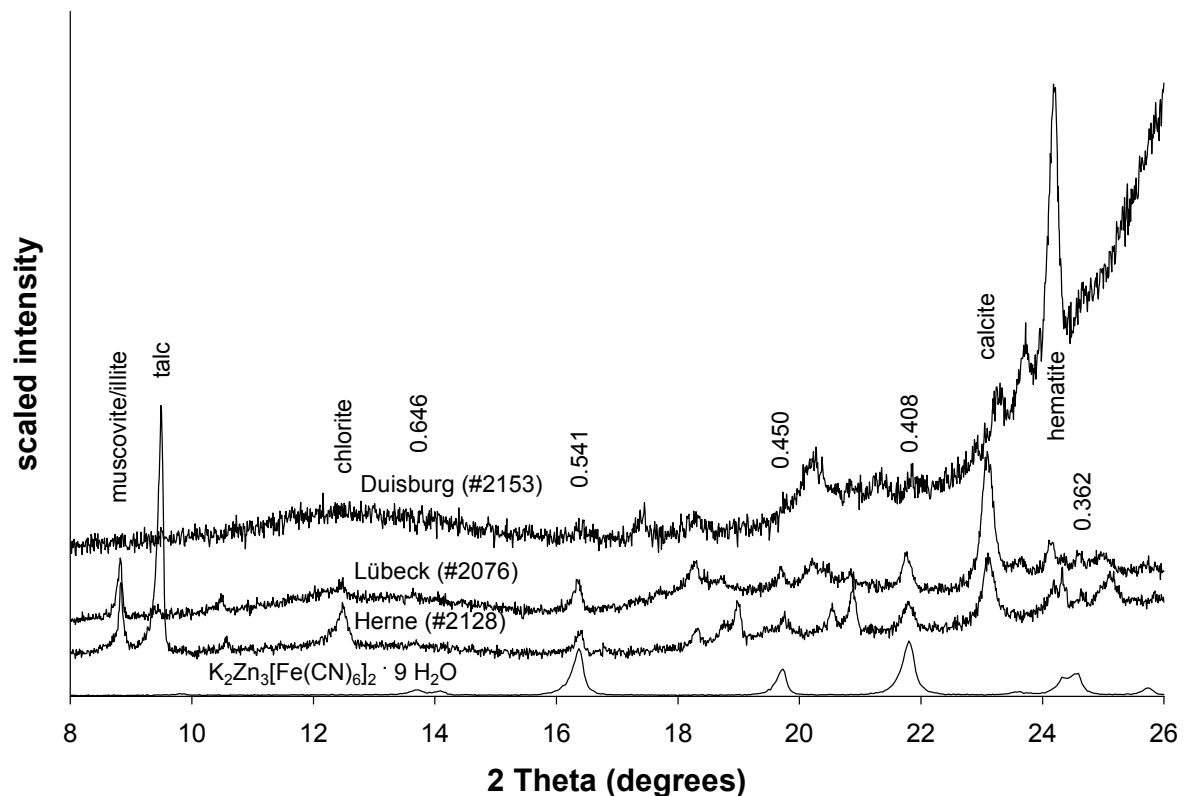


Abbildung 4.9 Pulver-Röntgendiffraktogramme von synthetisch hergestelltem $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$ (0,66fach verkleinert) und von drei Gichtgasschlämmen verschiedener Herkunft (#2076 4fach vergrößert; #2128 4fach vergrößert; #2153 10fach vergrößert). Einige der stärksten Reflexe mit den dazugehörigen d-Werten in nm sind aufgeführt.

Die Spektren von fünf Schlämmpuben aus Herne sind in der Abbildung 4.10 zu sehen. Die Cyanidkonzentrationen dieser Proben reichen von 1.620 bis 5.480 mg CN kg⁻¹. Der Reflex bei 0,541 nm ist für alle 5 Proben, mit einer gewissen Einschränkung für die Probe #2119, eindeutig zu belegen. Bei 0,450 nm lässt sich in 3 Proben (##2125, 2128 und 2113) der Reflex erkennen und ebenso bei 0,408 nm wiederum in allen Proben mit einer gewissen Einschränkung für die Probe #2125. Zum sicheren Nachweis von kristallinen Phasen mit der Röntgendiffraktometrie ist zu berücksichtigen, dass diese Methode relativ hohe Konzentrationen der betreffenden Phase benötigt. Gehalte, wie sie hier vorliegen, bewegen sich am Rand der Nachweisgrenze. Ohne die zeitintensiven Langzeitaufnahmen ist die Phase nicht zu identifizieren, und eine qualitative Auswertung ist bei derart niedrigen Gehalten sehr schwierig. Deshalb ist es nicht überraschend, dass keine konzentrationsabhängige Zuordnung der Cyanidgehalte und der Reflexintensität möglich ist.

Die Probe #2119 mit dem höchsten Cyanidgehalt zeigt daher nicht unbedingt die stärksten Reflexe. Die Absolutintensität wird, weiterhin beeinflusst durch Textureffekte, die Packungsdichte und dem Massenschwächungskoeffizient.

Ohne Einsatz eines internen Standards ist daher eine quantitative Aussage auf der Grundlage absoluter Intensitäten bei unterschiedlichen Proben nicht zulässig. Es geht hier allein darum, eine cyanidhaltige Phase eindeutig nachzuweisen. Von den 32 Schlammproben der Deponie in Herne lässt sich in 16 (50%) Proben die Verbindung Dikaliumtrizink-hexacyanoferrat(II) · 9H₂O mit mindestens 3 Reflexen eindeutig nachweisen. In 3 Fällen (9%) sind Hinweise auf diese kristalline Phase gegeben, in den anderen Fällen fehlen diese Hinweise. Bei den Lübecker Schlämmen ist in allen 4 Proben das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O nachzuweisen. Das Spektrum der Probe aus Duisburg weist ebenfalls auf die Existenz von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O hin (Abb. 4.9). Diese Verbindung ist somit in der Mehrzahl der Proben (54%), nachzuweisen und in 4 Proben (11%) gibt es Hinweise auf ihre Existenz. Aus dem Fehlen von typischen Reflexen bei den anderen Proben ist aber nicht zwingend zu folgern, dass das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O in diesen Proben nicht existiert. Seine Konzentrationen liegen vermutlich unterhalb der Nachweisgrenze.

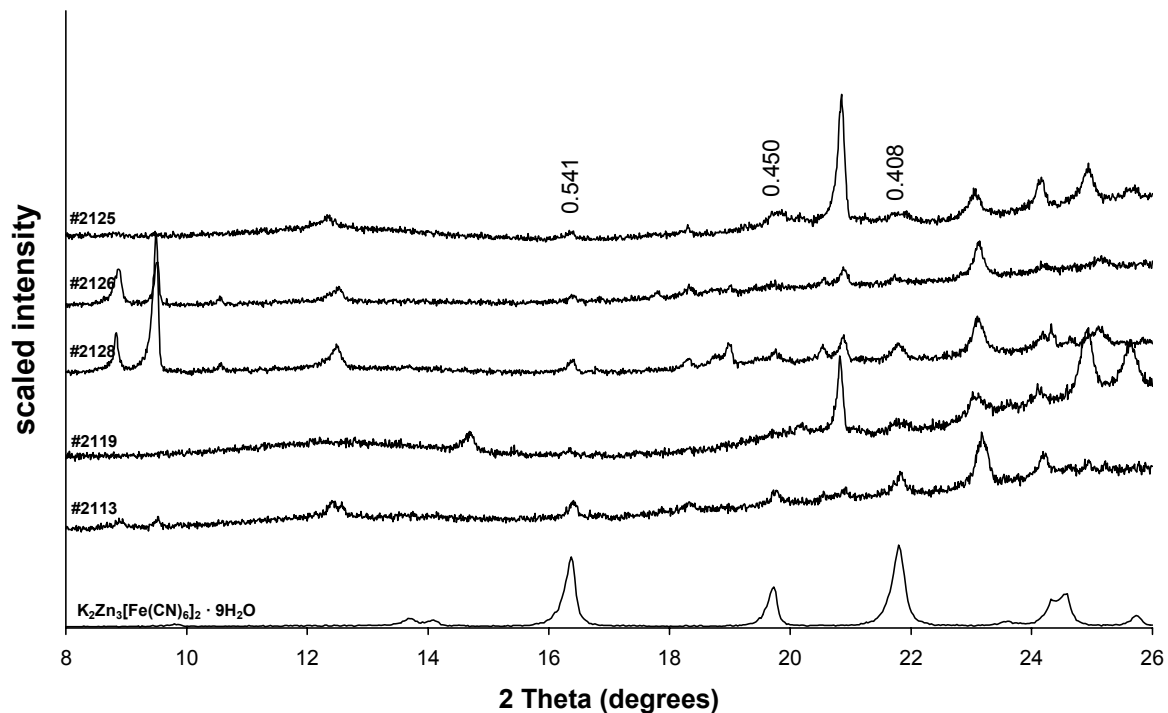


Abbildung 4.10 Pulver-Röntgendiffraktogramme von synthetisch hergestelltem $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und von fünf Gichtgasschlämmen mit unterschiedlichen Cyanidkonzentrationen der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne. #2113 = $7.400\text{ mg CN kg}^{-1}$; #2128 = $4.300\text{ mg CN kg}^{-1}$; #2126 = $2.750\text{ mg CN kg}^{-1}$; #2125 = $2.800\text{ mg CN kg}^{-1}$. Einige der stärksten Reflexe mit den dazugehörigen d-Werten in nm sind aufgeführt.

Das vorige Kapitel zeigte, dass die Cyanide sich durch eine wiederholte Extraktion mit einer starken Lauge mehr oder weniger vollständig lösen lassen. Wenn die Cyanide, die in Lösung gehen, aus dem Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ stammen, dann müsste sich diese Verbindung nach einer Laugenbehandlung aufgelöst haben, und die Indikatorreflexe müssten verschwunden sein. Um das nachzuweisen, wurden von drei Gichtgasschlammproben des „Schalker Vereins“ und zwei Schlämmen aus Lübeck Diffraktogramme von den laugenbehandelten Proben aufgenommen. Die Diffraktogramme sowohl der unbehandelten als auch der laugenbehandelten Proben sind in der Abbildung 4.11 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Spektrum der Probe #2125, das denen der anderen Proben ähnlich ist, nicht dargestellt. Bei beiden Proben aus Lübeck sind die Indikatorreflexe von $0,408\text{ nm}$, $0,450\text{ nm}$ und $0,541\text{ nm}$ nach der Laugenbehandlung verschwunden. Für $0,450\text{ nm}$ ist dies bei der Probe #2075 schwieriger zu beurteilen, da dieser Reflex nur schwach ausgebildet ist. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Proben des „Schalker Vereins“. Bei den Proben #2113 und #2128 finden sich keine Reflexe mehr bei den betreffenden d-Werten.

Aus den Ergebnissen, die mit diesen fünf Proben erzielt wurden, ist zu folgern, dass die für die Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O typischen Indikatorreflexe bei 0,408 nm, 0,450 nm und 0,541 nm sich nach einer Laugenbehandlung nicht mehr identifizieren lassen. Das ist ein weiterer Beweis für die Existenz dieser kristallinen cyanidhaltigen Verbindung in den Gichtgasschlämmen.

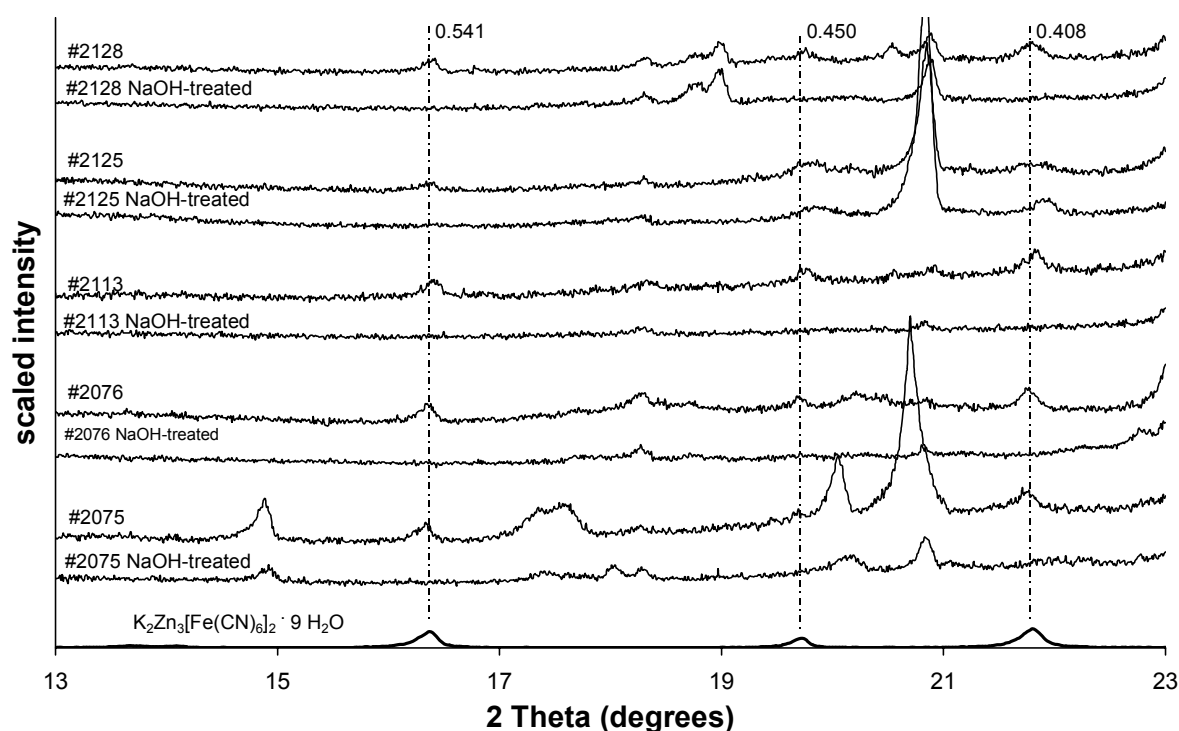


Abbildung 4.11 Pulver-Röntgendiffraktogramme von synthetisch hergestelltem $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$ und von vier Gichtgasschlämmen vor und nach einer Laugenbehandlung (1M NaOH, zweifache Extraktion) von stillgelegten Gichtgasschlamm-Deponien aus Herne (Westfalen) und Lübeck. Einige der stärksten Reflexe mit den dazugehörigen d-Werten in nm sind aufgeführt.

4.4.3. Cyanide im wässrigen Extrakt und im Porenwasser

Für die Beurteilung der Eluierbarkeit von Stoffen aus Abfallschlämmen wird ein wässriger Extrakt nach DIN 38 414 Teil 4 [DEV, 1984] empfohlen, der oft vereinfacht als (S 4)-Extrakt bezeichnet wird. Ohne dieses Verfahren an dieser Stelle näher zu bewerten, erhält man Informationen über die Wasserlöslichkeit von Stoffen in den Schlämmen. Weil die Gichtgasschlämme bei der Probenentnahme nass waren, bot sich an, zusätzlich zum wässrigen Extrakt durch Zentrifugation einen Teil des „Porenwassers“ zu gewinnen und zu analysieren.

Das Porenwasser dürfte den im Haldenkörper herrschenden Verhältnissen näher kommen als der Extrakt, denn im Gegensatz zum Extrakt ist bei der Zentrifugation das Verhältnis Feststoff zu Lösung enger, und das Schütteln wird vermieden. Das auf diese Weise gewonnene Porenwasser ähnelt vom Versuchsansatz dem in der BBODSCHV [1999] beschriebenen Bodensättigungsextrakt. Um sämtliche Parameter zu analysieren, stand im Fall der Porenwässer nicht immer genügend Lösung zur Verfügung. Daher ist die Anzahl der analysierten Proben geringer als bei dem wässrigen Extrakt. Die Resultate beider Verfahren sind in der Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5 Charakterisierung des wässrigen Extrakts nach DIN 38414 Teil 4 (S4) und des durch Zentrifugation gewonnen Porenwassers von Gichtgasschlämmen der stillgelegten Gichtgasschlamm-Deponie in Herne-Wanne.

Parameter	Einheit	S 4 ^a			Porenwasser ^b		
		Mittelwert	Min.	Max.	Mittelwert	Min.	Max.
pH		8,1	7,7	11,0	8,0	7,3	10,6
ELF	μS cm ⁻¹	520	277	1660	1.220	480	4.010
DOC ^c	mg L ⁻¹	3,8	0,80	10,5	13,6	3,8	41,5
Alkalinität	mmol _c L ⁻¹	2,69	0,79	4,48	3,21	0,64	8,38
Na ⁺	mg L ⁻¹	4,83	0,77	16,3	20,2	5,62	59,0
K ⁺	mg L ⁻¹	35,8	2,67	114	100	0,81	327
Mg ²⁺	mg L ⁻¹	11,2	10,2	37,7	46,5	0,77	244
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	53,1	6,17	275	167	20,1	663
F ⁻	mg L ⁻¹	10,4	3,35	27,8	10,9	2,6	24,1
Cl ⁻	mg L ⁻¹	1,47	0,69	3,24	7,8	2,6	16,7
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	1,95	0,10	13,3	30,7	0,41	193
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	95,5	7,39	660	396	24,5	2.340
CN ⁻	mg L ⁻¹	0,53	0,01	3,37	1,77	0,02	12,3

^a 32 Proben

^b 26 bis 28 Proben

^c ohne Cyanid-Kohlenstoff

Der wässrige Extrakt der Schlammproben ist im Mittel schwach alkalisch. Es treten pH-Werte bis 11 auf, die vermutlich durch die Anwesenheit von Calciumhydroxid hervorgerufen werden (siehe Kapitel 4.3.2).

Im Extrakt ist gelöster Kohlenstoff in anorganischer Bindungsform als Hydrogencarbonat, Carbonat (beides über die Alkalinität erfasst) und Cyanid sowie in organischer Bindungsform als DOC enthalten. Bei der Ansäuerung der Proben vor der DOC-Analyse wird der Carbonat- und Hydrogencarbonat-Kohlenstoff ausgetrieben. Nicht ausgetrieben wird der Cyanid-Kohlenstoff.

Bei dem üblichen Verfahren zur DOC-Bestimmung, der thermischen Oxidation von DOC zum Kohlendioxid, wird der Cyanid-Kohlenstoff dann mit erfasst. In cyanidhaltigen Lösungen muss der Cyanid-Kohlenstoff gesondert bestimmt und vom DOC abgezogen werden, weil sonst die DOC-Konzentrationen überschätzt werden. Im Mittel umfasst der Cyanid-Kohlenstoff im wässrigen Extrakt 7,3% vom gesamt gelösten DOC- und Cyanid-Kohlenstoff mit einer Spannweite von 0,1% bis 37,1%. Nitrat-Stickstoff wurde ionenchromatographisch bestimmt. Der Cyanid-Stickstoff wird hierbei nicht erfasst, so dass beim Nitrat keine Korrektur notwendig ist. Bei dem Porenwasser umfasst der Cyanid-Kohlenstoff 8,5% vom gesamt gelösten DOC- und Cyanid-Kohlenstoff mit einer Spannweite von 0,1% bis 51,5% und liegt in ähnlicher Größenordnung wie bei dem wässrigen Extrakt vor.

Von der Ladungsseite her betrachtet, sind die wässrigen Extrakte der Gichtgasschlämme durch die Anionen Hydrogencarbonat/Carbonat ausgedrückt durch die Alkalinität ($2,69 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) und Sulfat ($1,99 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) geprägt. Fluorid ($0,55 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) ist im Gegensatz zu natürlichen Wässern wesentlich wichtiger als Chlorid ($0,04 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) und Nitrat ($0,03 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$). Bei den Kationen dominiert das aus der Kalkauflösung stammende Calcium ($2,65 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) gefolgt von Magnesium ($0,92 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) und Kalium ($0,92 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$). Natrium ($0,21 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) ist von untergeordneter Bedeutung.

Ein ähnliches Bild in der chemischen Zusammensetzung auf qualitativer Ebene ergibt sich für das Porenwasser (Tab. 4.5). Die Reihenfolge auf Ladungsbasis der oben genannten Anionen und Kationen ist mit Ausnahme der Alkalinität und Fluorid dieselbe: Bei den Anionen dominiert Sulfat ($8,25 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) gefolgt von der Alkalinität ($3,21 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$). Die Fluorid-Konzentrationen sind im Vergleich zum wässrigen Extrakt nahezu unverändert ($0,57 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$), dann folgen Nitrat ($0,50 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) und Chlorid ($0,22 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$). Bei den Kationen ist die Reihenfolge Calcium ($8,33 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) gefolgt von Magnesium ($3,83 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$), Kalium ($2,56 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$) und Natrium ($0,88 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$).

Im Vergleich zum wässrigen Extrakt sind mit Ausnahme von Fluorid die anderen Ionen im Porenwasser angereichert. Im wesentlichen beruhen die geringeren Konzentrationen im wässrigen Extrakt auf einen Verdünnungseffekt (1:10 Verhältnis Einwaage zu Wasser), analog zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit als Summenparameter.

Berechnet man einen Anreicherungsquotienten auf molarer Basis als Quotient der Stoffkonzentrationen im Porenwasser und im wässrigen Extrakt, so erhält man folgende Quotienten (jeweils Median):

- Fluorid mit 1,12,
- Kalium mit 2,23, Eisencyan(II)komplex mit 2,49 und Calcium mit 2,59,
- Magnesium mit 3,28, Natrium mit 3,56 und Sulfat mit 3,78,
- Chlorid mit 5,21 und
- Nitrat mit 11,2.

Es lassen sich fünf Gruppen bilden. Die Fluorid-Konzentrationen sind nahezu unverändert und die Nitrat-Konzentrationen steigen im Vergleich zum wässrigen Extrakt um das 11fache im Porenwasser an. Zwischen diesen beiden Werten liegen die anderen Quotienten. Ein zunehmender Wert zeigt höhere Gehalte des Porenwassers gegenüber dem wässrigen Extrakt an. Je niedriger der Quotient ist, desto schwerer löslich ist die Verbindung. Sie wird in diesem Fall durch das Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Verbindung bestimmt. Im Gleichgewicht ist das Löslichkeitsprodukt identisch mit dem Ionenaktivitätsprodukt. Der ungefähr bei 1 liegende Quotient von Fluorid deutet darauf hin, dass eine schwerlösliche fluoridhaltige Festphase im Schlamm existiert. Hierbei könnte es sich um das *Fluorit* (CaF_2) handeln. Es wurde in einigen Proben nachgewiesen (Kapitel 4.3.3). Für Fluorit errechnet sich das Ionenaktivitätsprodukt IAP nach Gleichung 4.8:

$$\text{IAP}_{\text{Fluorit}} = (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{F}^-)^2 \quad (4.8)$$

Die Aktivitäten wurden geschätzt, indem die Konzentration des betreffenden Ions mit einem Aktivitätskoeffizient multipliziert wurde. Der Koeffizient ist tabelliert und von der Ionenstärke μ abhängig [LINDSAY, 1979]. Die Ionenstärke μ (mol L^{-1}) wurde aus der Gleichung 4.9 mit der elektrischen Leitfähigkeit, ELF, (mS cm^{-1}) berechnet [LINDSAY, 1979]:

$$\mu = 0,0013 \cdot \text{ELF} \quad (4.9)$$

Das Löslichkeitsprodukt von *Fluorit* beträgt $K_{\text{sp}} = 3,9 \cdot 10^{-11}$ [LINDSAY, 1979]. Ein Sättigungsindex Ω wird errechnet, indem der Quotient aus dem Ionenaktivitätsprodukt und Löslichkeitsprodukt gebildet wird [SPOSITO, 1989]. Für *Fluorit* liegt der Logarithmus des Sättigungsindex, $\log \Omega$, in folgenden Bereichen:

- $\log \Omega$: Von -1,7 bis 1,0, im Mittel bei 0,3 für den wässrigen Extrakt.
- $\log \Omega$: Von -0,2 bis 1,4, im Mittel bei 0,8 für das Porenwasser.

Bei einem negativen Wert ist die Lösung untersättigt, bei einem Wert von 0 ist das Löslichkeitsprodukt identisch mit dem Ionenaktivitätsprodukt und bei einem positiven Wert ist die Lösung übersättigt. Mit Ausnahme von einer Probe herrschen Sättigungsbedingungen im wässrigen Extrakt und im Porenwasser. Der Sättigungsindex weicht nicht stark von 1 ab. Unter Berücksichtigung, dass die Ionenaktivitäten hier nur geschätzt wurden und dass Gleichgewichtsbedingungen nicht herrschen müssen, deutet der Quotient darauf hin, dass die Fluoridkonzentrationen (mit) durch die Festphase *Fluorit* beeinflusst werden.

Für das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ergibt sich das Ionenaktivitätsprodukt aus Gleichung 4.10.

$$\text{IAP} = (\text{K}^+)^2 \cdot (\text{Zn}^{2+})^3 \cdot (\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})^2 \quad (4.10)$$

Als Sättigungsindex ergibt sich bei einem Löslichkeitsprodukt von $K_{\text{sp}} = 5,5 \cdot 10^{-39}$ [BELLOMO, 1970] folgende Werte:

- $\log \Omega$: Von -0,3 bis 5,0; im Mittel bei 4,4 für den wässrigen Extrakt.
- $\log \Omega$: Von 0,2 bis 7,5; im Mittel bei 6 für das Porenwasser.

Wie bei dem *Fluorit* sind die Lösungen in der Regel übersättigt. Der Sättigungsindex ist aber wesentlich größer und damit sind die Lösungen stärker übersättigt.

Ganz im Gegensatz zum Fluorid und zum Cyanid reichert sich das Nitrat im Porenwasser stark an, weil das Nitrat keine schwerlöslichen Salze oder Verbindungen im Schlamm bildet. Es stellt sich die Frage, wovon die Cyanid-Konzentrationen im wässrigen Extrakt und im Porenwasser noch beeinflusst werden. Als Steuergrößen können der Cyanid-Gesamtgehalt und die Substratreaktion in Frage kommen. Prinzipiell ist zu erwarten, dass mit steigendem Cyanid-Gesamtgehalt die Lösungskonzentrationen steigen. Zum Gesamtgehalt besteht aber weder bei dem wässrigen Extrakt noch bei dem Porenwasser eine signifikante positive Beziehung wie die Abbildung 4.12, rechts, zeigt. Der Korrelationskoeffizient beträgt $r_s = -0,131$ für den wässrigen Extrakt und $r_s = -0,258$ für das Porenwasser. Hieraus ist zu folgern, dass der Gesamtgehalt die Lösungskonzentrationen von Cyanid im Gichtgasschlamm nicht beeinflusst.

Anders verhält es sich bei dem *pH*-Wert. Mit steigendem *pH*-Wert steigen die Lösungskonzentrationen von Cyanid. Das ist bei dem wässrigen Extrakt und bei dem Porenwasser zu beobachten (Abb. 4.12, links). Diese Beziehungen sind signifikant und bei dem Porenwasser mit $r_s = 0,854^{***}$ enger als bei dem wässrigen Extrakt mit $r_s = 0,634^{***}$.

Auffallend ist, dass bei einem *pH*-Wert > 9 die Cyanid-Konzentrationen nicht mehr ansteigen. Berechnet man den Korrelationskoeffizienten ohne die Proben mit einem *pH*-Wert > 9 , so ist $r_s = 0,896^{***}$ im Porenwasser und $r_s = 0,586^{***}$ im wässrigen Extrakt. Diese Proben zeichnen sich weder durch eine Zugehörigkeit zu einem bestimmten Schlammteich aus, noch haben sie, außer dem *pH*-Wert, eine von den anderen Proben abweichende chemische Zusammensetzung.

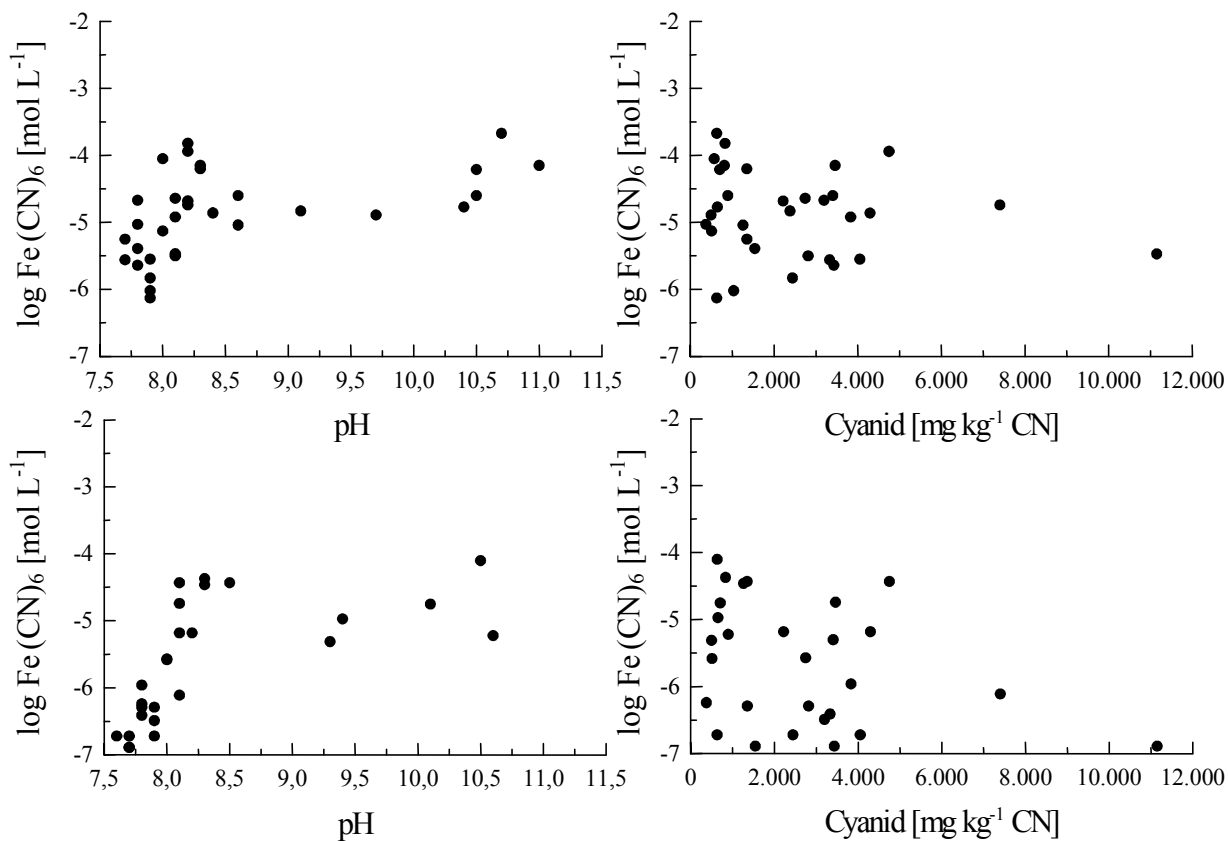


Abbildung 4.12 Beziehung vom pH -Wert (links) und Gesamtcyanid (rechts) zu den Cyanid-Konzentrationen im wässrigen Extrakt (oben) und im Porenwasser (unten) von Gichtgasschlämmen der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne.

Bezogen auf den Gesamtcyanidgehalt sind im wässrigen Extrakt zwischen 0,01% und 5,4% der Cyanide gelöst. Der Mittelwert beträgt 0,55% und der Median 0,11%. Die im Gichtgasschlamm enthaltenen Cyanide sind demzufolge durch eine sehr geringe Wasserlöslichkeit gekennzeichnet.

4.4.4. Einfluss vom pH -Wert auf die Löslichkeit von Cyaniden

In den beiden vorangehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeit der im Gichtgasschlamm gebundenen Cyanide vom pH -Wert beeinflusst wird. Mit einem stark alkalischen Extraktionsmittel lassen sich die Cyanide lösen und mit steigendem pH -Wert nehmen die Cyanid-Konzentrationen im wässrigen Extrakt und im Porenwasser zu. Demzufolge ist der pH -Wert eine für die Cyanidlöslichkeit wichtige Steuergröße.

Um diesen Einfluss genauer zu erfassen, wurden in pH_{stat} -Versuchen Schlammproben und Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei gestufter Säure- oder Laugenzugabe untersucht.

Der Einfluss vom pH -Wert auf die Löslichkeit der im Gichtgasschlamm gebundenen Cyanide und auf die Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ist in der Abbildung 4.13 dargestellt. Im pH -Bereich von etwa 2 hat das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ eine Löslichkeit, die um $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6$ liegt. Bis zu einem pH -Wert von 8 sinkt die Löslichkeit leicht. Danach steigt die Löslichkeit langsam an. Bei einem pH -Wert um 10 ist sie größer als bei einem pH -Wert von ungefähr 2. Ein sprunghafter Anstieg ist bei pH -Wert 12 gegeben, und eine vollständige Lösung findet im extrem alkalischen Bereich (pH -Wert 14) statt.

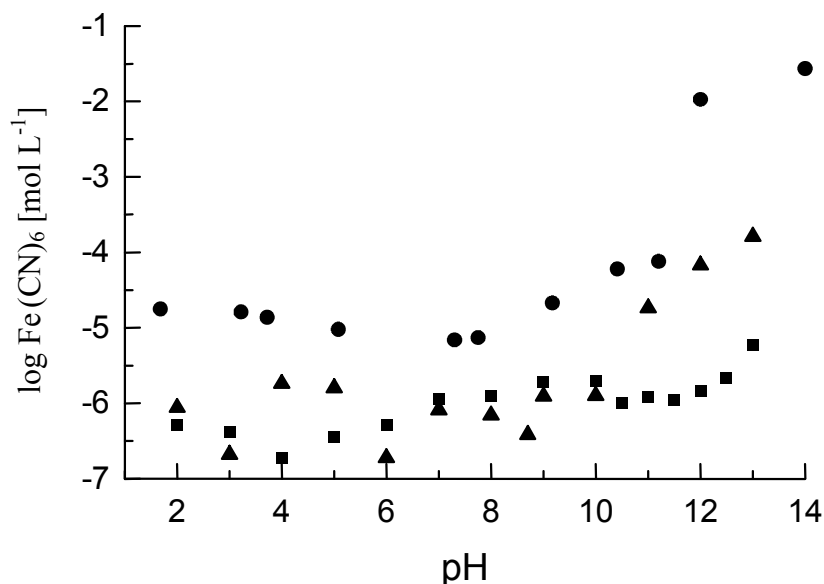
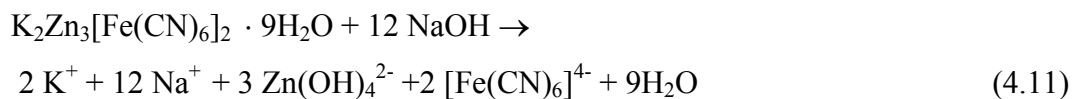


Abbildung 4.13 Einfluß vom pH -Wert auf die Cyanid-Konzentration in 0,01 M CaCl_2 -Extrakten von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und von cyanidbelasteten Gichtgasschlämmen der Gicht-gasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne. (● $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; ■ #2112; ▲ #2125).

Die pH -abhängige Löslichkeit von Zinkcyanidverbindungen ist bekannt. Im stark alkalischen Bereich lösen sich die Verbindungen unter Bildung von Zinkhydroxokomplexen auf [BELLOMO, 1970]. Für das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kann folgende Reaktion formuliert werden (Reaktion 4.11).



Im extrem alkalischen Milieu ist Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O gut löslich. Deshalb ist ein alkalisches Extraktionsmittel geeignet, diese Verbindung im Gichtgasschlamm zu lösen und den Cyanid-Gehalt zu bestimmen.

Für die zwei untersuchten Gichtgasschlämme zeigt sich ein ähnliches pH-abhängiges Löslichkeitsverhalten (Abb. 4.13) wie für die Reinsubstanz. Zwischen pH-Wert 2 bis 10 für die Probe #2125 und 2 bis 12 für die Probe #2112 ist die Löslichkeit minimal. Danach steigt sie an. Deutlich erhöhte Cyanid-Konzentrationen finden sich erst bei pH-Werten von 11 für die Probe #2125 und 13 für die Probe #2112. Verglichen mit der Reinsubstanz ist die Löslichkeit aber geringer. Die Cyanide sind unter sehr sauren Bedingungen im Gichtgasschlamm weitgehend unlöslich. Im sauren Bereich werden dagegen Zinkverbindungen gelöst. Vermutlich handelt es sich hierbei um wenig kristalline Zink-Oxide, die im sauren Milieu relativ gut löslich sind. Die Zink-Konzentration in den Extrakten steigen ab einem pH-Wert < 6 sprunghaft an:

- Für die Probe #2125 beträgt die Zink-Konzentration 2,79 mg L⁻¹ Zn²⁺ bei einem pH-Wert von 6,0 und 364 mg L⁻¹ Zn²⁺ bei einem pH-Wert von 2,0; bei pH-Wert >7,0 liegen die Konzentrationen < 0,08 mg L⁻¹ Zn²⁺.
- Für die Probe #2112 beträgt die Zink-Konzentration 0,24 mg L⁻¹ Zn²⁺ bei einem pH-Wert von 6,0 und 74,6 mg L⁻¹ Zn²⁺ bei einem pH-Wert von 2,0; bei pH-Wert >7,0 liegen die Konzentrationen < 0,01 mg L⁻¹ Zn²⁺.

Die Kalium-Konzentrationen sind weniger vom pH-abhängig und über den ganzen Bereich hoch: Sie reichen von 20,8 bis 35,0 mg L⁻¹ K⁺ für #2112 und von 6,7 bis 20,6 mg L⁻¹ K⁺ für #2125. Besonders die Zink-Konzentrationen (Exponent in der Gleichung 4.10) führen dazu, dass das Löslichkeitsprodukt von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O bei einer pH-Abnahme stets überschritten wird und diese Verbindung ausfällt.

4.4.5. Sorption von Eisencyankomplexen an Goethit und Gichtgasschlämmen

Wie andere Anionen sind Eisencyankomplexe zur Sorption an mineralischen Oberflächen fähig. Hierbei beschreibt der Begriff Sorption zweidimensionale Prozesse wie Adsorption und dreidimensionale wie Ausfällung und Diffusion in das Innere des Sorbenten. Sorptionsprozesse beeinflussen die Mobilität von Eisencyankomplexen in Böden und Grundwässern.

In hiesigen Böden ist der Goethit (α -FeOOH) der wichtigste Sorbent für Anionen. Daher wurde er in dieser Untersuchung als Modellsorbent zum Sorptionsverhalten der beiden Eisencyankomplexe benutzt (Abb. 4.14). Die Sorption beider Komplexe zeigt eine deutliche pH-Abhängigkeit: Mit sinkendem pH-Wert steigt das Ausmaß der Sorption, da im sauren Bereich randständige Hydroxidgruppen des Goethits protoniert ($\text{Fe-OH} + \text{H}^+ = \text{FeOH}_2^+$) werden. Die positive Ladung der Goethitoberfläche nimmt also zu. Der Eisencyan(II)komplex wird im Neutralen in höherem Maße sorbiert als der Eisencyan(III)komplex, denn die Isothermen sind zusammengestaucht. Wichtig ist, dass nur der Eisencyan(II)komplex oberhalb des Ladungsnulldpunktes des Goethits sorbiert wird.

Oberhalb des Ladungsnulldpunktes trägt der Goethit keine positive Ladung und Anionen dürfen eigentlich nicht gebunden werden. Nur Anionen, die besonders stark durch echte chemische Oberflächenbindung gebunden werden, sorbieren oberhalb des Ladungsnulldpunktes.

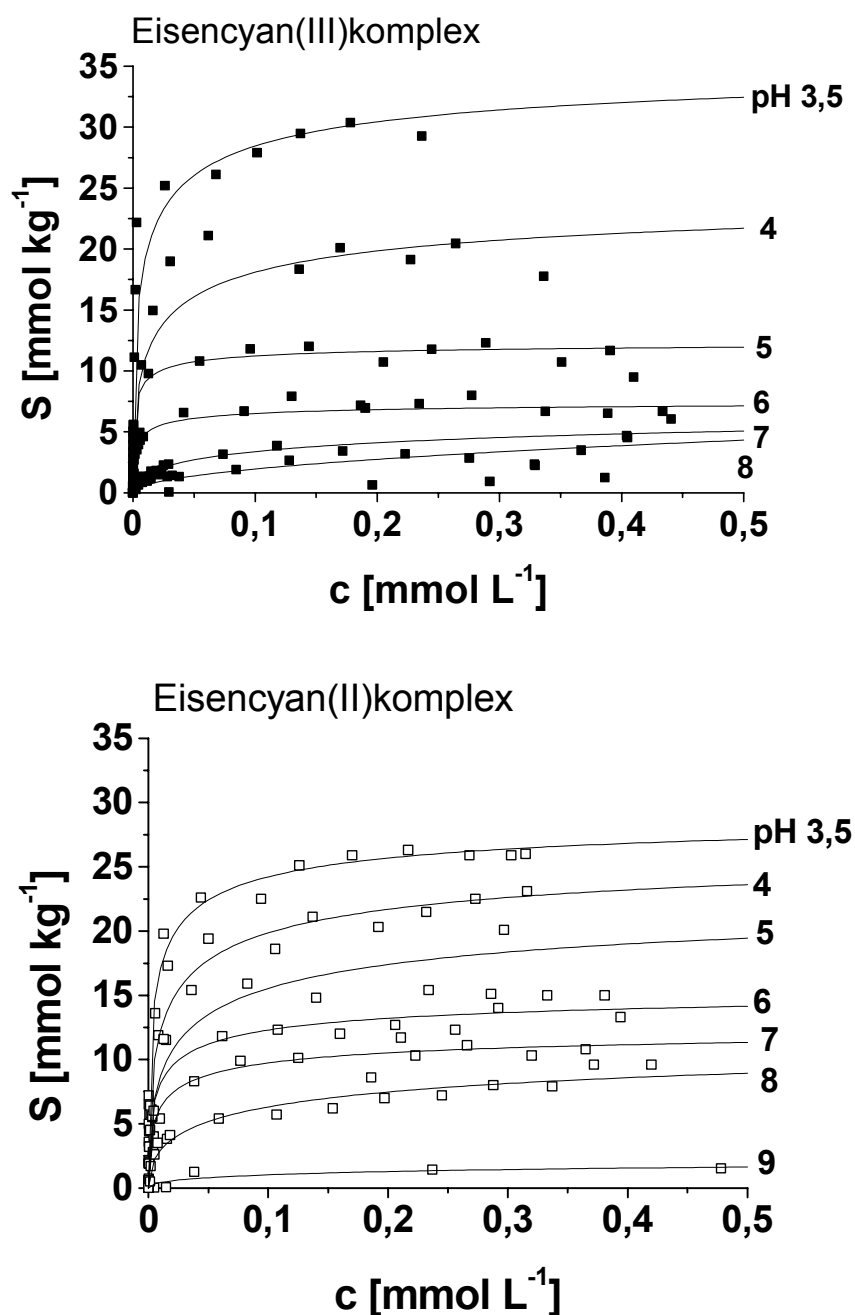


Abbildung 4.14 Sorption von Eiscyanankomplexen an Goethit in Abhängigkeit des pH-Wertes (S = Sorptionsmaximum; c = Gleichgewichtskonzentration).

Der Eiscyan(III)komplex wird sowohl qualitativ wie auch quantitativ in ähnlicher Weise wie Sulfat an Goethit gebunden. Das Sulfat ist allerdings nur ein schwacher Konkurrent für den Eiscyan(II)komplex [RENNERT, MANSFELDT, 2002a]. Phosphat wird in höherem Maße als beide an Goethit gebunden [RENNERT, MANSFELDT, 2002a; BARROW, 1999].

Diese und andere, hier nicht dargestellte Ergebnisse von Versuchen in Abhängigkeit der Zeit und der Ionenstärke sowie zur Reversibilität der Sorption [RENNERT, MANSFELDT, 2001a], geben deutliche Hinweise auf unterschiedliche Bindungsmechanismen der beiden Eisencyan-komplexe an Goethit. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann davon ausgegangen werden, dass der Eisencyan(III)komplex aufgrund elektrostatischer Kräfte und daher mäßig schwach wie Sulfat gebunden wird. Für den Eisencyan(II)komplex kann dagegen eine echte chemische Oberflächenbindung angenommen werden.

Die beiden Eisencyan-komplexe werden auch von deponierten Gichtgasschlämmen in hohem Maße gebunden, die neutral bis schwach alkalisch sind und ihrerseits schon Eisencyan-komplexe enthalten [RENNERT, MANSFELDT, 2002c]. Dies ist auf Grund der oben beschriebenen *pH*-Abhängigkeit der Anionensorption ein bemerkenswertes Ergebnis, denn eigentlich sollte die Sorption unter den gegebenen *pH*-Bedingungen der eisenoxidhaltigen Gichtgasschlämme gering sein. Lediglich zwei der 22 untersuchten Gichtgasschlämme setzten in Sorptionsexperimenten Eisencyan-komplexe frei. Nur geringe Mengen der sorbierten Eisencyan-komplexe konnten in Desorptionsexperimenten wieder frei gesetzt werden (nicht gezeigt), so dass die Bindungen von in Gichtgasschlämmen sorbierten Eisencyan-komplexen als stark einzuschätzen sind. Wie aus der Abbildung 4.15 hervorgeht, ergab sich ein signifikanter Zusammenhang zwischen den sorbierten Mengen an Eisencyan-komplexen pro Oberfläche und den Gehalten an koksbürtigem Kohlenstoff der Gichtgasschlämme (Eisencyan(II)komplex $r = 0.86^{**}$; $n = 22$; Eisencyan(III)komplex $r = 0.78^{**}$; $n = 22$). Dieser Kohlenstoff scheint der mit Abstand wichtigste Sorbent für Eisencyan-komplexe in Gichtgasschlämmen zu sein. Es ist bekannt, dass Aktivkohle diese Anionen binden kann [SAITO, 1984]. Ob feinste Kohlepartikel mit aktivkohleartigem Charakter (im oberen Teil des Hochofens kann sich elementarer Kohlenstoff bilden) im Gichtgasschlamm vorkommen, kann nur angenommen werden. Koks, der in großen Mengen im Hochofen eingesetzt wird, sorbiert diese Anionen jedoch nur in unbedeutenden Mengen (eigene Daten, hier nicht dargestellt).

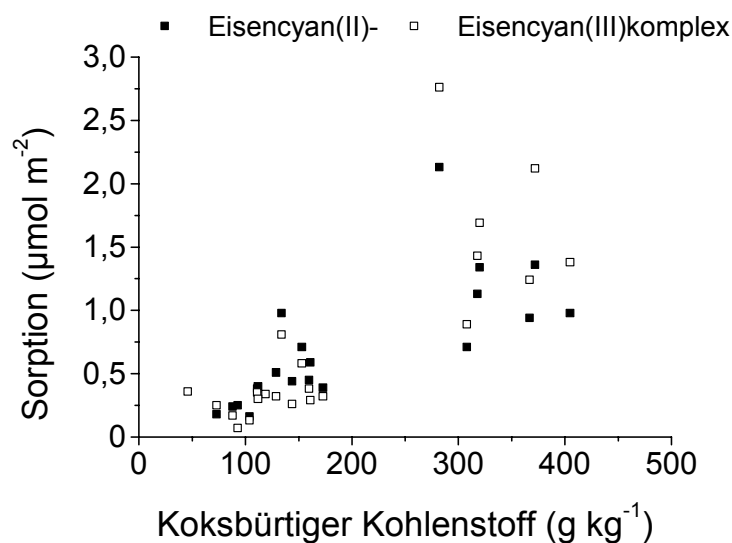


Abbildung 4.15 Sorption von Eisencyankomplexen an Gichtgasschlämmen der Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne in Abhängigkeit der Konzentration an koksbürtigem Kohlenstoff.

4.5. Cyanide im Gichtgasschlamm des unteren Haldenkörpers

Auf der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker-Verein“ wurden anhand von Schlauchkernbohrungen stratigraphische Aufnahmen von den Schlämmen durchgeführt (Abb. 4.1). Um abzuschätzen, welche Gefahren für das Grundwasser ausgehen, wurden die darunter befindlichen Schichten ebenfalls erbohrt und untersucht. Die Proben der Bohrung XI und XIII wurden auf Gesamtcyanid sowie pH-Wert (H_2O und CaCl_2) untersucht. Außerdem wurden in S4-Extrakten Gesamtcyanide bestimmt, die hier als lösliche Cyanide bezeichnet werden.

Cyanidgehalte der Festphasen

Die Festphase der Gichtgasschlämme im Profil XI weist im gesamten Bereich eine sehr hohe Belastung mit Cyaniden auf (Tab. 4.6). Im Mittel liegt der Gesamtcyanidgehalt dieser Gichtgasschlämme bei $6.400 \text{ mg CN kg}^{-1}$. Dabei ist keine Tendenz der Zu- oder Abnahme des Cyanidgehaltes innerhalb der Gichtgasschlämme mit zunehmender Tiefe festzustellen (nicht gezeigt). Beim Übergang zur anstehenden Tonschicht und zum fluviatilen Sand zeigt sich eine starke Abnahme der Gesamtcyanidkonzentration. Jedoch ist die Belastung in diesen Schichten noch groß ($> 105 \text{ mg CN kg}^{-1}$).

Tabelle 4.6 Cyanidkonzentration der Festphase und im wässrigen Extrakt von Gichtgasschlämmen der Deponie „Schalker Verein“ und darunter liegender Schichten.

Bohrung	Tiefe [m]	Substrat	Cyanidgehalt [mg CN kg ⁻¹]	[mg CN L ⁻¹]
XI	4,20 - 10,60	Gichtgasschlamm	6.400 (1.860 - 12.300)	9,3 (1,74 - 31,5)
	10,60 - 12,00	Tone, fluviatile Sande	290 (105 - 530)	19,0 (7,32 - 34,9)
XIII	2,60 - 10,00	Gichtgasschlamm	570 (78 - 1.470)	15,3 (3,14 - 51,6)
	10,00 - 12,60	Tone, fluviatile Sande	800 (59 - 2.360)	17,4 (2,56 - 46,1)
	12,60 - 21,80	fluviatile Sande, Mergel	7,4 (4,0 - 16,4)	0,11 (0,02 - 0,305)

Im Profil XIII sind die Cyanidbelastungen der Festphasen ebenfalls in weiten Bereichen als sehr hoch zu bewerten, wenn auch geringere Gesamtcyanidkonzentrationen vorgefunden wurden als im Profil XI (Tab. 4.6). Die Gichtgasschlämme weisen im Mittel einen Konzentration von 570 mg CN kg⁻¹ auf. Auch in dieser Bohrung ist innerhalb der Gichtgasschlämme keine Tendenz der Zu- oder Abnahme der Cyanidkonzentrationen mit zunehmender Tiefe festzustellen (nicht gezeigt). Die höchsten Belastungen mit Cyaniden sind im Profil XIII im Bereich der die Schlämme unterlagernden Ton- und Sandschicht zu finden. Erst ab 12,60 m ist eine starke Abnahme der Cyanid-Belastung zu verzeichnen, wenngleich bis in den Emschermergel Cyanide nachzuweisen sind (4 mg CN kg⁻¹).

Die in beiden Bohrungen vorgefundene Tonschicht kann aufgrund ihrer Lagerung eine dichtende Funktion einnehmen. Obwohl solche Tonlagen im Bereich der Emscher natürlicherweise anzufinden sind, ist anzunehmen, dass diese Schicht anthropogenen Ursprungs ist und ursprünglich als Basisabdichtung der Teiche angelegt wurde. Dafür spricht vor allem, dass sich unterhalb dieser Schicht eine 50 cm mächtige, unsortierte Schicht aus Sand, Ton und Gichtgasschlamm-linsen befindet. Auch wenn die Tonschicht zur Abdichtung der Teiche angelegt wurde, so reicht sie aufgrund ihrer geringen Mächtigkeit nicht als Basisabdichtung der Deponie aus.

Unterhalb des Deponiekörpers wurde eindeutig eine Belastung mit Cyaniden festgestellt. Hier bieten sich drei Möglichkeiten, dies zu begründen:

- 1) Die Belastung der unmittelbar den Gichtgasschlammern unterlagernden Schicht ist auf mechanische Verwirbelungen bei der Erstbeschickung der Teiche zurückzuführen.
- 2) Da eine Verlagerung von Cyaniden aus der Halde entlang eines Sickerwasserstroms unwahrscheinlich ist, könnte die Belastung der tieferliegenden Schichten aus einem Kontakt des Haldenfußes mit dem schwankendem Grundwasser resultieren.
- 3) Die Cyanidbelastungen unterhalb der Gichtgasschlämme und des Grundwassers gehen nicht von der Gichtgasschlamm-Deponie aus.

Lösliche Cyanide

Die Untersuchungen an Porenwässern und S4-Extrakten von oberflächennahen Gichtgasschlammproben zeigten, dass die Cyanide in diesem Bereich der Halde nur im geringen Maße wasserlöslich sind (Kap. 4.4.3). Im Mittel wurden in S4-Extrakten $0,53 \text{ mg CN L}^{-1}$ und in Porenwässern $1,77 \text{ mg CN L}^{-1}$ gemessen (Tab. 4.5). Bezogen auf den Cyanidgesamtgehalt wurden im Mittel 0,55% Cyanide im wässrigen Extrakt gelöst.

Ein anderes Bild zeigt sich bei den Untersuchungen an den S4-Extrakten der tiefer lagernden Gichtgasschlämme (Tab. 4.6). Im Mittel wurden hier in den Gichtgasschlammern $12,3 \text{ mg CN L}^{-1}$ im S4-Extrakt gefunden. Gemessen am Gesamtcyanidgehalt entspricht dies einem Anteil von 17% Cyanid, der im wässrigen Extrakt gelöst wird, allerdings mit einer Spannweite von 0,3 bis 53%. Auch in den unmittelbar den Schlammern unterliegenden Ton- und Sandschichten zeichnen sich die Cyanide durch eine relativ hohe Wasserlöslichkeit aus: Dort wurden bis zu $51,6 \text{ mg CN L}^{-1}$ gefunden (Bohrung XIII).

Wie bei den oberflächennahen Gichtgasschlämmen wurde für die tiefer lagernden Gichtgasschlämme mit statistischen Verrechnungen überprüft, ob der Cyanidgesamtgehalt und der pH -Wert Steuerungsgrößen für den Gehalt an wasserlöslichen Cyaniden sind. Dabei kann festgestellt werden, dass auch hier der Cyanidgesamtgehalt keinen Einfluss auf die Cyanidkonzentration im S4-Extrakt hat. Der Korrelationskoeffizient liegt bei $r = 0,144$. Es ist also auszuschließen, dass ein hoher Cyanidgesamtgehalt in der Festphase von Gichtgasschlämmen auch einen höheren Anteil an wasserlöslichen Cyaniden bedingt.

Für die oberflächenahen Gichtgasschlämme konnte festgehalten werden, dass der pH -Wert eine Steuerungsgröße für den Anteil an wasserlöslichen Cyaniden darstellt. Der Korrelationskoeffizient lag bei $r = 0,634^{***}$. Dies gilt auch für die tiefer lagernden Gichtgasschlämme. Hier liegt der Korrelationskoeffizient bei $r = 0,507^{***}$. Es ist festzustellen, dass sowohl bei jüngeren Gichtgasschlämmen (oberflächennahe) als auch bei älteren Gichtgasschlämmen (tieflagernde) die Lösungskonzentrationen von Cyanid mit zunehmenden pH -Wert steigt.

Es stellt sich die Frage, wieso die Cyanide der tiefer gelegenen Gichtgasschlämme eine höhere Wasserlöslichkeit aufweisen als die der oberflächennahen Gichtgasschlämme. Der Grund dafür konnte im Rahmen dieses Projektes nicht schlüssig geklärt werden. Möglich wären folgende Theorien:

- 1) In den tief lagernden Gichtgasschlämmen herrscht eine höhere Feuchtigkeit als in den oberflächennah anstehenden. Dadurch sind in den tieferen Bereichen bei der Probennahme schon größerer Mengen Cyanide im Wasser gelöst oder kurz davor in die Bodenlösung überzugehen als in oberflächennahen Bereichen. Bei der Herstellung von S4-Extrakten wäre es möglich, dass während der Zeit des Extraktionsvorganges mehr Cyanide in die Suspensionslösung gehen als bei den oberflächennahen, da schon im Gelände ein längerer Wasserkontakt vorhanden ist.
- 2) Die Unterschiede in der Wasserlöslichkeit der Cyanide verschiedener Tiefen liegt am Alter der Gichtgasschlämme. Das würde bedeuten, dass der Anteil wasserlöslicher Cyanide im Gichtgasschlamm mit zunehmendem Alter steigt. Weiterhin setzt dies voraus, dass sich Gichtgasschlämme bei der Alterung chemisch verändern.

Beide Möglichkeiten sind als Denkansätze zu verstehen. Sowohl bei Punkt 1. als auch bei Punkt 2. steht der Faktor Zeit (Wasserkontakt und Alterung) im Vordergrund. Um hier endgültige Klärung zu schaffen, besteht weiterer Forschungsbedarf.

4.6. Zusammenfassende Betrachtung

4.6.1. Allgemeines

Die Bestimmung des Gesamtcyanids nach der DIN-Methode 38 405 [DEV, 1988] liefert im Gichtgasschlamm Minderbefunde, weil während des sauren Aufschlusses aus dem Gichtgasschlamm ständig Zink-Ionen freigesetzt werden, die zur Fällung von Eisencyankomplexen führen. Im Aufschlussgefäß stellt sich kein chemisches Gleichgewicht ein, da ein Teil der Eisencyankomplexe während der Destillation laufend zerstört und als Blausäure abgeführt wird. Verlängert man daher die Aufschlusszeit nach E DIN ISO 11262 [1994] auf 2 Stunden, erhöht sich die Cyanid-Ausbeute. So stiegen in vier Proben die Cyanid-Konzentrationen zwischen 32 und 52%, wenn man die Destillationszeit um eine Stunde erhöhte [MANSFELDT, BIERNATH, 2001]. Eine längere Destillation bis 2,5 Stunden führte zu keinen höheren Ausbeuten: Der Aufschluss war demzufolge nach 2 Stunden vollständig.

Die ordnungspolitische Beurteilung einer Cyanid-Belastung in Böden und Altlasten richtet sich beim Wirkungspfad Boden → Mensch nach ihren Gesamtgehalten [BBODSCHV, 1999]. Diese müssen quantitativ und matrixunabhängig bestimmt werden. Im Fall der Gichtgasschlämme trifft das für das früher eingesetzte DIN-Verfahren [DIN 38405, DEV 1988] nicht zu, und es dürfen regelmäßig Minderbefunde erwartet werden. Dadurch wird eine korrekte Gefährdungsbeurteilung in Frage gestellt. Mit dem Verfahren E DIN ISO 11262 [1994] ist dagegen der Cyanidgehalt quantitativ zu bestimmen. Alternativ zu diesem Verfahren, das auf einer Einwaage eines Feststoffs beruht, kann eine alkalische Extraktion durchgeführt werden. Der Extrakt kann anschließend nach DIN 38405 [DEV, 1988] aufgeschlossen werden. Diese Vorgehensweise ist zwar zeit- und arbeitsintensiver als die nach E DIN ISO 11262 [1994], hält sich aber in vertretbaren Grenzen, zumal auf eine dreimalige Extraktion verzichtet werden kann. Denn mit einer zweimaligen Extraktion lassen sich im Mittel 99% der Cyanide lösen [MANSFELDT, BIERNATH, 2001].

In den hier untersuchten Gichtgasschlämmen, die drei verschiedenen Hochofenstandorten und unterschiedlichen Produktionszeiten entstammen, treten regelmäßig und in hohen Konzentrationen Cyanide auf. Verallgemeinernd ist zu folgern, dass Gichtgasschlämme stets Cyanide enthalten und somit immer ein belastetes Substrat sind.

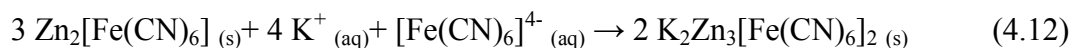
Über die Höhe der Cyanid-Belastung sind Vergleiche mit Ausnahme der Arbeit von STEUER [1986] nicht möglich, da keine veröffentlichten Daten existieren. STEUER [1986] gibt mittlere Konzentrationen von 40 mg CN kg^{-1} in einer Deponie in Dortmund an. Selbst unter Berücksichtigung der Minderbefunde, die das DIN-Verfahren 38405 [DEV, 1988] liefert und nach der die Cyanide in seiner Arbeit bestimmt wurden, sind die Werte, die weit unterhalb der in dieser Arbeit analysierten Konzentrationen rangieren. Hier besteht eindeutig weiterer Untersuchungsbedarf an Schlämmen verschiedener Herkunft, um die Spannweite der Cyanidkonzentrationen zu erkennen. Charakteristisch für Schlämme desselben Hochofens ist die sehr große Spannweite in den Cyanid-Konzentrationen. Es ist unmöglich, die Cyanid-Konzentrationen auch nur annähernd aus Labor- oder Felddaten zu schätzen, denn es bestehen keine signifikanten Beziehungen zu anderen Elementen und keine zur Farbe des Gichtgasschlammes. Die Verteilung im Schlamm dürfte im wesentlichen von den Entstehungsbedingungen im Hochofen abhängen, die wiederum stark schwankend und kaum zu beeinflussen sind [STEUER, 1986].

Die Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ konnte in den Gichtgasschlämmen eindeutig mittels der Röntgendiffraktometrie identifiziert werden, was aus den Punkten 1 und 2 zu folgern ist. Zudem gibt es aus den Punkten 3 und 4 abzuleitende indirekte Hinweise:

- 1) Mehrere typische koinzidenzfreie Indikatorreflexe treten auf.
- 2) Nach einer Laugenbehandlung verschwinden die Indikatorreflexe.
- 3) Die Wasserlöslichkeit der Cyanide in oberflächen nahen Gichtgasschlämmen ist gering.
- 4) Die Cyanide lassen sich mit einer sehr starken Lauge extrahieren.

Soweit bekannt, ist diese Arbeit die erste, die die Existenz dieser kristallinen cyanidhaltigen Verbindung in der Umwelt belegt. Der Gichtgasschlamm ist ein vom Menschen geschaffenes Substrat. Weil das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ somit nicht natürlicherweise entstanden ist, handelt es sich um eine Verbindung und nicht um ein Mineral [SCHULZE, 1989]. Dass diese Verbindung in den Gichtgasschlämmen unterschiedlicher Herkunft gefunden wurde, deutet darauf hin, dass sie sich stets in Gichtgasschlämmen bildet. Um das zu klären, müssen weitere Untersuchungen an Gichtgasschlämme erfolgen, die neben verschiedenen Standorten zusätzlich verschiedene Produktionszeiten berücksichtigten sollten.

STEUER [1986] stellte in Versuchen mit einem Batch-Reaktor fest, dass nach 20 min 80% der im frischen Gichtschlammwasser enthaltenen Cyanide bei einem pH -Wert von 8,5 aus der Lösungsphase entfernt wurden. Neben biologischen Abbau vermutet er Fällung von einfachen Schwermetallcyaniden, z.B. $\text{Zn}(\text{CN})_2$. Die Bildung von schwer löslichen Eisencyankomplexen schließt er aus. Im Gichtgasschlamm ist aber so viel Eisen enthalten, dass ein Teil in Lösung geht. Die freigesetzten Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen hydrolysieren. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Hydrolyse-Konstanten werden die Eisen(III)-Ionen ($\text{pK}_{\text{H1}} = 2,19$; [STUMM, MORGAN, 1981]) unter den pH -Bedingungen des Waschwassers als Eisen(hydr)oxide ausfallen. Die Eisen(II)-Ionen ($\text{pK}_{\text{H1}} = 9,5$; [STUMM, MORGAN, 1981]) dagegen können sich, sofern sie nicht oxidiert werden, mit Cyanid zum Eisen(II)cyanokomplex verbinden. BELLOMO [1970] untersuchte die Bildung und die Löslichkeit von schwerlöslichen Zink- und Blei-Eisen(II)cyaniden in kaliumhaltigen Lösungen. Nach seinen Ergebnissen bildet sich das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ über das Dizinkhexacyanoferrat(II) nach Reaktion 4.12. Im Gichtgasschlamm sind große Mengen an Zink und Kalium enthalten. Ein Teil davon wird gelöst und führt zur übersättigten Lösungen, die in einer Fällung resultieren.



Beim Blei konnte BELLOMO [1970] nur das Dibleihexacyanoferrat(II), $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, als Phase finden. Ein kaliumhaltiges Pendant existiert nicht (Tab. 2.1).

Die Existenz von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O schließt nicht aus, dass andere cyanidhaltige Phasen im Gichtgasschlamm vorhanden sind. Immer dürften sie in Form eines schwer löslichen Eisencyanokomplexes vorliegen. Neben eigenständigen Phasen ist möglich, dass im Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O Spuren vom Zink durch Blei und Spuren vom Kalium durch Natrium ersetzt sind. Weil das Dizinkhexacyanoferrat(II) ein anderes Röntgenspektrum liefert [KAWAMURA et al., 1969], ist aber nicht anzunehmen, dass es in größeren Mengen im Gichtgasschlamm vorkommt.

Unterstellt man, dass die Gesamtheit des Cyanids in Form von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O gebunden ist, so errechnen sich Konzentrationen dieser Verbindung, die zwischen 1,02 und 30,7 g kg⁻¹ K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ · 9H₂O liegen. Die durchschnittliche Konzentration beträgt 6,8 g kg⁻¹ K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ · 9H₂O. Bei Konzentrationen < 1 Massen% [LOGAN, 2000] ist es schwierig, eine kristalline Verbindung in Böden zu identifizieren.

Daher war es nur mit Langzeitaufnahmen möglich, das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O nachzuweisen. Über die Konzentrationen des Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O lassen sich nun die Anteile des Zinks, das im Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O enthalten ist, errechnen und in Relation zum Gesamtgehalt setzen.

Beim Zink reichen die im Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O gebundenen Anteile von 0,8 bis 28,9% vom Gesamtgehalt und liegen im Mittel bei 5,7% vom Gesamtgehalt. Dies Zink-Bindungsverhältnis ist zwar von untergeordneter Bedeutung, aber es ist nicht vernachlässigbar gering.

Aus der Kenntnis der chemischen Bindungsverhältnisse eines Stoffes lässt sich sein Verhalten in der Umwelt ableiten. Im Fall des Gichtgasschlammes konnte eine kristalline Festphase identifiziert werden. Demzufolge wird die Verteilung von Cyanid zwischen Lösung und Festphase mit durch den Prozess Auflösung - Fällung bestimmt. Besonders wichtig ist hierbei die Wasserlöslichkeit der Verbindung. Sie wird durch das Löslichkeitsprodukt beschrieben. Das Löslichkeitsprodukt von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrats(II) · 9H₂O ist außerordentlich gering. Daher stellen sich niedrige Cyanid-Konzentrationen in den wässrigen Extrakten und im Porenwasser ein. Die Löslichkeit wird durch die Konzentrationen (genauer Aktivitäten) von Kalium, Zink und dem Eisencyan(II)komplex bestimmt.

Mit abnehmenden pH -Werten steigen vor allen die Zink-Konzentrationen infolge Pufferreaktionen (Auflösung oxidischer Zinkverbindungen) an.

Damit wird das Ionenaktivitätsprodukt von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrats(II) $\cdot 9H_2O$ laufend überschritten und die Eisencyan-Konzentrationen bleiben annähernd konstant auf niedrigem Niveau. Die Besonderheit des Gichtgasschlamm, sein hoher Zinkgehalt, führt einerseits erst zur Bildung des Dikaliumtrizinkhexacyanoferrats(II) $\cdot 9H_2O$, andererseits aber dazu, dass sich das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) $\cdot 9H_2O$ selbst bei einem extrem niedrigen pH -Wert nicht auflöst. Der Gichtgasschlamm wird natürlicherweise versauern, insbesondere die bewachsenen Teilflächen. Mit einer messbaren Zunahme der Eisencyan-Konzentrationen ist das nicht verbunden, wie aus den Ergebnissen der pH_{stat} -Versuche gefolgert werden kann. Eine Zunahme der Cyanidlöslichkeit war erst bei pH -Werten zwischen 12 und 13 zu beobachten.

Solch eine starke Alkalisierung im Schlamm ist selbst bei Ablagerung von Bauschutt nicht möglich. Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Cyanide im Gichtgasschlamm unter den jetzigen pH -Bedingungen extrem stabil sind und die Löslichkeit sehr gering ist. Daran wird eine Versauerung nichts ändern.

Neben den chemischen Faktoren sind bei einer Gefährdungsabschätzung, beispielsweise dem Cyanid-Austrag in das Grundwasser, die substratphysikalische Eigenschaften des Gichtgasschlamm zu berücksichtigen, beispielsweise die Wasserspeicherfähigkeit oder -leitfähigkeit. Als Feldkapazität ergibt sich für den Gichtgasschlamm ungefähr ein Wert von 780 L m^{-2} . Infolge dieser enorm hohen Speicherfähigkeit dürfte der Sickerwasseraustrag sehr gering sein.

Gichtgasschlamm ist zur Sorption von Stoffen fähig. LÓPEZ-DELGADO et al. [1998; 1996] zeigen, dass die Metall-Ionen von Blei, Zink, Cadmium, Kupfer (Cu^{2+}) und Chrom (Cr^{3+}) sehr stark an Gichtgasschlamm sorbiert werden. Sie führen das im wesentlichen auf den hohen Eisenoxidgehalt im Schlamm zurück, betonen aber, dass der im Gichtgasschlamm vorliegende Kohlenstoff aktivkohleähnliche Eigenschaften hat: Eine große Oberfläche und Mikroporosität, was zu einer hohen Sorptionsfähigkeit führt. GUO et al. [1993] untersuchten die Sorption von Cyanid an Aktivkohle im Konzentrationsbereich $< 1 \text{ mg CN L}^{-1}$. Über Ionenaustausch, an der Aktivkohleoberfläche werden Hydroxid-Ionen, OH^- , durch Cyanid-Ionen ersetzt und über Wasserstoffbrückenbindung, kommt es zur Sorption von Cyanid.

Dabei bindet sich das Blausäuremolekül an sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen. JALLAN , PANDEY [1992] fanden in Sorptionsexperimenten, dass 69% des vorgegebenen Cyanids an Gichtgasschlamm gebunden wurden. Weil Cyanid-Ionen nicht auf Eisenoxid-Oberflächen sorbiert werden [THEIS , WEST, 1986; SCHENK , WILKE, 1984], stellt der Kohlenstoff wahrscheinlich den Adsorbent dar.

Allerdings tritt freies Cyanid in deponierten, mithin alten Gichtgasschlämmen, nicht auf: In den hier untersuchten Schlämmen wurden in der Lösungsphase keine freien Cyanide sondern nur Eisencyankomplexe nachgewiesen. Nach RENNERT , MANSFELDT [2001a] wird der Eisen(II)cyankomplex im geringen Ausmaß auch oberhalb des Ladungsnullpunktes von Goethit gebunden, vermutlich über Ligandenaustausch. Eisenoxide sind im Gichtgasschlamm enthalten, und der *pH*-Wert der Schlämme liegt im Bereich des Ladungsnullpunktes vieler Eisenoxide oder oberhalb davon. Daher ist eine Sorption des Eisen(II)cyankomplexes auf der Oxidoberfläche prinzipiell möglich.

Eine Bindung über Ligandenaustausch an der Oberfläche von Kohlenstoffpartikeln analog den Befunden von GUO et al. [1993] ist ebenfalls möglich. Als Resümee bleibt festzuhalten, dass als zusätzlicher Prozess, der die Verteilung von Cyaniden zwischen Fest- und Lösungsphase im Gichtgasschlamm bestimmen kann, die Sorption-Desorption in Betracht gezogen werden muss.

Neben den Cyaniden treten als umweltproblematische Elemente in den Gichtgasschlämmen in allen Proben extrem hohe Konzentrationen an Zink, Blei und Cadmium auf. Die Konzentrationen sind um ein vielfaches höher als in stark belasteten Böden. Die Bindungsformen von Zink, Blei und Cadmium bleiben spekulativ. Gesichert ist nur, dass ein Teil von Zink und Blei in Form von oxidischen Verbindungen vorliegt [STEUER, 1986; WEE, 1978] und im Fall des Zinks als Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O gebunden ist. Es besteht Untersuchungsbedarf hinsichtlich der Bindungsformen dieser Elemente, um ihr Mobilitätsverhalten abschätzen zu können.

4.6.2. Gefährdungsabschätzung Deponie „Schalker Verein“

Die Untersuchungen an den Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne ergaben, dass es sich hier sowohl in Hinsicht der Cyanide als auch der Schwermetalle um ein sehr stark belastetes Substrat handelt. Es ist offensichtlich, dass dieses Substrat eine potentielle Gefahrenquelle für die Umwelt und den Menschen darstellt. In dem vorliegenden Fall sind folgende Wirkungspfade zu bedenken:

- I. Boden → Mensch
- II. Boden → Erosion (Output) → Oberflächenwasser/Wohnflächen (Input) → Mensch
- III. Boden → Grundwasser → Mensch

Boden → Mensch

Aufgrund ihres waldähnlichen Charakters wird die Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ von der erwachsenen Bevölkerung und von spielenden Kindern für diverse Freizeitaktivitäten genutzt. Die Untersuchung der oberflächennahen Gichtgasschlämme zeigte, dass es sich hierbei, nicht nur hinsichtlich der Cyanide, um ein sehr stark belastetes Substrat handelt.

Die Cyanidgesamtgehalte der Festphasen liegen innerhalb der oberen 30 cm im Mittel bei $1.777 \text{ mg CN kg}^{-1}$. Die in der BBODSCHV [1999] für den Wirkungspfad Boden → Mensch vorgegebenen Prüfwerte von 50 mg CN kg^{-1} auf Kinderspielflächen und Park- und Freizeitanlagen werden um ein Vielfaches überschritten. Es ist aber zu berücksichtigen, dass Eisencyanokomplexe, insbesondere der Eisencyan(II)komplex, keine akute Toxizität besitzen. So geht von den oberflächennahen Gichtgasschlamm-Deponien weniger aufgrund ihrer Cyanid- als vielmehr aufgrund ihrer Zink-, Blei- und Cadmiumbelastung eine starke Gefährdung für die Bevölkerung aus. Hier sind zwei Gefährdungspfade denkbar:

- 1) Die Gefahr der direkten oralen Aufnahme von Gichtgasschlamm-Deponien durch spielende Kinder und Sporttreibende (z.B. Schlammgespritzer beim Mountainbikefahren) auf der Halde.
- 2) Verschleppung von Gichtgasschlamm-Deponien, z.B. an Schuhsohlen, Fahrradreifen und Haustieren (Hunde), in die Wohngebiete (Gärten und Wohnungen), wobei wiederum die Gefahr einer oralen Aufnahme durch Kleinkinder und andere besteht.

Boden → Erosion → Oberflächenwasser/Wohnflächen → Mensch

Gemeint ist hier der Austrag von belastetem Material durch die erosive Tätigkeit von Wind und Wasser mit anschließendem Eintrag in Oberflächengewässer (Hüller Bach) und angrenzende Flächen (Wohnbereiche).

Aufgrund des dichten Bewuchses der Gichtgasschlammdeponie „Schalker Verein“ sowie der Materialeigenschaften des Substrates (hohe Wasseraufnahmekapazität und entsprechende Lagerung) ist nicht mit einer Gefährdung umliegender Bereiche durch Erosion zu rechnen. Einige kleine Flächen der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ sind unbewachsen, so dass auf ihnen der Austrag von Material durch den Wind theoretisch möglich ist. Sie liegen jedoch im zentralen Bereich der Deponie. Aufgewirbeltes Material dürfte nach kurzem Transport wieder auf dem bewachsenen Teil der Deponie abgelagert werden. Die Gefährdung der Umwelt durch Winderosion kann also bei weiteren Betrachtungen unberücksichtigt bleiben.

Boden → Grundwasser → Mensch

Dieser Pfad wirft im Rahmen dieser Untersuchung die meisten Probleme und Fragen auf. Diese resultieren vor allem aus folgenden Fakten:

In der BBODSCHV [1999] werden für den Wirkungspfad Boden → Grundwasser $50 \mu\text{g CN L}^{-1}$ für Cyanidgesamtgehalte und $10 \mu\text{g CN L}^{-1}$ für leicht freisetzbare Cyanide als Prüfwerte angegeben. Im Mittel wurden in den Gichtgasschlammproben der Schlauchkernbohrungen $12,3 \text{ mg CN L}^{-1}$ Gesamtcyanid festgestellt. In den S4-Extrakten der oberflächennahen Gichtgasschlämme wurden $0,53 \text{ mg CN L}^{-1}$ gemessen. Die Prüfwerte werden demnach oberflächennah und in tieferen Schichten um ein Vielfaches überschritten.

Die Untersuchungen zu den Bindungsformen der Cyanide in Gichtgasschlämmen sowie die zur Mobilisierbarkeit und Mobilität ergaben, dass die Cyanide unter den derzeitigen pH-Bedingungen sehr stabil sind. Eine starke Absenkung und Anhebung der pH-Werte führte nicht zu einer gravierenden Mobilisierung der Cyanide. Erst bei pH-Werten von 12 bis 13 war eine Zunahme der Cyanid-Löslichkeit festzustellen. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass zur Zeit und auch langfristig gesehen, trotz der hohen Cyanidbelastungen, keine Gefahr von der Gichtgasschlamm-Deponie für das Grundwasser ausgeht. Dafür sprechen auch die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Gichtgasschlämme.

Bei einer Feldkapazität von 780 L m^{-2} kommt es innerhalb der Deponie lediglich zu einem sehr geringen Sickerwasserstrom und entsprechend geringem Wasseraustrag aus dem Deponekörper in darunter liegende Schichten.

Trotzdem wurden im Rahmen der Schlauchkernbohrungen Cyanidbelastungen in den unter der Halde liegenden Schichten festgestellt. Auch bei Grundwasseruntersuchungen im Haldenbereich werden regelmäßig Cyanidbelastungen des Grundwassers gemessen.

Wenn die Belastung des Grundwassers von der Gichtgasschlamm-Deponie ausgehen würde, so ist dies nur damit zu erklären, dass die Halde mit ihrem Fuß im Grundwasserschwankungsbereich steht, denn eine Infiltration entlang eines Sickerwasserstroms ist aus den oben genannten Gründen auszuschließen. Vorangegangene Gutachten konnten nicht eindeutig klären, ob die Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ im direkten Kontakt zum Grundwasser steht. Hier könnten wiederholte Messungen an der neu eingerichteten Grundwassermeßstelle auf der Nordhalde (Bohrpunkt XIII) zur Klärung beitragen.

Wie in der Einleitung erwähnt, kommen als Quelle für die Cyanidbelastungen im Grundwasserbereich der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ die Halde selber und die östlich davon liegenden ehemaligen Kokereien der „Zeche Pluto“ und „Unser Fritz“ in Frage. Die Untersuchungsergebnisse dieses Projektes lassen keinen eindeutigen Schluss zu, den Ort der rechtlichen Belastung eindeutig festzulegen. Hier könnten Isotopen Messungen an den Cyaniden im Grundwasser zur Klärung beitragen. Mittels solcher Messungen besteht die Chance, die Herkunft von Cyaniden einem Produktionsprozess (Hochofen oder Kokerei) zuzuordnen. Eine Ermittlung des Verursachers etwaiger Cyanidbelastungen wäre also auch in ähnlich gelagerten Fällen wie in Herne-Wanne möglich. Da eine solche Methode bis jetzt noch nicht angewandt wurde, besteht hier weiterer Forschungsbedarf.

4.6.3. Deponie „Schalker Verein“: Sicherung / Sanierung

Die Überlegungen zu Sicherungs- und / oder Sanierungsmöglichkeiten der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ erfolgen unter Berücksichtigung der verschiedenen Wirkungspfade.

Boden → Mensch

Aufgrund der im vorherigen Kapitel beschriebenen Gefahren der direkten oralen Aufnahme und Verschleppung von Gichtgasschlämmen ist es erforderlich, den Deponiebereich für die Bevölkerung unzugänglich zu machen. Zur kurzfristigen Gefahrenabwehr würde die Errichtung einer festen Begrenzung (Zaun) zunächst ausreichen. Langfristig gesehen ist eine Sperrung der Fläche unter dem Gesichtspunkt des Flächenverlustes unrealistisch. Bei einer weiteren Nutzung des Geländes ist eine Abdeckung der Gichtgasschlämme unvermeidlich, um den direkten Kontakt mit ihnen unmöglich zu machen.

Da sich die Cyanide in Gichtgasschlämmen in einem sehr weiten *pH*-Bereich relativ stabil verhalten und das Substrat aufgrund seiner chemischen Eigenschaften in der Lage ist mobilisierte Cyanide (und auch Schwermetalle) zu puffern, bietet sich eine breite Palette von Materialien zur Abdeckung an. Sie reicht von Bergmaterial mit den bekannten Folgen der Versauerung über Mergel bis hin zu Bauschutt mit seiner alkalisierenden Wirkung.

Bei der Wahl des Materials ist darauf zu achten, dass die *pH*-Werte im Bereich der Gichtgasschlämme auch langfristig nicht *pH*-Wert 11 überschreiten, da dies eine Mobilisierung der Cyanide ermöglichen würde.

Betrachtet man die Pufferkapazität von Gichtgasschlämmen, so sind Bedenken hinsichtlich einer Mobilisierung von Cyaniden (und auch Schwermetallen) durch den Auftrag eines versauernden Substrates unbegründet. Die Zusammensetzung von Gichtgasschlämmen, wie zum Beispiel der hohe Calcit-Gehalt, bewirkt, dass der Deponiekörper langfristig auch einer unnatürlich starken Versauerung entgegenwirken kann. Damit ist auch eine mögliche Gefährdung der Umwelt durch die Mobilisierung von Schwermetallen auszuschließen.

Boden → Grundwasser → Mensch

Wie im vorherigen Kapitel aufgezeigt wurde, kann die Cyanidbelastung des Grundwassers im Bereich der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ und des ehemaligen Kokereigeländes der „Zeche Pluto“ und „Zeche Unser Fritz“ bei dem derzeitigen Wissensstand keinem Verursacher zugeordnet werden. Die noch zu klärenden Fragen lassen lediglich spekulative Annahmen zu.

Entsprechend kann hier kein ausreichender Vorschlag zur Sanierung gemacht werden, der eine Gefährdung des Menschen durch Cyanide über den Weg des Grundwassers absolut ausschließt. Entsprechend seien hier lediglich zwei Aspekte angesprochen:

- 1) Sollte die Cyanidbelastung des Grundwassers von der Gichtgasschlamm-Deponie ausgehen, so liegt die Ursache dafür wahrscheinlich in einem direkten Kontakt des Haldenfußes mit dem Grundwasser, da die chemischen und physikalischen Substrateigenschaften der Schlämme eine vertikale Verlagerung von Cyaniden entlang eines Sickerwasserstroms unwahrscheinlich machen. Dies würde im Falle einer Sanierung, zusätzlich zu der oben beschriebenen Abdeckung, weitere Maßnahmen erforderlich machen, die einen direkten Kontakt des Haldenkörpers mit dem Grundwasser verhindern.
- 2) Sollte die Cyanidbelastung des Grundwassers von dem ehemaligen Kokereigelande ausgehen, so müssten hier entsprechende Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden. Eine Abdeckung der Gichtgasschlammdeponie bleibt auch in diesem Fall unumgänglich.

5. Cyanidkontaminierte Böden von ehemaligen Kokereien

5.1. Herkunft, Probenentnahme und Probenaufbereitung

Für die Untersuchungen wurden 22 cyanidbelastete Bodenproben verwendet. Die Proben wurden so ausgewählt, dass ein möglichst weites Spektrum einer Cyanid-Belastung und Bodenreaktion vertreten ist.

Das Bodenmaterial entstammt dem Gelände der ehemaligen Zechen - Kokerei „Mont Cenis I/III“ in Herne (Westfalen), der ehemaligen Zechen - Kokerei „Hansa“ in Dortmund, der ehemaligen Hütten - Kokerei der „Lübecker Metallhütte“ in Lübeck-Herrenwyk (siehe Kapitel 4.1), der Koksgas verarbeitenden Fabrik „Hibernia“ in Herne (Westfalen) und der ehemaligen Gasanstalt in Nettetal (Niederrhein). Die Proben wurden anlässlich von Sanierungsarbeiten aus Schürfen entnommen. Im Fall des Standortes „Hibernia“ konnte bis in ungefähr 7 m Tiefe eine Probenentnahme stattfinden. Die Proben wurden unmittelbar nach der Entnahme bei 40°C ofengetrocknet. Anschließend wurde < 2 mm gesiebt. Aliquote davon wurden feingemahlen.

5.2. Methodik

Die Analytik wurde nach den Methoden, wie sie in Kapitel 4.2 beschrieben sind, durchgeführt. Für die Cyanid-Bestimmung wurde die Methode nach E DIN ISO 11262 [1994] eingesetzt. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte an humus- und carbonatfreien Proben mittels Siebung und Sedimentation (Pipett-Methode; [HARTGE, HORN, 1992]). Das für die Aufnahme eines röntgenographischen Spektrums verwendete Berliner Blau war kommerzieller Herkunft (Acros Organics, Belgien).

5.3. Allgemeine Charakterisierung der Böden

In der Tabelle 5.1 sind einige physikalische und chemische Eigenschaften der cyanidbelasteten Böden aufgeführt. Substrate der Bodenbildung sind glazifluviale Sande (Lübeck) und Löss (Dortmund; Herne „Mont Cenis“ und „Hibernia“), der im Fall des Standorts „Hibernia“ von quartärem Sand (#2156) und verwittertem Emschermergel (#2157 bis #2162) unterlagert wird. Für die Proben aus Nettetal und die Proben der Oberböden aus Herne („Hibernia“) ist eine Substratzuordnung nicht möglich, denn die Proben sind von Bauschutt (Nettetal) oder gebrauchter Gasreinigungsmasse durchsetzt.

Bei stark belasteten Proben wurde auf eine Bestimmung der Korngrößenverteilung verzichtet. Mit Ausnahme von 6 Proben (##2136, 2139, 2137, 2138, 2154 und 2155) ist der organische Kohlenstoffgehalt sehr niedrig ($< 10 \text{ g C}_{\text{org}} \text{ kg}^{-1}$).

Tabelle 5.1 Physikalische und chemische Kennzeichnung von cyanidbelasteten Kokereiböden.

Probe	Herkunft	Tiefe [cm]	S -----[g kg ⁻¹]-----	U	T	Bodenart	pH CaCl ₂	C _{org} [g kg ⁻¹]
#2017	Herne -	20-40	320	590	90	Uls	3,0	7,5
#2043	Mont Cenis ^a	60-80	310	550	140	Uls	3,1	1,5
#2044		80-120	310	560	140	Uls	3,1	1,4
#2139		0-10					3,8	15,6
#2140		20-40	260	570	160	Uls	3,4	1,6
#2070	Lübeck ^a	250	950	30	20	mS	4,7	0,3
#2071		450	950	20	10	mSgs	4,8	0,5
#2136	Dortmund ^a	0-10					2,2	196
#2137		40-60					2,6	79,5
#2138		60-100					2,6	11,8
#2150	Nettetal ^b	10	750	185	45	Su2	6,3	0,2
#2151		10	680	280	30	Su3	6,5	0,4
#2152		10	950	30	20	mSfs	4,9	0,3
#2154	Herne -	40					2,6	13,7
#2155	Hibernia ^c	50					2,2	17,1
#2156		300	940	50	10	mSfs	5,7	1,8
#2157		400	850	80	60	St2	8,0	1,1
#2158		450	380	460	130	Slu	7,4	5,2
#2159		500	270	520	220	Lu	7,9	4,8
#2160		550	410	430	130	Slu	7,4	3,4
#2161		600	420	480	100	Slu	7,4	4,6
#2162		650					7,3	4,8

^a Zechenkokerei

^b Gaswerk

^c Fabrik

Die Bodenreaktion umfasst einen Bereich von pH 2,2 bis 8,0. Neutrale bis schwach alkalische Bodenreaktionen werden durch den Restcarbonatgehalt des noch nicht vollständig entkalkten Emschermergels hervorgerufen. Typischerweise sind Böden ehemaliger Kokereien infolge Oxidation des Sulfid-Schwefels über elementaren Schwefel bis zur Schwefelsäure stark bis extrem stark versauert [MANSFELDT et al., 1998; SHIFRIN et al., 1996]. Hierauf beruht die extreme Versauerung der Böden von Herne „Mont Cenis“, Dortmund und Herne „Hibernia“. Bei dem letztgenannten Standort ist über die dort stattgefundenene Schwefelsäure-Produktion eine zusätzliche Versauerung infolge Leckagen u.a. wahrscheinlich.

5.4. Cyanide

5.4.1. Cyanidgehalte der Festphase

Die BBODSCHV [1999] schreibt für den Cyanid-Aufschluss in Böden eine saure Rückflussdestillation vor, die an einer Feststoffprobe durchgeführt wird [E DIN ISO 11262, 1994]. Aufgrund der eigenen mit den Gichtgasschlämmen gemachten Erfahrungen wurde zusätzlich zu dieser Vorgehensweise ein alkalischer Extrakt ausgeführt. Er wird in verschiedenen Untersuchungen empfohlen [APHA, 1995; EISENMANN, 1991] oder ausschließlich eingesetzt [BYERS et al., 1994; MEEUSSEN et al., 1994; ADELOJU, GAWNE, 1986]. Bei der Untersuchung der pH-abhängigen Löslichkeit von Cyaniden im Boden eines Zechen-Kokereistandortes löste sich ab einem $\text{pH} > 9$ das gesamte Cyanid [MANSELDT et al., 1998]. Mit einer alkalischen Extraktion sollte sich demzufolge alternativ der Cyanid-Gehalt in Kokereiböden bestimmen lassen. Ein Vergleich von beiden Methoden wurde bislang noch nicht durchgeführt. Daher wurde neben dem ISO-Verfahren wie bei den Gichtgasschlämmen eine alkalische Extraktion für die Cyanid-Bestimmung in Böden eingesetzt, um zu überprüfen, ob beide Methoden zu gleichen Ergebnissen führen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.2 dargestellt. Die Cyanid-Gehalte reichen von 9,3 bis 2.350 mg CN kg^{-1} bei dem ISO-Verfahren und von 8,5 bis 63.200 mg CN kg^{-1} bei der alkalischen Extraktion. Die Probe #2136 konnte aufgrund des extrem hohen Gehaltes von 63.200 mg CN kg^{-1} mit dem ISO-Verfahren nicht aufgeschlossen werden. Sie wurde daher von den folgenden statistischen Verrechnung ausgenommen. Bei 3 Proben (## 2154, 2155 und 2161) ergaben sich sehr starke Abweichungen wie aus den von 2,81 bis 5,79 reichenden Quotienten ersichtlich wird. Diese Abweichungen sind systematisch, denn der alkalische Extrakt liefert immer höhere Ausbeuten. Die übrigen 18 Proben haben Abweichungen, die zwischen 0,91 und 1,21 liegen. Systematische Effekte zwischen den beiden Verfahren sind bei diesen Proben nicht vorhanden, denn der Quotient streut um 1. Der Mittelwert ist mit 1.390 mg CN kg^{-1} bei der alkalischen Extraktion gegenüber der ISO-Methode mit 640 mg CN kg^{-1} deutlich höher. Bei dem Median gibt es mit 195 mg CN kg^{-1} für den alkalischen Extrakt und mit 198 mg CN kg^{-1} für die ISO-Methode kaum einen Unterschied. Ohne die drei Proben, deren Werte stark voneinander abweichen, ergeben sich Mittelwerte von 525 mg CN kg^{-1} bei der alkalischen Extraktion und 500 mg CN kg^{-1} bei der ISO-Methode. Der Medianwert beträgt dann für beide Verfahren 142 mg CN kg^{-1} .

Errechnet man für die beiden Verfahren Regressionsgeraden, so ergeben sich folgende Beziehungen ($y = \text{mg CN kg}^{-1}$ bestimmt nach dem alkalischen Extrakt; $x = \text{mg CN kg}^{-1}$ bestimmt nach der ISO-Methode):

- $y = 2,58 x - 267$ $r = 0,741^{***}$ $n = 21$
- $y = 1,06 x - 5$ $r = 0,996^{***}$ $n = 18$

Ähnliche Gehalte resultieren nur, wenn die drei oben erwähnten Proben aus der Verrechnung herausgenommen werden. Dann bringt die alkalische Extraktion im Mittel Werte, die um 6% (Steigung von 1,06) höher liegen als die der ISO-Methode. Verbleiben die Proben in der Berechnung, weichen die Ergebnisse der beiden Methoden sehr stark voneinander ab (Steigung 2,58).

Tabelle 5.2 Mittelwert, Standardabweichung (SD) und relative Standardabweichung (RSD) der Cyanid-Gehalte von belasteten Kokereiböden bestimmt nach E DIN ISO 11262 [1994] und einer alkalischen Extraktion.

Probe	ISO 11262 Mittelwert [mg kg ⁻¹ CN]	SD [mg kg ⁻¹ CN]	RSD [%]	1 M NaOH Mittelwert [mg kg ⁻¹ CN]	SD [mg kg ⁻¹ CN]	RSD [%]	Quotient ^b
#2017	435	38,9	8,9	410	19,9	0,05	0,94
#2043	39,8	2,40	6,0	43,0	3,25	0,08	1,08
#2044	85,7	3,22	3,8	82,2	6,95	8,5	0,96
#2070 ^a	345	4,81	1,4	418	14,0	3,3	1,21
#2071	86,0	3,16	3,7	74,5	1,5	0,02	0,87
#2136 ^a	-	-	-	63.200	1.760	2,8	-
#2137	85,0	1,77	2,1	82,0	2,00	2,4	0,96
#2138	27,3	0,99	3,6	29,5	1,50	5,1	1,08
#2139 ^a	2.350	179	7,6	2.510	62,0	2,5	1,07
#2140	17,2	1,91	11,1	19,4	0,15	0,8	1,13
#2150	198	3,54	1,8	195	0,75	0,4	0,98
#2151	245	5,30	2,2	281	35,2	12,5	1,15
#2152	323	14,1	4,4	380	62,0	16,3	1,18
#2154 ^a	2.180	184	8,4	6.530	265	4,1	3,00
#2155 ^a	2.270	150	6,6	13.150	1470	11,2	5,79
#2156 ^a	2.220	24,8	1,1	2.500	17,7	0,7	1,13
#2157 ^a	1.700	0,00	0,00	1.570	7,07	0,5	0,92
#2158	810	161	19,9	795	9,90	1,2	0,98
#2159	28,0	3,89	13,9	29,0	12,7	43,8	1,04
#2160	9,34	0,81	8,7	8,50	0,71	8,4	0,91
#2161	21,1	10,7	50,7	59,0	4,24	7,2	2,81
#2162	24,0	0,71	3,0	23,0	1,41	6,1	0,96

^a blau verfärbt

^b Quotient Cyanidgehalte alkalischer Extrakt zu E DIN ISO 11262 [1994]

Es stellt sich die Frage, nach welchem Kriterium Proben ausgeschlossen werden können. Mit Ausnahme der Probe #2161, deren Cyanid-Gehalt $< 100 \text{ mg CN kg}^{-1}$ ist, sind das Proben mit sehr hohen Cyanid-Gehalten: 6.530, 13.150 und 63.000 mg CN kg^{-1} . Man kann als Faustregel für die hier untersuchten Proben festhalten, dass bei einem Gehalt von $> 5.000 \text{ mg CN kg}^{-1}$ die Wahrscheinlichkeit steigt, dass die ISO-Methode Minderbefunde liefert. Warum es bei der Probe #2161 Abweichungen gibt, bleibt unklar. Da es aber bei den anderen Proben im Cyanid-Bereich $< 5.000 \text{ mg kg}^{-1}$ keine großen Abweichungen gibt, ist der alkalische Extrakt eine Alternative zur modifizierten ISO-Methode. Im Bereich hoher Cyanid-Konzentrationen ist sie der ISO-Methode eindeutig vorzuziehen.

Wegen der extrem hohen Cyanid-Konzentration der Probe #2136 ist anzunehmen, dass es sich um Bodenmaterial handelt, welches mit gebrauchter Gasreinigungsmasse kontaminiert ist. Analysen zeigen, dass die Schwefelkonzentrationen 146 g S kg^{-1} und die Eisenkonzentrationen 246 g Fe kg^{-1} betragen. Das sind für unbelastete Böden unrealistisch hohe Gehalte. Die Gehalte bestätigen, dass der Boden stark mit Gasreinigungsmassen belastet ist, denn Gasreinigungsmassen enthalten grundsätzlich viel Eisen und, wenn sie gebraucht sind, ebenfalls viel Schwefel (siehe Übersicht 2.1). Ein Teil des Schwefels liegt in dieser Probe elementar als *rhombischer Schwefel* vor wie röntgenographische Untersuchungen zeigten. Auch das bestätigt den Charakter einer gebrauchten Gasreinigungsmasse, denn die sulfidischen Eisenverbindungen werden mit der Zeit zum elementaren Schwefel und teilweise bis zur Schwefelsäure oxidiert (siehe Abb. 2.2). Die intensive Sulfat-Freisetzung erklärt die Existenz von *Gips*, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in dieser Probe. Dessen Löslichkeitsprodukt ist infolge der starken Sulfat-Freisetzung überschritten und es akkumulieren so große Mengen, dass der *Gips* röntgenographisch nachgewiesen werden kann.

Sieben der 22 Proben sind blau gefärbt. Blaue Farben in Böden werden außer durch das Mineral *Vivianit*, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, der sich bei Belüftung blau verfärbt, nur durch die Verbindung Berliner Blau hervorgerufen. Das Berliner Blau ist somit ein Indikator für eine Cyanid-Belastung auf ehemaligen Gaswerken und Zechen - Kokereien. Mit Ausnahme einer Probe liegen die Gehalte bei den blau gefärbten Proben $> 1.700 \text{ mg CN kg}^{-1}$. Visuell werden Gasreinigungsmassen und cyanidbelastete Böden erkannt, wenn die Cyanid-Konzentrationen ungefähr $500 \text{ mg CN kg}^{-1}$ und mehr betragen [ERL, 1987]. Der Wert lässt sich grob bestätigen.

5.4.2. Einfluss vom pH-Wert auf die Löslichkeit von Cyaniden

Der Einfluss vom pH -Wert auf die Löslichkeit der in den Kokereiböden gebundenen Cyanide ist in der Abbildung 5.1 dargestellt. Die Darstellung wurde untergliedert in Abhängigkeit der Cyanid-Konzentrationen der Böden. Im linken Teil der Abbildung sind die Reinsubstanz Berliner Blau und cyanidbelastete Proben mit $> 100 \text{ mg CN kg}^{-1}$ und im rechten Teil der Abbildung cyanidbelastete Proben mit $< 100 \text{ mg CN kg}^{-1}$ dargestellt. Grundsätzlich gilt für alle Proben, dass mit zunehmendem pH -Wert die Konzentrationen an Eisencyankomplexen steigen. Über einen weiten Bereich ist die Beziehung zwischen pH und gelöster Konzentration linear mit ähnlichen Steigungen der Proben und dem synthetischen Berliner Blau. Dann gehen die Geraden in Kurven über, die bei einigen Proben parallel zur pH -Achse verlaufen. Zusätzlich ist der bodeneigene pH -Wert der Proben in der Abbildung 5.1 aufgeführt. Wenn dieser im sehr sauren Bereich liegt, dann sind die Lösungskonzentrationen relativ niedrig. Teilweise liegt er in neutralen Bereich, dann sind die Lösungskonzentrationen relativ hoch. Wird der pH -Wert bei den sauren Proben erhöht, steigen die Eisencyankomplex-Konzentrationen; wird er bei den neutralen Proben gesenkt, sinken die Eisencyankomplex-Konzentrationen.

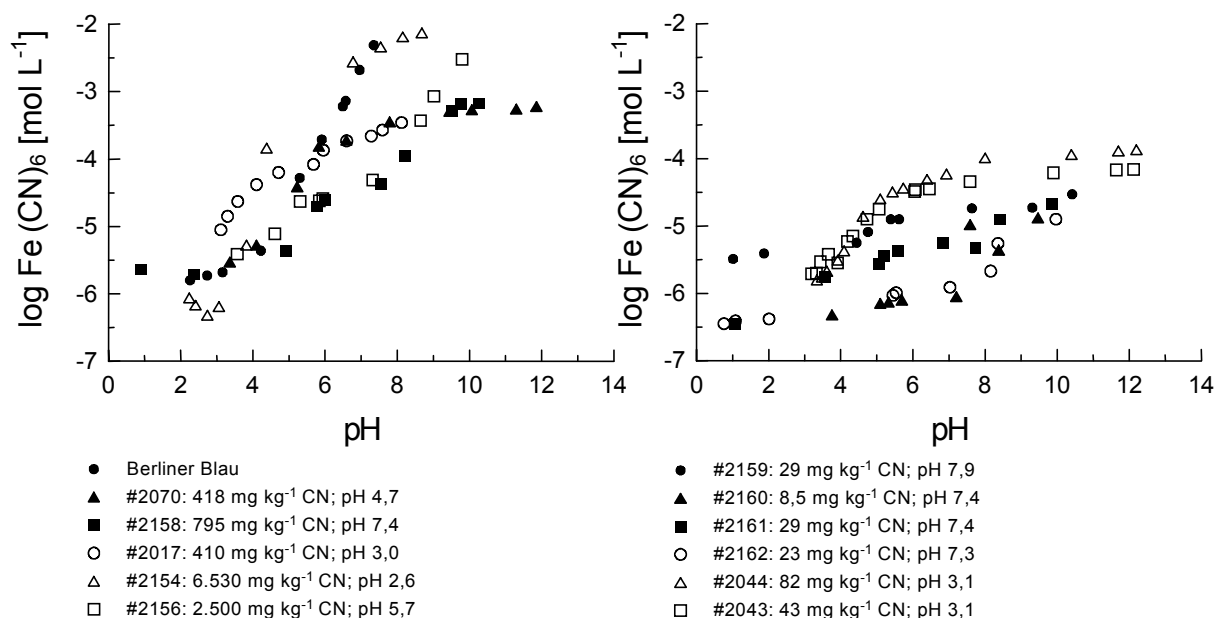
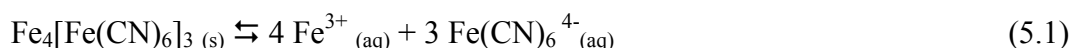
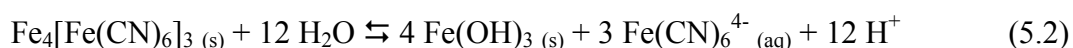


Abbildung 5.1 Beziehung zwischen dem pH -Wert und den Cyanid-Konzentrationen in 0,01 M CaCl₂-Extrakten von synthetischem Berliner Blau (links) und cyanidbelasteten Kokereiböden (links Böden mit $> 100 \text{ mg CN kg}^{-1}$; rechts Böden mit $< 100 \text{ mg CN kg}^{-1}$).

Die Auflösung von Berliner Blau kann mit folgender Reaktion (5.1) beschrieben werden [MEEUSSEN et al., 1990]:



Die Eisen(III)ionen-Konzentrationen in Böden sind im wesentlichen *pH*-abhängig [LINDSAY, 1979]. Eine *pH*-Erhöhung resultiert in einer Erniedrigung der Eisen(III)ionen-Aktivität infolge Ausfällung von Eisenhydroxiden, was bei Anwesenheit von Berliner Blau zu dessen Auflösung bis zum Erreichen eines neuen Gleichgewichts führt. Die starke *pH*-Abhängigkeit der Löslichkeit von Berliner Blau drückt Reaktion 5.2 aus:



Berliner Blau verfügt mit $K_{\text{so}} = 10^{-84.5}$ über ein sehr niedriges Löslichkeitsprodukt [MEEUSSEN et al., 1992a]. Es ist aber nicht unlöslich, wie häufig behauptet wird, sondern die Löslichkeit hängt sehr stark vom *pH*-Wert der Lösung ab (Abb. 5.1).

Ersichtlich wird das durch die signifikante Beziehung vom *pH*-Wert zur Cyanid-Konzentration im Extrakt. Der Korrelationskoeffizient zwischen dem bodeneigenen *pH*-Wert der Proben und der Cyanid-Konzentration im Extrakt ist $r = 0,612^*$ ($n = 11$). Zwischen dem Cyanidgehalt des Bodens und der Extrakt-Konzentration besteht dagegen keine signifikante Beziehung ($r = -0,08$; $n = 11$). Hieraus ist zu folgern, dass nicht der Cyanid-Gehalt eines Bodens sondern der *pH*-Wert die Lösungskonzentrationen von Cyanid bestimmt. Die abknickenden Geradenverläufe in der Abbildung 5.1 erklären sich daraus, dass das gesamte Cyanid in den Böden gelöst wurde und daher die Lösungskonzentrationen mit zunehmendem *pH*-Wert nicht mehr ansteigen können. Daher wurde zwischen hohen und niedrigen Cyanid-Konzentrationen in der Abbildung 5.1 unterschieden.

Die beobachtete *pH*-abhängige Löslichkeit stimmt mit den Ergebnissen von MANSFELDT et al. [1998] und MEEUSSEN et al. [1990] überein. KJELDSSEN [1999] erwähnt eine dänische Studie, in der diese Beziehungen für zwei Böden genauso gelten. Die Steigung der Kurven im linearen Bereich liegen bei den erwähnten Studien in dieser Arbeit alle in einer ähnlichen Größenordnung. Analog zu KJELDSSEN [1999] kann daraus geschlossen werden, dass eine sehr ähnlich zusammengesetzte cyanidhaltige Verbindung die Konzentrationen von Eisencyan-komplexen bestimmt. Dieselbe *pH*-Abhängigkeit beobachtete THEIS et al. [1994] an nordamerikanischen Gasreinigungsmassen.

5.4.3. Fallbeispiel „Hibernia“

Bei Sanierungsarbeiten auf dem Gelände der früher Koksgas verarbeitenden Fabrik „Hibernia“ in Herne bot sich die Möglichkeit, cyanidbelastetes Bodenmaterial bis in größere Tiefen zu erhalten.

Die Abbildung 5.2 zeigt den pH -Wert, die Cyanid-Konzentration im Boden, die Cyanid-Konzentration im wässrigen Extrakt und den relativ in Lösung vorhandenen Cyanid-Anteil als Funktion der Bodentiefe des Fabrikstandorts. Der Boden ist im oberen Meter extrem versauert (Abb. 5.2, oben links). Neben der Schwefel-Oxidation von abgelagerten Gasreinigungsmassen ist eine Belastung mit vor Ort produzierter Schwefelsäure wahrscheinlich. Ab 400 cm Tiefe steigt der pH -Wert in den Neutralbereich, da dort der noch nicht vollständig entkalkte Emschermergel ansteht. Die höchsten Cyanid-Konzentrationen treten im Oberboden mit 6.530 und 13.150 mg CN kg⁻¹ auf (Abb. 5.2, unten links). Bemerkenswert sind die in großer Tiefe (300 bis 450 cm) vorhandenen hohen Cyanid-Konzentrationen von 795 bis 2.500 mg CN kg⁻¹. Im Bereich von 500 und 650 cm Tiefe nehmen die Gehalte stark ab und liegen zwischen 9 und 29 mg CN kg⁻¹. Diese Tiefen befinden sich in Grundwasserschwankungsbereich. In ähnlicher Tiefe konnten MANSFELDT et al. [1998] auf einem benachbarten Standort im Emschermergel Gehalte von < 1 mg CN kg⁻¹ feststellen. Offensichtlich ist hier die Cyanid-Belastung tiefgründiger. Im wässrigen Extrakt liegen Cyanide in einer extrem hohen Spannweite von 0,13 bis 68 mg CN L⁻¹ vor (Abb. 5.2, oben rechts), wobei die Probe aus 400 cm Tiefe klar herausragt. Der relativ zum Gesamtgehalt gelöste Anteil ist < 0,1% für die beiden Proben im Oberboden. Bei der Probe in 300 cm Tiefe beträgt er 1% und bei den anderen erreicht er 4% und 68%. Der Anteil nimmt mit steigender Tiefe analog zum pH zu, welches mit den bisherigen Ausführungen zur pH -abhängigen Mobilität übereinstimmt.

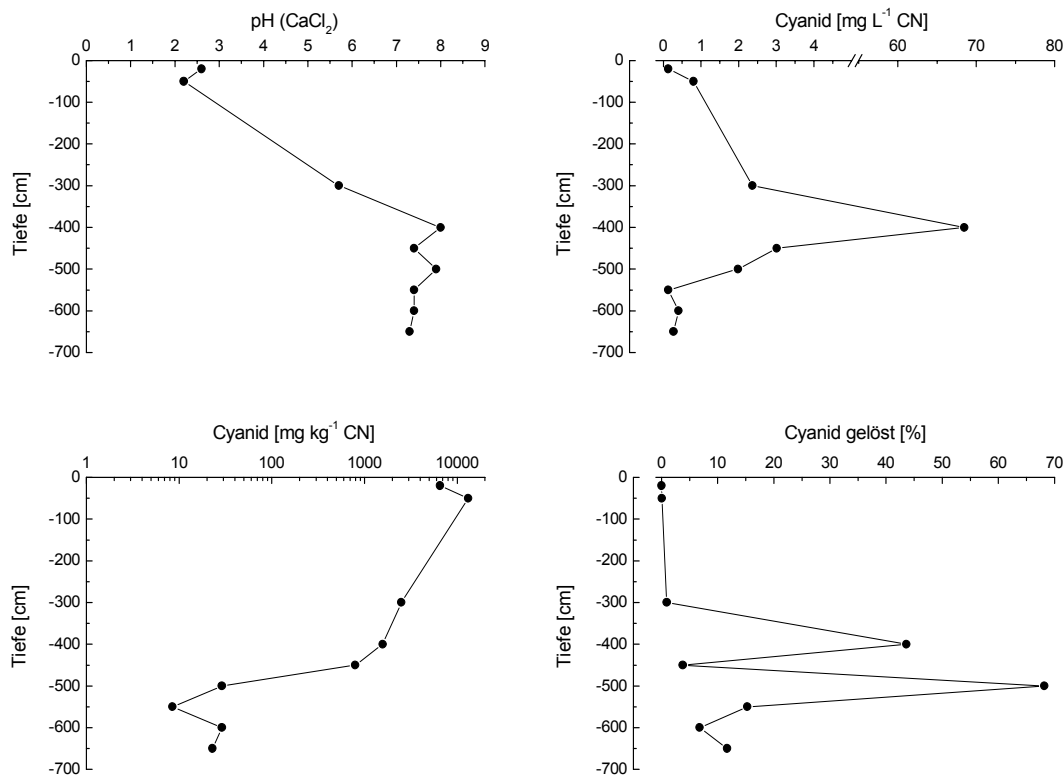


Abbildung 5.2 Tiefenverlauf vom pH-Wert, von der Cyanid-Konzentration im Boden, der Cyanid-Konzentration im wässrigen Extrakt und den relativ in Lösung vorhandenen Cyanid im Boden eines ehemaligen Kokereisandortes in Herne-Wanne.

Auf diesem Standort hat eine tiefgründige Verlagerung mit Cyaniden stattgefunden. Die Cyanide sind bis in den Grundwasserschwankungsbereich vorgedrungen, und das Eintreten eines Grundwasserschadens ist abzusehen. Das Verteilungsmuster der Cyanide ist weder dem Muster für schwerlösliche noch dem für leichtlösliche Schadstoffe typisch. Bei schwerlöslichen Schadstoffen, z.B. Blei im neutralen Bereich, findet keine tiefgründige Verlagerung statt, und die Belastung konzentriert sich auf den Oberboden. Bei leichtlöslichen Schadstoffen, z.B. Toluol, findet eine tiefgründige Verlagerung statt, und im Oberboden, dem eigentlichen Belastungsherd, haben die Gehalte infolge Verlagerung stark abgenommen. Die höchsten Cyanid-Konzentrationen liegen hier noch im Schadensherd vor, doch gleichzeitig hat eine tiefgründige Verlagerung stattgefunden.

Eine ähnliche Cyanid-Belastung konnten MANSFELDT et al. [1998] nur wenige km von diesem Standort entfernt auf dem Gelände einer ehemaligen Zechen - Kokerei beobachten. Sie postulierten einen Cyanid-Transport, der teilweise in partikulärer Form erfolgen sollte, mithin unabhängig von einer echten Lösung und Fällung ist.



Abbildung 5.3

Während der Herstellung der wässrigen Extrakte wurde bei der Probe aus 300 cm Tiefe eine auffallende Beobachtung gemacht. Das wässrige Extrakt war tief blau verfärbt (Abb. 5.3, oben links). Versetzt man den Extrakt mit Lauge, so erfolgt eine rasche Braunfärbung (Abb. 5.3, oben rechts) unter Flockenbildung. Berliner Blau oder ähnliche Verbindungen haben sich nach Gleichung 5.2 unter Bildung von braunem Eisenhydroxid aufgelöst.

Nach einer Membranfiltration (0,45 µm) war das Filtrat farblos, im Filtrat war nur wenig Cyanid gelöst (Abb. 5.3) und der Filterrückstand war intensiv blau gefärbt. Es müssen demnach cyanidhaltige Partikel vorliegen, die > 0,45µm sind.

Extrahiert man die Probe viermal mit Wasser aus, so verschwindet nach der letzten Behandlung die blaue Farbe vollständig und die Eigenfarbe des Bodens, hier vermutlich die vom Quarz, trat hervor (Abb. 5.3, unten links und rechts). Die Cyanide in dieser Tiefe müssen demnach ganz in partikulärer Form vorliegen. Diese Besonderheit war bei keiner anderen Probe zu beobachten. In 400 cm Tiefe liegen die Cyanide ausschließlich echt gelöst vor.

Von dieser Probe und drei anderen wurden röntgenographische Spektren aufgenommen. Sie sind zusammen mit dem von Berliner Blau in der Abbildung 5.4 dargestellt. Berliner Blau hat vier starke Reflexe, die bei 0,230 nm, 0,256 nm, 0,392 nm und 0,512 nm liegen. Die Probe mit den höchsten Cyanid-Konzentrationen (#2136) zeigt im Bereich dieser Reflexe hohe Intensitäten. Bei den anderen Proben sind die Intensitäten mit Ausnahme der Reflexlage bei 0,230 nm schwächer ausgeprägt. Die Reflexlagen sind koinzidenzfrei und belegen damit die Existenz von Berliner Blau in diesen Proben. Auf die Schwierigkeiten der Identifikation mit der Röntgendiffraktometrie von Substanzen, die nur in niedrigen Konzentrationen vorliegen, sei verwiesen (siehe Kapitel 4.5). In der Probe mit dem hohen partikulären Cyanid-Anteil liegen gleichzeitig hohe Ammoniumgehalte vor. Es besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Ammoniums Bestandteil von Eisencyankomplexen ist und die Partikel nicht nur Berliner Blau-Partikel sind.

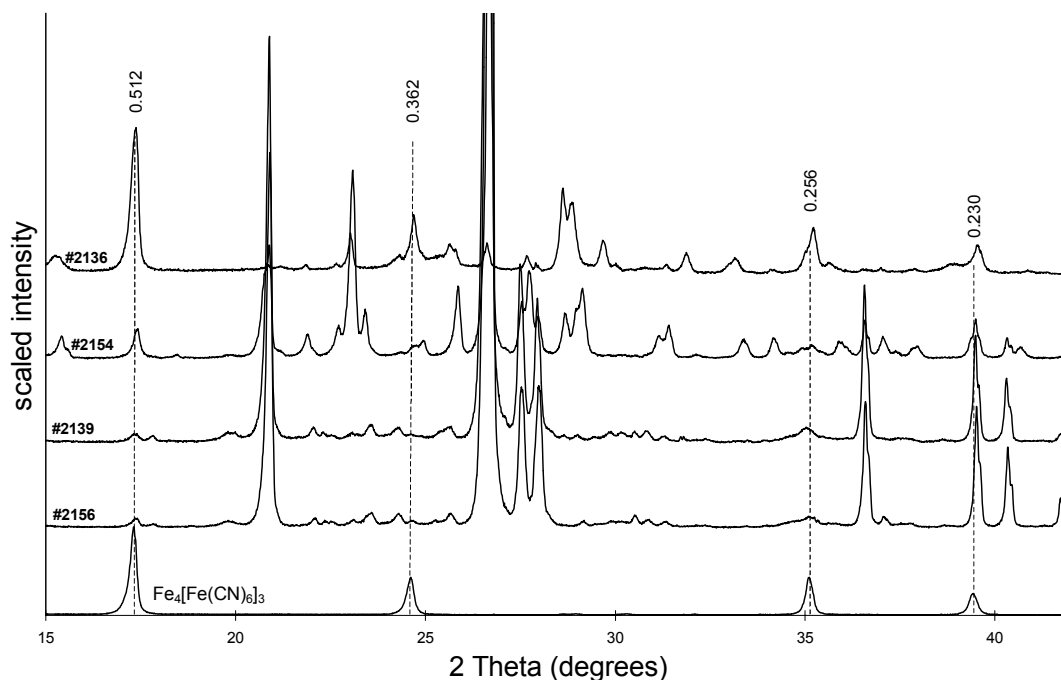


Abbildung 5.4 Pulver-Röntgendiffraktogramme von synthetisch hergestelltem Berliner Blau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, und von vier cyanidbelasteten Kokereiböden. #2136 = 63.200 mg CN kg^{-1} ; #2154 = 6.530 mg CN kg^{-1} ; #2139 = 2.510 mg CN kg^{-1} ; #2156 = 2.500 mg CN kg^{-1} . Das Berliner Blau-Diffraktogramm ist 0,2fach dargestellt. Einige der stärksten Reflexe mit den d-Werten in nm sind dargestellt.

5.5. Zusammenfassende Betrachtung

5.5.1. Allgemeines

Die alkalische Extraktion liefert mit Ausnahme einiger Proben Ergebnisse, die dem Verfahren E DIN ISO 11262 [1994] statistisch gesehen ähnlich sind. Bei Proben, die $> 5.000 \text{ mg CN kg}^{-1}$ enthalten, liefert das ISO-Verfahren jedoch Minderbefunde. Sind die Gehalte wesentlich höher, wie das beispielsweise bei Gasreinigungsmassen der Fall ist, ist das ISO-Verfahren überhaupt nicht anwendbar. Somit ist offensichtlich, dass die alkalische Extraktion geeigneter als das ISO-Verfahren ist, Cyanide in Kokereiböden zu bestimmen. Unterstützt wird dieser Befund dadurch, dass bei den pH-abhängigen Löslichkeitsversuchen in zwei Proben sich mehr Cyanide lösten, als nach dem ISO-Verfahren überhaupt in den Proben enthalten sind. Bei dem alkalischen Extrakt war das nicht der Fall. Um sicherzugehen, dass die Extraktionskraft ausreicht, sollte die Natronlauge ausreichend konzentriert sein.

Die hier eingesetzte 1 M NaOH erfüllt dieses Kriterium. Der alkalische Extrakt hat weiterhin den Vorteil, dass sich damit feuchte und schwer homogenisierbare Proben untersuchen lassen, denn durch Auswahl ausreichend großer Extraktionsgefäße können große Einwaagen gewählt werden.

Das ist besonders bei Kokereiböden und Gasreinigungsmassen mit ihren inhomogen verteilten Cyaniden von großem Vorteil. Darüber hinaus verhindert ein alkalisches Extraktionsmittel die Entgasung von Blausäure, was aus Gründen der Arbeitssicherheit zu begrüßen ist. Wie bei den Gichtgasschlämmen führt eine fehlerhafte Bestimmung des Cyanidgehalts in Böden streng genommen zu einer Rechtsunsicherheit: Die Cyanidgehalte werden zwar nach einer rechtsverbindlichen Norm bestimmt, der Aufschluss ist aber naturwissenschaftlich gesehen fehlerhaft, da nicht quantitativ. Daher wird vorgeschlagen, Cyanide in belasteten Böden und Abfällen vor dem Aufschluss mit Natronlauge zu extrahieren und diesen Extrakt nach dem DIN-Verfahren 38405 [DEV 1988]/E DIN ISO 11262 [1994] für 1 h aufzuschließen [MANSFELDT, BIERNATH, 2001].

KJELDSSEN [1999] gab einen Überblick über Cyanid-Konzentrationen in Böden. Danach sind folgende Bereiche zu finden:

- 10 bis 1.000 mg CN kg⁻¹ in einem niederländischen Boden,
- 10 bis 5.000 mg CN kg⁻¹ und 50 bis 1.800 mg CN kg⁻¹ in zwei britischen Böden und
- < 0,005 bis 0,5 mg CN kg⁻¹ in 220 unbelasteten Bodenproben aus den U.S.A.
- Weitere Angaben belaufen sich auf folgende Größenordnungen:
- 900 bis 7.600 mg CN kg⁻¹ in drei britischen Böden [ERL, 1987],
- 0,22 bis 2.700 mg CN kg⁻¹ in einem deutschen Zechen-Kokereiboden [MANSFELDT et al., 1998],
- bis 5.000 mg CN kg⁻¹ auf der Oberfläche von Makroporen [MANSFELDT et al., 1998] und
- 24.000 bis 40.000 mg CN kg⁻¹ in gebrauchten britischen Gasreinigungsmassen (ERL, 1987).

Cyanid-Gehalte in Böden können nach diesen Angaben und den eigenen Ergebnissen einen extrem weiten Bereich abdecken. In unbelasteten Böden liegen die Gehalte oft unter der Nachweisgrenze. In 6 stauwasserbeeinflussten Unterböden des Münsterlandes konnten keine Cyanide nachgewiesen werden wie eigene Untersuchungen zeigen (nicht dargestellt).

Wenn Cyanide in unbelasteten Böden nachgewiesen werden, sind sie wahrscheinlich biotischen Ursprungs (siehe Kapitel 2.4.1) und konzentrieren sich auf organische Auflagen und humose Oberböden. Bei Cyaniden sollte man von einem biogenen Hintergrundgehalt schreiben analog einem geogenen Hintergrundgehalt bei den Schwermetallen. In Kokerei - Böden ist die Spannweite in den Cyanidgehalten enorm groß.

Das liegt daran, dass der Cyanid-Eintrag über Gasreinigungsmassen diskret erfolgt. Folglich gibt es unbelastete Bereiche und Bereiche, die extrem hohe Belastungen von bis zu 6 Massen-% Cyanid aufweisen. Die diskrete Verteilung von Cyaniden in Kokereiböden erschwert eine repräsentative Probenentnahme und Sanierungsmaßnahmen.

Die Mobilität von Cyaniden in Kokerei- und Gaswerkstandorten wird im wesentlichen durch Lösung und Fällung gesteuert. Lösung und Fällung sind *pH*-abhängig. Das lässt Rückschlüsse für gesetzgeberische Maßnahmen zu. Bei der Festlegung von Grenz- oder Richtwerten für cyanidbelastete Standorte sollte die *pH*-abhängige Mobilisierbarkeit berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu Deutschland geschieht dies in den Niederlanden [ROSENKRANZ, 1988].

Hier wird empfohlen, bei Cyanidgehalten $> 50 \text{ mg CN kg}^{-1}$ in Verbindung mit *pH*-Werten > 5 und bei Cyanidgehalten $> 650 \text{ mg CN kg}^{-1}$ in Verbindung mit *pH*-Werten < 5 bei einem Schadensfall einzugreifen.

Eine Zufuhr von Alkalinität, beispielsweise in Form von carbonathaltigem Bauschutt, ist bei cyanidbelasteten Standorten kritisch zu beurteilen. Falls, wie in diesem Fall, carbonathaltige Sedimente anstehen, ist mit einer erhöhten Cyanid-Mobilität und verstärkter Grundwasser-Belastung zu rechnen.

Dass Berliner Blau zur Kolloidbildung neigt, ist bekannt [HOLLEMAN , WIBERG, 1985]. In diesem Kontext wird vom „löslichen“ Berliner Blau, KFeFe(CN)_6 , und „unlöslichem“ Berliner Blau, $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$, gesprochen [BUSER et al., 1977]. Damit ist aber nicht eine echte chemische Löslichkeit gemeint, sondern die Tendenz dieser Verbindungen, kolloidale Lösungen auszubilden. Das trifft auch für das „unlösliche“ Berliner Blau zu. MEEUSSEN et al. [1992a] weisen darauf hin, dass bei Anwesenheit großer Mengen von Berliner Blau es schwierig ist, das partikulär gelöste Berliner Blau vom echt gelösten (Eisencyankomplex) zu unterscheiden. Diese Aussage hat wichtige Implikationen.

Die Eisencyankomplex-Konzentrationen können bei einem gegebenen pH viel höher sein als es die Gleichgewichtskonzentration mit Berliner Blau zulässt. MANSFELDT et al. [1998] griffen diese Überlegungen auf und postulierten einen partikulären Transport von Berliner Blau in einem ehemaligen Zechenkokereiboden. Der Befund, der auf dem Gelände von „Hibernia“ gemacht wurde, beweist die Hypothese.

Ob die Partikel aus abgelagerten Gasreinigungsmassen ausgewaschen werden, ist fraglich. Sowohl Herne „Mont Cenis“ als auch Herne „Hibernia“ sind Standorte ehemaliger Zechen - Kokereien. Auf derartigen Standorten hat oft eine Cyanwasserstoff - Reinigung mittels Sonderverfahren stattgefunden (Übersicht 2.1). Bei diesem Verfahren bildeten sich lösliche und unlösliche Ammonium-Eisencyanverbindungen. Kam es zu Betriebsunfällen oder Betriebsstörungen, war ein Austrag dieser flüssigen Substrate in den Unterboden denkbar. In Abhängigkeit der ausgebrachten Flüssigkeitsmenge kann die Verlagerung der Cyanide schnell und tiefgründig erfolgt sein. Die Belastungssituation wie sie auf dem Gelände von „Hibernia“ vorzufinden ist, kann möglicherweise durch wenige Einzelstörungen hervorgerufen worden sein. Mit einem Transport in gelöster Form ist die festgestellte Cyanid-Belastung allein nicht zu erklären. Das Vorhandensein von einer partikulären Cyanid - Belastungen ist eindeutig belegt (Abb. 5.3). Wie in Herne „Mont Cenis“ [MANSFELDT et al., 1998] sind die Cyanide in einem sandigen Material akkumuliert. Für einen partikulären Cyanid-Transport sind bodenphysikalische Eigenschaften von großer Bedeutung.

Dazu gehören Grobporen wie alte Regenwurmgänge [MANSFELDT et al., 1998] oder ein Bodenartwechsel, der zu einem Sickerwasserstau führt. Partikuläre Cyanide können in diesen Bereichen ausgefiltert werden und akkumulieren. Zukünftige Arbeiten sollten sich mit der genauen Charakterisierung der Partikel, hinsichtlich Oberflächenladung und Größe, beschäftigen, um mobilitätsbestimmende Faktoren zu erfassen.

Standorte alter Gaswerke und Zechenkokereien könnten sich möglicherweise in der Ursache der Cyanid-Belastung unterscheiden. Neben den Cyaniden aus Gasreinigungsmassen (trockene Gasreinigung) können Cyanide aus Sonderverfahren (nasse Gasreinigung) diese Standorte belasten. Gaswerke und viele Zechen - Kokereien haben fast ausschließlich ihr Gas trocken gereinigt, während einige Zechenkokereien ihr Gas auch nass reinigten. Bei den Standorten in Herne ist das nicht mehr nachzuvollziehen.

Cyanide in stark sauren Gasreinigungsmassen sind nur schwer zu mobilisieren, während Cyanide aus nassen Sonderverfahren schnell die Unterböden und das Grundwasser belasten. Das könnte erklären, warum Cyanide einerseits den Charakter eines immobilen, andererseits den Charakter eines mobilen Schadstoffs haben.

5.5.2. Gefährdungsabschätzung von cyanidbelasteten Kokerei-Standorten

Hier kann im wesentlichen darauf verwiesen werden, dass in Böden ehemaliger Kokereien die Cyanide in Form nicht toxischer Eisencyankomplexe gebunden sind. Eine unmittelbare Gefährdung des Menschen oder der Umwelt geht von diesen Cyaniden nicht aus (s. Kapitel 2). Der Belastungspfad Boden → Mensch kann demnach vernachlässigt werden. Kokereiböden können im Gegensatz zu Gichtgasschlämmen extrem versauert sein. Prinzipiell wären von dieser Eigenschaft her gesehen Blausäure-Entgasungen möglich. Die Cyanide liegen zwar als stabile Eisencyankomplexe vor, könnten an der Bodenoberfläche hypothetisch unter Lichteinwirkung zerfallen. Es gibt keine Arbeiten, die das untersucht haben. SHIFRIN et al. [1996] folgerten aus einem "worse case" Szenario (5% der Fläche eines ehemaligen Gaswerkstandortes ist mit Gasreinigungsmasse, die 36.000 mg Gesamtcyanid kg^{-1} und 5 mg freies CN kg^{-1} enthält, belastet), dass die HCN-Entgasungen in der Luft rasch zu nicht letalen Dosen verdünnt und verteilt werden. Der Belastungspfad Boden → Luft → Mensch kann somit ebenfalls vernachlässigt werden. Als entscheidender Belastungspfad bleibt der Weg Boden → Grundwasser → Trinkwasser/Oberflächenwasser übrig. Gelangen die Eisencyankomplexe mit Licht in Kontakt, zerfallen sie zu Blausäure. Bei Austritt von eisencyanbelasteten Grundwasser in Oberflächenwasser dürfte es in der Regel zu einer sehr starken Verdünnung kommen, so dass selten letale Dosen erreicht werden (analog zu Blausäure-Entgasungen). Allerdings kann sich bei einer Hebung von Grundwasser, beispielsweise zum Bewässern, das Problem verschärfen, und ist im Einzelfall näher zu bewerten. Die entscheidende Größe für eine Gefährdungsabschätzung ist nach den Cyanidgehalten die Bodenreaktion. Grundsätzlich kann bei pH-Werten > 5 bis 6 mit einer erhöhten Cyanid-Löslichkeit und damit Verlagerung in das Grundwasser gerechnet werden.

Weitere beurteilungsrelevante Parameter sind in Kokereiböden die organische Schadstoffe, im wesentlichen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (sie entsprechen den erhöhten Spurenmetallgehalten von Zn, Pb und Cd in Gichtgasschlamm). Sie sind in der Regel für eine Gefährdungsabschätzung, zumindest was den Pfad Boden → Mensch angeht, relevanter als die Cyanide.

5.5.3. Kokereiböden: Sicherung / Sanierung

Mikrobiologische Sanierungsverfahren kommen für eisencyanbelastete Standorte nicht in Frage, da zur Zeit keine in dieser Hinsicht effektiv arbeitenden Verfahren bekannt sind und der natürliche Abbau viel zu langsam erfolgt („natural attenuation“). Bei extrem belasteten Standorten bleibt in der Regel nichts weiter übrig, als die Belastungsherde zu entfernen (auskoffern) und endzulagern oder zu verbrennen. Sollten Cyanide in hohen Konzentrationen vor Ort verbleiben, ist ihre pH-abhängige Mobilisierung bei Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen von Bedeutung. Alle Massnahmen, die den pH-Wert eines Standortes in den neutralen bis schwach alkalischen Bereich verschieben, sollten unterbleiben. Hierzu gehört eine Kalkung, das Ausbringen von carbonathaltigen humosen Oberboden oder die Einlagerung von Bauschutt oder Schlacken, die alkalisch sein können. Im Grundwasser vorhandene Cyanide können gehoben werden und mittels chemischer Verfahren durch Oxidation zerstört werden oder durch Zugabe von Fe^{3+} -Ionen als Berliner Blau gefällt werden. Belastetes Grundwasser ist hydraulisch zu erfassen und zu reinigen. Da Eisenoxide (speziell Goethit) Eisencyankomplexe im Sauren stark binden, könnten sie eine effektive Barriere gegenüber Cyanid-Austrägen darstellen.

6. Vergleichende Betrachtung von Gichtgasschlämmen und Kokereiböden

Zum Abschluss sollen die Ergebnisse in der Reihenfolge Bindungsverhältnisse, Toxizität, *pH*-Einfluss auf die Löslichkeit, Cyanid-Konzentrationen, stabile Isotopen-Zusammensetzung des Stickstoffs im Cyanid und Anzahl der betrachteten Standorte in Deutschland vergleichend diskutiert werden. In der Abbildung 6.1 ist der Vergleich zwischen Cyaniden in Gichtgasschlämmen und Kokereiböden zusammengefasst.

Bindungsverhältnisse

In beiden Substraten liegen die Cyanide in Form einer Festphase vor. Weil es sich um künstliche und nicht um natürliche Substanzen handelt, sind diese Festphasen Verbindungen und keine Minerale. Für die Löslichkeit einer Verbindung ist das Löslichkeitsprodukt entscheidend. In beiden Fällen handelt es sich um schwerlösliche Eisencyanverbindungen, womit die Löslichkeit an sich gering ist. Für eine Festphase ist der Prozess der Lösung-Fällung entscheidend für das Löslichkeitsverhalten und damit für das Verhalten in der Umwelt. Neben dem *pH*-Wert (siehe unten) beeinflusst die Ausbildung anorganischer Komplexe, z.B. mit Kalium und Calcium, die Löslichkeit von Eisencyankomplexen. Das Redoxpotential bestimmt die Verteilung zwischen dem Eisencyan(II)- und (III)- Komplex und beeinflusst so die Löslichkeit [MEEUSSEN et al., 1995]. Weil der Eisencyan(II)- Komplex kinetisch stabil ist, kann er aber unter oxidierenden Bedingungen existent sein. Es ist schwierig, diesen Aspekt bei der Modellierung der Speziesverteilung zu berücksichtigen. Daneben beeinflusst das Redoxpotential die Löslichkeit, indem unter reduzierenden Bedingungen aus der Auflösung von Oxiden Mangan(II)- und Eisen(II)- Ionen freigesetzt werden. KEIZER et al. [1995] diskutieren die Fällung von Mangan-Eisencyanverbindungen. Weitere Untersuchungen, die den Einfluss des Redoxpotentials auf die Löslichkeit von Eisencyankomplexen unter dem Einfluss definierter Redoxpotentiale in Mikrokosmenversuchen beschreiben, werden zukünftig durchgeführt. Gerade unter stark reduzierenden Bedingungen ist die Fällung von Berliner Weiß denkbar (siehe Kapitel 2.3.2.1), denn Eisen(II) - Ionen treten dann in höheren Konzentrationen auf als Mangan(II) - Ionen. Da Kokerei - Böden und Gichtgasschlämme bewachsen sein können, ist eine Komplexierung von Zink, vor allem aber von Eisen(III) durch natürliche gelöste organische Substanz (Rhizosphäre) möglich, wodurch die Löslichkeit erhöht wird.

Die Existenz von partikulären Cyanid - Verbindungen in Kokereiböden ist sicher. Die Bindungsform des partikulären Cyanids ist dagegen nicht ganz klar.

Neben Berliner Blau können es dem Berliner Blau ähnliche Verbindungen sein, wie beispielsweise Ammonium-Eisencyanverbindungen.

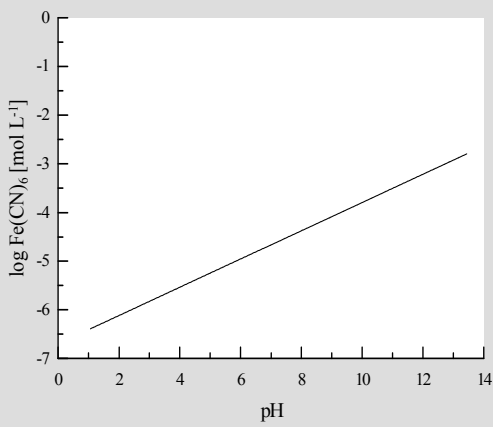
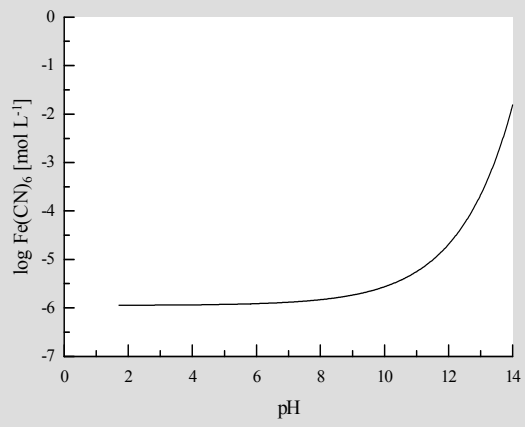
	KOKEREI	GICHTGASSCHLAMM
Bindungsform	• $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ • $K_{\text{so}} = 10^{-84,5}$ • $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] ?$ • $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] ?$	• $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ • $K_{\text{so}} = 10^{-39,5}$
Toxizität	• sehr gering	• sehr gering
pH-Einfluss auf Löslichkeit		
Konzentrationen	• 8 ... 63.000 mg CN kg ⁻¹	• 370... 11.000 mg CN kg⁻¹ Herne • 2.700...9.600 mg CN kg⁻¹ Lübeck • 5.300 mg CN kg⁻¹ Duisburg
Entstehung des Cyanwasserstoffs	• $\text{NH}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2$	• $2 \text{M} + 2 \text{C} + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{MCN}$
Isotopenzusammensetzung des Stickstoffs	• N aus Steinkohle • $\delta^{15}\text{N}$ im $\text{Fe}(\text{CN})_6 = -2 \dots +6 ?$	• N aus Luft • $\delta^{15}\text{N}$ im $\text{Fe}(\text{CN})_6 = 0 ?$
Anzahl der Standorte	• 1064 Gaswerke • 249 Zechenkokereien	• mindestens 15 Deponien

Abbildung 6.1 Vergleich von Cyaniden in Gichtgasschlammern und Kokereiböden. M steht für Kalium oder Natrium. K_{so} , Löslichkeitsprodukt.

Toxizität

Die chemische Bindungsform kann entscheidend die Toxizität einer Substanz steuern. Cyanide sind in dieser Hinsicht lehrbuchartig: Freie Cyanide sind extrem toxisch, und stark komplex gebundene Cyanide sind nicht toxisch. Im Gichtgasschlamm und in Kokereiböden liegen die Cyanide in Form von sehr stabilen und nicht toxischen Eisencyankomplexen vor. Hieraus ist zu folgern, dass von in Böden ehemaliger Kokereien und in Gichtgasschlämmen vorkommenden Cyaniden keine unmittelbare Gefährdung der Umwelt ausgeht. Bei Gefährdungsabschätzungen ist dieser Aspekt zu berücksichtigen. Allerdings können Eisencyankomplexe über das Grundwasser in Oberflächengewässer eingetragen werden. Dort zerfallen sie rasch infolge Photolyse zum freien Cyanid. Die Möglichkeit des Austritts in Oberflächengewässern muss bei einer Gefährdungsabschätzung einbezogen werden. Daneben ist zu beachten, dass bei einer Hebung von Grundwasser, z.B. zur Gewinnung von Trinkwasser oder zur Bewässerung, belastetes Wasser mit (Sonnen)Licht in Kontakt kommen kann. Im Rahmen dieser Studie wurde ein Fall in Nordrhein-Westfalen bekannt, bei dem eisencyanidbelastetes Grundwasser von Kleingärtnern zur Bewässerung benutzt wurde. Ordnungsbehörden müssen derartige Belastungspfade berücksichtigen. Im photolytischen Zerfall der Eisencyankomplexe liegt die eigentliche Problematik von in Gichtgasschlämmen und Kokereiböden vorkommenden Cyaniden.

pH-Einfluss auf Löslichkeit

Die wichtigste Größe für die Löslichkeit von Cyaniden in Gichtgasschlämmen und in Kokereiböden ist der *pH*-Wert. Sowohl die Löslichkeit des Berliner Blaus als auch die des Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) nimmt mit steigendem *pH*-Wert zu (Abb. 6.1). Der *pH*-Bereich, ab dem die Löslichkeit zunimmt, ist sehr verschieden. Unter den Bedingungen in Böden setzt eine stärkere Auflösung von Berliner Blau in einem *pH*-Bereich von 5 bis 6 ein. Für das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) in den Gichtgasschlämmen liegt ein Bereich von *pH*-Wert 12 bis 13 vor. Verursacht wird das durch den sehr unterschiedlichen Zahlenwert der ersten Hydrolysekonstante des dem Komplex zugehörigen Kation. Für das Eisen(III) - Ion liegt die Hydrolysekonstante bei $pK_{H1} = 2,19$ und für das Zink-Ion bei $pK_{H1} = 8,96$ [STUMM, MORGAN, 1981]. Unterhalb des Zahlenwertes der Konstante liegen die Kationen in der Lösung überwiegend hydratisiert (frei) vor. Oberhalb der Konstante hydrolysieren die Kationen. Im Fall des Eisens bilden sich außerordentlich schwerlösliche Eisen(hydr)oxide.

Das setzt ab einen pH -Wert von ungefähr > 3 ein und führt zur Auflösung von Berliner Blau in belasteten Böden.

Da naturgemäß der pH -Wert von Unterböden ansteigt, nimmt die Löslichkeit von Berliner Blau im Boden von oben nach unten zu. Die Auflösung des Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) ist ebenso vom pH abhängig. Sie setzt aber erst in einem stark alkalischen Bereich ein, während die Löslichkeit von Berliner Blau schon im schwach sauren bis neutralen Bereich relativ hoch ist. Das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) ist demzufolge über einen viel weiteren pH -Bereich stabiler als das Berliner Bau. Für eine potenzielle Umweltgefährdung ist das von sehr großer Bedeutung. Das in dem Gichtgasschlamm gebundene Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) kann im Gegensatz zum Berliner Blau der Kokereiböden als außerordentlich stabil und somit immobil angesehen werden.

Cyanid-Konzentrationen

Gichtgasschlämme sind immer und in relativ großen Konzentrationen mit Cyaniden belastet. Das hier untersuchte Spektrum umfasst zwar nur drei Hochofenstandorte, doch da der Prozess der Roheisenerzeugung ähnlich abläuft, ist damit zu rechnen, dass Gichtgasschlämme unabhängig vom Hochofenstandort cyanidhaltig sind. STEUER [1986] berichtet von Konzentrationen, die mit 40 mg CN kg^{-1} um das fast 10fache niedriger sind als die hier gefundene geringste Konzentrationen. Ob das auf Unzulänglichkeiten der Methode DIN 38405 beruht, die eigentlich die Cyanidanalytik in Wässern beschreibt und früher für die Cyanidanalytik von Schlämme benutzt wurde, kann abschließend nicht geklärt werden. Die Cyanid-Konzentrationen in Kokereiböden umfassen eine viel größere Spannweite als in Gichtgasschlämmen. Allerdings treten die höchsten Konzentrationen stets in Gasreinigungsmassen oder stark mit Gasreinigungsmassen durchmischten Böden auf. Durchschnittlich belastete Kokereiböden haben Konzentrationen, die denen von Gichtgasschlämmen ähnlich sind. Im Gegensatz zu Gichtgasschlämmen gibt es aber cyanidfreie oder nur sehr gering mit Cyanid belastete Proben von Kokereien. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Cyanide in Kokereiböden heterogen verteilt sind, während sie in Gichtgasschlämmen homogen verteilt vorkommen.

Isotopen-Zusammensetzung des Cyanid-Stickstoffs

Im Ruhrgebiet existieren 211 ehemalige Zechenkokerei-Standorte [MANSFELDT, 2000], häufig auf engem Raum nebeneinander. So befinden sich im Nahbereich der in dieser Arbeit untersuchten Gichtgasschlamm-Deponie zwei alte Zechenkokereien. Das Grundwasser im Umfeld der Deponie und Kokereien ist mit Cyaniden belastet. Mittels hydrogeologischer Methoden lässt sich nicht klären, ob die Cyanide aus dem Deponiekörper oder/und den Kokereiböden stammen.

Die Frage stellt sich, welche Altlast für den Cyanid-Schaden im Grundwasser verantwortlich ist und ob es eine Möglichkeit gibt, zwischen den Cyaniden zu differenzieren. Zwar gibt es im Feststoff Unterschiede in der Cyanid-Bindungsform, doch ist die im Grundwasser vorhandenen Cyanid-Spezies dieselbe, ein Eisencyankomplex. Mittels einer nasschemischen Methode ist deshalb keine weitere Differenzierung und Zuordnung zu einer Schadensquelle möglich. Durch die Messung stabiler Stickstoff-Isotope gibt es theoretisch eine Alternative, die zwei Quellen voneinander zu unterscheiden. Im Eisencyankomplex ist neben Eisen und Kohlenstoff Stickstoff enthalten. Dieser Stickstoff hat eine vom Produktionsprozess abhängige Quelle. Im Kokereiprozess entstammt der Stickstoff ausschließlich der Steinkohle und im Hochofenprozess ausschließlich der Luft (Abb. 6.1). Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Steinkohle liegen nach FAURE [1986] in einem Bereich von -2,5‰ und +6,3‰. Unterstellt man, dass während der Pyrolyse von Steinkohle und der Bindung von Blausäure an den Gasreinigungsmassen keine weitere Isotopen-Fraktionierung auftritt, so müsste der im Eisencyankomplex gebundene Stickstoff gleiche Isotopenwerte wie in der Steinkohle aufweisen. Im Hochofenprozess entstammt der Stickstoff der Luft, und die Isotopen-Zusammensetzung des zunächst gebildeten Natrium- und Kaliumcyanids müsste dem der Luft gleichen. Unterstellt man, dass bei der Fällung von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) keine Isotopenfraktionierung auftritt, dann müsste der in dieser Verbindung gebundene Stickstoff eine Isotopen-Zusammensetzung wie der von Luft-Stickstoff haben, nämlich $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$. Bevor eine Bestimmung der Isotopen-Zusammensetzung von Eisencyankomplexen im Grundwasser, die Anreicherung über Anionenaustauscher ist hier denkbar, erfolgt, sollte geklärt werden, ob tatsächlich Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung der Festphasen existieren. Das herauszufinden, dürfte relativ einfach sein, denn das Berliner Blau und das Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) lassen sich mittels einer Lauge aus den Kokereiböden und Schlämmen extrahieren.

Es besteht die Möglichkeit, entweder das Extrakt direkt hinsichtlich der Isotopen-Zusammensetzung zu untersuchen oder aber das Extrakt zu destillieren, um den im Eisencyankomplex gebundenen Stickstoff in blausäuregebundenen Stickstoff zu überführen. Bei der Destillation darf es nicht zu einer Isotopen-Fraktionierung kommen. Sind zwischen den in den Kokereiböden und Gichtgasschlämmen vorhandenen cyanidhaltigen Festphasen signifikante Unterschiede in der Isotopen-Zusammensetzung, ist es sinnvoll, cyanidbelastetes Grundwasser in dieser Hinsicht zu untersuchen, um Verursacher zu ermitteln.

Anzahl der Standorte

Während Gaswerke und Zechen - Kokereien fast regelmäßig in den Altlasten - Dateien der Kreise und kreisfreien Städte Deutschlands verzeichnet sind, ist das bei den Gichtgasschlamm-Deponien so gut wie nie der Fall. Selbst in Regionen, in denen viele roheisenproduzierende Hochöfen existierten, sind Gichtgasschlamm-Deponien selten erfasst. Die Zahlenangabe in Abbildung 6.1 ist daher eine Mindestanzahl. Von den 21 aktenkundigen Schlamm-Deponien liegen 9 in Nordrhein-Westfalen, 3 in Sachsen-Anhalt, je 2 in Bayern, Brandenburg, Niedersachsen und Saarland und 1 in Schleswig-Holstein. Da jeder Hochofen Gichtgasschlamm produziert, könnte man über die Anzahl von Hochofenstandorten, mehrere Hochöfen wurden häufig an einem Standort zusammengefasst und beschickten aber nur eine Deponie, auf die potenzielle Anzahl von Gichtgasschlamm-Deponien schließen. Das Ausmaß der Belastung ist aber nicht an die Zahl von Deponien gebunden, denn die Schlämme wurden in der Vergangenheit irgendwo verklappt oder abgelagert und nicht immer deponiert. Das war der Fall bei der „Lübecker Metallhütte“, die den Schlamm lange Zeit in die Ostsee verklappte. Von der Zahl der Standorte her ist das Ausmaß cyanidbelasteter Kokereistandorte größer als von Gichtgasschlamm-Deponien. Berücksichtigt werden muss, dass die Größe der Schlamm-Deponien im Gegensatz zu cyanidbelasteten Kokereiflächen sehr erheblich sein kann. Die Fläche des „Schalker Vereins“ beispielsweise beträgt ungefähr 4 ha und das Volumen der abgelagerten Schlämme wird auf 250.000 m³ geschätzt.

7. Zusammenfassende Betrachtung im Hinblick auf ordnungsbehördliche Entscheidungen

Ziel dieser Studie war es, die Mobilität und Mobilisierbarkeit von Cyaniden in deponierten Gichtgasschlamm (Hochofengasschlamm) und Kokereiböden (Kokereien der Gaswerke, Zechen und Hochöfen) zu bestimmen und vergleichend zu bewerten. Um diese Fragestellung zu beantworten, wurden Teilfragen aufgeworfen.

Zur Ermittlung des Ausmaßes der Umweltrelevanz wurde eine bundesweite Befragung durchgeführt. Demnach existieren in Deutschland mindestens 1.300 Standorte ehemaliger Gaswerke (81%) und Zechen- sowie Hochofen - Kokereien (19%). Von diesen Standorten sind mittlerweile 58% untersucht und 24% gesichert oder saniert worden. Angaben zu Gichtgasschlamm-Deponien oder - Ablagerungen sind nur lückenhaft, da sie von vielen Ordnungsbehörden nicht erfasst werden.

Mindestens 15 Gichtgasschlamm-Deponien sind bekannt; die Anzahl ehemaliger Hochofenstandorte und damit potentieller Schlamm-Deponien oder - Ablagerungen ist aber deutlich größer. Im einzelnen können die eingangs gestellten Fragen hinsichtlich der Gichtgasschlamm wie folgt beantwortet werden:

(1) Wie sind die Gichtgasschlamm in chemischer und mineralogischer Hinsicht zusammengesetzt?

Gichtgasschlamm sind durch hohe Kohlenstoff- (6,9 bis 41 Massen%) und Eisengehalte (5,8 bis 28 Massen%) gekennzeichnet. Eisen entstammt dem im Hochofen eingesetzten Eisenoxiden, Kohlenstoff dem Koks und carbonatischen Zuschlägen. Aus umwelthygienischer Sicht sind zudem Zink (15,7 bis 86,4 g Zn kg⁻¹), Blei (1,42 bis 19,5 g Pb kg⁻¹) und Cadmium (5 bis 95 mg Cd kg⁻¹) erwähnenswert. Wichtige Minerale sind diverse Eisenoxide (Hämatit, Magnetit, Wüstit) und Carbonate (Calcit, Dolomit). Besonders hoch ist der röntgenamorphe Anteil (40 bis 80 Massen-%). Er ist nicht näher identifizierbar. Vermutlich umfasst er Koks und nichtkristalline Oxide von Eisen, Zink und Blei.

(2) Welche Cyanidgehalte treten in den Gichtgasschlämmen auf ?

Bevor diese Frage beantwortet werden konnte, musste geprüft werden, ob die saure Rückflussdestillation für die Cyanid-Bestimmung nach DIN 38405 [DEV, 1988] und E DIN ISO 11262 [1994] uneingeschränkt auf Gichtgasschlämme anwendbar ist. Die vorgeschriebene Aufschlusszeit von 1 Stunde bei DIN 38405 [DEV, 1988] ist für eine quantitative Cyanidbestimmung nicht ausreichend.

Erst wenn die Aufschlusszeit wie bei E DIN ISO 11262 [1994] auf 2 Stunden erhöht wurde, war die Ausbeute quantitativ. Gleichwertig mit diesem 2stündigen Aufschluss sind die Ergebnisse einer dreifach wiederholten alkalischen Extraktion (NaOH; das Extrakt wurde in Anlehnung an DIN 38405 [DEV, 1988] für 1 Stunde aufgeschlossen). Alle untersuchten Schlämme sind cyanidhaltig mit Konzentrationen von 400 bis 12.300 mg CN kg⁻¹ (alkalische Extraktion). Prüfwerte, die in der Bundesbodenschutzverordnung aufgeführt sind und sich auf Gesamtcyanid beziehen, werden somit stets überschritten (sie reichen in Abhängigkeit der Bodennutzung von 50 bis 100 mg CN kg⁻¹).

(3) Welche Cyanid-Bindungsformen herrschen vor ?

Nasschemische Untersuchungen lassen folgern, dass in den Gichtgasschlämmen keine extrem toxischen freien Cyanide und leicht freisetzbaren Cyanide vorkommen. Die Cyanide liegen ausschließlich als nicht toxische Eisencyanokomplexe, [FeCN)₆], vor. In Übereinstimmung damit steht die in den Schlämmen mittels Pulver- Röntgendiffraktometrie erfolgte Identifikation der eisencyanidhaltigen Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II)nonahydrat, K₂Zn₃[Fe^{II}(CN)₆]₂ · 9H₂O. Diese Verbindung ist nur im sehr stark alkalischen Bereich löslich.

(4) Welche Mobilität und Mobilisierbarkeit weisen Cyanide in Gichtgasschlämmen auf ?

Gichtgasschlämme weisen pH-Werte von 5 bis ca. 9 auf. Unter diesem pH-Milieu ist die Löslichkeit der Cyanide sehr gering, was aus den aktuell gelösten Cyanidkonzentrationen (wässriger Auszug gemäß DIN 38 414, Teil 4 [DEV, 1984]) gefolgert werden kann. Im wässrigen Auszug oberflächennaher Gichtgasschlämme liegen die Gehalte im Mittel bei 530 µg CN L⁻¹, entsprechend 0,31% vom Gesamtgehalt. pH_{stat}- Versuche zeigten, dass unter sauren bis extrem sauren Bedingungen (pH 2 bis 5) kein Cyanid mobilisiert wird. Weil im Säuren Zn- Ionen freigesetzt werden, wird das Löslichkeitsprodukt von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O laufend überschritten.

Daher werden die Cyanide bei Versauerung von Gichtgasschlämmen nicht gelöst und bleiben immobil in dieser Festphase gebunden. Bei Basenzufuhr war erst bei pH-Werten größer 12 bis 13 eine erhöhte Cyanidlöslichkeit zu beobachten, was in Übereinstimmung mit der Existenz von Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O steht. Daraus ergibt sich, dass die Cyanide in Gichtgasschlämmen über einen außerordentlich weiten pH-Bereich (pH 2 bis 12) stabil in der Phase Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O gebunden sind. Darüber hinaus werden gelöste Eisencyankomplexe von einigen Gichtgasschlämmen sehr stark, von anderen schwächer gebunden, wie aus Adsorptionsuntersuchungen gefolgert werden kann.

Zusätzlich zur Fällung ist die Adsorption ein zusätzlicher Mechanismus, der die Mobilität von Cyaniden in Gichtgasschlämmen einschränkt. Welche Bestandteile im Schlamm die Eisencyankomplexe sorbieren, konnte nicht geklärt werden.

(5) Welche Gefahren für das Grundwasser und den Menschen gehen von Cyaniden in Gichtgasschlämmen, auch unter Berücksichtigung sich ändernder Rahmen-/Milieubedingungen, aus ?

Eisencyankomplexe sind nicht toxisch. Daher geht keine unmittelbare Gefahr von den in Gichtgasschlämmen gebundenen Cyaniden aus. Gelangen gelöste Eisencyankomplexe jedoch mit Licht in Kontakt (z.B. bei Hebung von Grundwasser), zerfallen sie relativ rasch zur extrem toxischen Blausäure.

Hierin ist ihr umweltgefährdendes Potential begründet. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften (extrem hohe Wasserspeicherfähigkeit, geringe Wasserleitfähigkeit) von Gichtgasschlamm und der Existenz der Verbindung Dikaliumtrizinkhexacyanoferrat(II) · 9H₂O ist die Mobilität von Cyaniden aktuell jedoch sehr gering. Daran wird sich langfristig nichts ändern, da bei einer allmählich eintretenden Versauerung des oberflächennahen Gichtgasschlammes (interne Säureproduktion der Vegetation, saure Deposition) die Cyanide nicht mobiler werden. Im Gegensatz zur geringen Mobilität der Cyanide konnten im mit dem Grundwasser in Kontakt stehenden Haldenfuss der Gichtgasschlamm-Deponie „Schalker Verein“ in Herne-Wanne erhöhte gelöste Cyanidgehalte (bis 15,3 mg CN L⁻¹ im wässrigen Auszug) festgestellt werden, die möglicherweise der ersten Beschickungsphase oder aber benachbarten Zechenkokereien (durch unterströmendes Grundwasser) entstammen. Zur Zeit ist es nicht möglich, darüber präzisere Angaben zu geben.

(6) Welche Sicherungs- oder Sanierungsmaßnahmen ergeben sich aus den gewonnenen Erkenntnissen für Gichtgasschlamm-Ablagerungen?

Kurzfristig sollten ungesicherte Gichtgasschlamm-Deponien für Menschen unzugänglich gemacht werden, um den Pfad Boden → Mensch zu unterbinden. Dies ist weniger durch das Cyanid als durch die Metalle Zink und vor allem Blei und Cadmium begründet. Mittelfristig sollten solche Deponien abgedeckt werden, um einen Austrag von Material durch den Wind zu vermeiden. Dabei ist die Art der Abdeckung in chemischer Hinsicht (sauer oder alkalisch) von untergeordneter Bedeutung, da weder Säure- noch Baseneintrag zu einer Mobilisierung von Cyanid führt. Ein Grundwassermonitoring und die Kenntnis der Grundwasserbewegung sind auf jeden Fall unabdingbar, um den Belastungspfad Boden → Grundwasser → Oberflächenwasser → aquatische Umwelt/Mensch bewerten zu können. Es sollten die Parameter Gesamtcyanid und die Spurenmetalle/Metalloide Zn, Pb, Cd und As untersucht werden.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass aufgrund energetischer Aspekte und des eingesetzten Materials der Prozess der Roheisenproduktion in Deutschland (und weltweit) relativ einheitlich gewesen war und ist. Daher können die in dieser Studie erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Bindungsformen und Mobilität von Cyaniden in Gichtgasschlämmen auf andere Standorte übertragen werden, was Prüfungen im Einzelfall natürlich nicht ausschließen soll.

Bei den Kokereiböden wurde folgenden Fragen nachgegangen:

(1) Ist die saure Rückflussdestillation nach E DIN ISO 11262 [1994] für die Gesamtcyanid-Bestimmung uneingeschränkt auf cyanidbelastete Kokereiböden anwendbar ?

Bei Cyanidgehalten $< 5.000 \text{ mg CN kg}^{-1}$ sind die E DIN ISO 11262-Methode und die alkalische Extraktion gleichwertig. Sind die Cyanidgehalte höher, treten bei der ISO-Methode Minderbefunde gegenüber der alkalischen Extraktion auf. Sind die Gehalte wesentlich höher, wie das beispielsweise bei Gasreinigungsmassen der Fall ist, versagt der Ausschluss in der Siede (ISO 11262), und diese Methode ist überhaupt nicht anwendbar. Im Gegensatz dazu lassen sich mit dem alkalischen Extrakt auch in extrem belasteten Proben Cyanide bestimmen. Somit ist offensichtlich, dass die alkalische Extraktion geeigneter als die ISO-Methode ist, Cyanide in Kokereiböden zu bestimmen. Eine fehlerhafte Bestimmung des Cyanidgehalts in Böden stellt eine Rechtsunsicherheit dar.

Daher wird vorgeschlagen, Gesamtcyanid in belasteten Böden und Abfällen vor dem Aufschluss aus den Feststoffen mit Natronlauge zu extrahieren und diesen Extrakt nach dem DIN 38405-Verfahren [DEV, 1988] aufzuschließen.

(2) Welche Cyanidgehalte treten in Kokereiböden auf ?

Cyanid-Gehalte in Kokereiböden können einen extrem weiten Bereich abdecken. In unbelasteten Teilbereichen liegen die Gehalte unter der Nachweisgrenze. Dort, wo Gasreinigungsmassen zwischen- oder endgelagert wurden, konnten bis zu 63 g CN kg^{-1} nachgewiesen werden: Ein Wert, der über den in Gichtgasschlämmen auftretenden Gehalten liegt. Die diskrete Verteilung von Cyaniden in Kokerei - Böden erschwert repräsentative Probenentnahmen und Sanierungsmaßnahmen.

(3) Mit welcher Mobilität und Mobilisierbarkeit von Cyaniden in Kokereiböden ist zu rechnen?

Die Löslichkeit von Cyaniden in Böden ehemaliger Kokereien wird im wesentlichen von der Bodenreaktion (pH -Wert) gesteuert: Mit steigendem pH steigt die Löslichkeit der Cyanide und ihre Mobilität wird größer. Das hängt damit zusammen, dass die Cyanide in diesen Böden vorwiegend als Berliner Blau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, gebunden sind.

Im Gegensatz zu Gichtgasschlämmen sind die im Berliner Blau gebundenen Cyanide schon in einem schwach sauren Bereich (pH 5 bis 6) relativ gut löslich, im schwach alkalischen Bereich steigt ihre Löslichkeit stark an. Mit Ausnahme stark versauerter Gasreinigungsmassen oder stark versauerter Teilflächen von Kokerei - Standorten, in denen die Cyanid-Löslichkeit sehr gering ist, kann allgemein festgestellt werden, dass die Cyanid-Mobilität in (vielen) Kokerei - Standorten größer als in Gichtgasschlämmen ist.

Insbesondere dort, wo carbonathaltige Gesteine anstehen, ist mit einer erhöhten Mobilität von Cyaniden in Böden und im Aquifer zu rechnen. Geologische Verhältnisse sind demnach besonders bei einer Gefährdungsabschätzung cyanidbelasteter Kokerei - Standorte zu berücksichtigen.

- (4) Gibt es Standorte, bei denen Hinweise auf einen partikulären Cyanid-Transport gegeben sind?

Zusätzlich zu einem Zechen - Kokereistandort konnte auf einem kokereigasverarbeitenden Fabrikgelände Hinweise auf einen partikulären Cyanid-Transport gefunden werden (blau gefärbte Extrakte von wässrigen Auszügen). Partikulärer Transport bedeutet, dass das Cyanid in fester Form als Berliner Blau oder Berliner Blau - ähnliche Verbindung transportiert wird und nicht aufgelöst werden muss. Dieser Befund hat wichtige Implikationen: Die Eisencyan-komplex-Konzentrationen können bei einem gegebenen pH viel höher sein als es die Gleichgewichtskonzentrationen mit Berliner Blau zulassen; unter diesen Umständen sind Cyanide selbst unter sauren Bedingungen mobil. Auf Zechenkokerei - Standorten hat oft eine gesonderte Cyanwasserstoff - Reinigung stattgefunden. Bei diesem Verfahren bildeten sich lösliche und unlösliche Ammonium-Eisencyanverbindungen. Kam es zu Betriebsunfällen oder Betriebsstörungen, war ein Austrag dieser flüssigen Substrate in den Unterboden möglich. In Abhängigkeit der ausgebrachten Flüssigkeitsmenge kann die Verlagerung der Cyanide schnell und tiefgründig erfolgt sein (schneller Stofftransport). Für einen partikulären Cyanid-Transport sind bodenphysikalische Eigenschaften von großer Bedeutung. Dazu gehören Grobporen wie alte Regenwurmgänge oder ein Bodenartwechsel, der zu einem Sickerwasserstau führt. Partikuläre Cyanide können in diesen Bereichen ausgefiltert werden und akkumulieren. Neben Cyaniden aus Gasreinigungsmassen (trockene Gasreinigung) können Cyanide aus Sonderverfahren (nasse Gasreinigung) Kokerei-Standorte belastet haben.

- (5) Welche Gefahr für das Grundwasser und den Menschen gehen von Cyaniden aus Kokereiböden, auch unter Berücksichtigung sich ändernder Rahmen-/Milieubedingungen, aus? Hinsichtlich der Gefahren kann auf die Antwort zur Frage (5) bei den Gichtgasschlämmen verwiesen werden, da die Cyanide in Kokerei-Böden ebenfalls als Eisencyankomplexe gebunden sind.

Im Gegensatz zu Gichtgasschlämmen reagieren die Cyanide im natürlicherweise vorkommenden pH -Bereich von Böden viel empfindlicher auf pH -Erhöhungen. Alle Sanierungsmassnahmen, die den pH -Wert cyanidbelasteter Kokereistandorte erhöhen (beispielsweise infolge von Kalkung, Ablagerung von carbonathaltigen Bauschutt u.a.), sind hinsichtlich des vorsorgenden Boden- und Grundwasserschutzes kritisch zu beurteilen.

Für minimale Cyanid-Löslichkeiten sind pH -Werte deutlich < 5 in belasteten Kokerei-Böden anzustreben. In diesem Fall besteht aber ein Konflikt mit erhöhter Spurenmetall-Löslichkeit und ungünstiger Eigenschaft des Bodens als Pflanzenstandort.

8. Literatur

AK Bodensystematik:

Systematik der Böden und der bodenbildenden Substrate Deutschlands.

Mitteilgn, Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 86, 1-180 (1998).

Adeloju, S. B. , Gawne, K. M.:

Determination of soluble cyanide in soil samples by differential pulse polarography.

Anal. Chim. Acta 188, 275-280 (1986).

Anonym :

J. Gasbel. 5, 47 (1862).

Arijs, E. , Brasseur, G. :

Acetonitrile in the stratosphere and implications for positive ion composition.

J. Geophys. Res. 91, 4003-4016 (1986).

Assmann, R. :

Entwicklung einer Gasreinigungsmasse zur Trockenentschwefelung von Brenngasen.

gwf-Gas/Erdgas 121, 23-27 (1980).

APHA :

Standard methods for the examination of water and wastewater. 19.

Ed., American Public Health Association, Washington, Cyanide 4500, 4.18-4.35 (1995).

Balagopalan, C. , Rajalakshmy, L. :

Cyanogen accumulation in environment during processing of cassava (manihot esculenta crantz) for starch and sago.

Water, Air, Soil Pollut. 102, 407-413 (1998).

Barber, C. V. , Pratt, V. R. :

Cyanide fishing in the Indo-pacific. Environment 8, 4-9 (1998).

Barrow, N.J. :

A simple equation to describe sorption of anions by goethite. Europ.

J. Soil Sci. 50, 151-155 (1999).

BBodSchV :

Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung - BBodSchV) vom 16.07.1999. BGBI. I., 1554-1582 (1999).

Bellomo, A. :

Formation of copper(II), zinc(II), silver(I) and lead(II) ferrocyanides. Talanta 17, 1109-1114 (1970).

Bengtsson, B.-E. , Triet, T. :

Tapioca-starch wastewater toxicity characterized by microtox and duckweed tests. Ambio 23, 473-477 (1994).

Blume, H.-P. :

Böden. In: Stadtökologie. Sukopp, H., Wittig, R. (Hrsg.), pp. 168-185, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1998).

Boening, D. W. , Chew, C. M. :

A critical review: general toxicity and environmental fate of three aqueous cyanide ions and associated ligands. Water, Air, Soil Pollut. 109, 67-79. (1999).

Bohn, H. L., Yong, F. , Chenghe, H. :

Hydrogen sulfide sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 1914-1917. (1989).

Borgmann, A., Claus, F., Gerds, D. , Musinszki, A. :

Ehemalige Gaswerksgebiete wirksamer sanieren. Umwelt (VDI) 11/12, 479-483.(1987).

Bosch, H., Haastert, H. P., Köhler, E. , Schürmann, E. :

Stickstoffbindung in Soda- und Hochofenschlacken. Arch. Eisenhüttenw. 40, 271-276. (1969).

Boucabeille, C., Bories, A., Ollivier, P. , Michel, G. :

Microbial degradation of metal complexed cyanides and thiocyanate from mining wastewaters. Environ. Pollut. 84, 59-67. (1994).

Buser, H. J., Schwarzenbach, D., Petter, W. , Ludi, A. :

The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times x\text{H}_2\text{O}$. Inorg. Chem. 16, 2704-2710. (1977).

Brückner, H. :

Über die Grundlagen der Trockenreinigung des Steinkohlegases von Schwefelwasserstoff. Gas-Wasserfach 47, 822-828. (1938).

Byers, W., Meyers, M. B. , Mooney, D. E. :

Analysis of soil from a disused gasworks. Water, Air, Soil Pollut. 73, 1-9. (1994).

Cheng, W. P. , Huang, C. :

Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. J. Colloid Interface Sci. 181, 627-634. (1996).

Cherryholmes, K. L., Cornils, W. J., McDonald, D. B., Splinter, R. C. :

Biological degradation of complex iron cyanides in natural aquatic systems, p. 502-511, In Cardwell, R.D., Purdy, R. , Bahner, R. C.: (eds.).

Aquatic Toxicology and Hazard assessment, ASTM Publication 854, Philadelphia. (1985).

Cicerone, R. J. , Zellner, R. :

The atmospheric chemistry of hydrogen cyanide: (HCN). J. Geophys. Res. 88, 689-696. (1983).

Cornell, R.M. , U. Schwertmann :

The Iron Oxides. Weinheim, VCH. (1996).

Crutzen, P. J. , Andreae, M. O. :
Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles.
Science 250, 1669-1677. (1990).

DEV :
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm
und Sedimente (Gru: ppe S).
Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser: (S 4).
DIN 38414, VCH-Verlag, Weinheim. (1984).

DEV :
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Anionen
(Gru: ppe D).
Bestimmung von Cyaniden DIN 38405, VCH-Verlag, Weinheim. (1988).

DEV :
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Bestimmung
der gesamten und der zusammengesetzten Alkalinität ISO 9963-1, VCH-Verlag,
Weinheim. (1995).

Diemers, H., Henkel, S., Naumann, E. , Schenck, H. :
Untersuchung der Ansatzbildung im Hochofenschacht. Stahl Eisen 85, 1240-1247. (1965).

DIN V 19736. :
Ableitung der Konzentration anorganischer und organischer Stoffe im Bodenwasser.

Dumestre, A., Chone, T., Portal, J.-M., Gerard, M. , Berthelin, J. :
Cyanide degradation under alkaline conditions by a strain of *Fusarium solani* isolated from
contaminated soils. Appl. Environ. Microbiol. 63, 2729-2734. (1997).

Eisenmann, R. :
Untersuchungen von Cyanidverbindungen in Gaswerkböden. gwf-Gas/Erdgas 132, 15-20.
(1991).

E DIN ISO 11262 :
Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Cyaniden. (1994).

E DIN EN ISO 14403 :
Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gesamten Cyanids und des freien Cyanids mit der
kontinuierlichen Fließanalytik. (1998).

E DIN 19738 :
Bodenbeschaffenheit – Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schad-
stoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial. (2000).

ERL, Environmental Resources Limited :
Problems arising from the redevelopment of gas works and similar sites. 2. Ed., Department
of the Environment, London. (1987).

FAO - Unesco :

Soil map of the world. Rom. (1998).

Faure, G. :

Principles of isotope geology. 2. Ed., John Wiley , Sons, New York. (1986).

Fuller, W. H. :

Cyanides in the environment with particular attention to the soil. In: Conference on cyanide and the environment. pp. 19-46, Geotechnical Engineering Program, Tucson. (1985).

Gmelin-Durrer :

Metallurgie des Eisens. Verlag Chemie, Weinheim. (1971).

Gorlt, A. :

Erfassung und Sanierung von Standorten ehemaliger Gaswerke in Hessen. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 142, Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.), Wiesbaden. (1992).

Grosskinsky, O., Hrsg., :

Handbuch des Kokereiwesens. Karl Knapp Verlag, Düsseldorf. (1957).

Guo, R., Chakrabarti, C. L., Subramanian, K. S., Ma, X., Lu, Y., Cheng, J. , Pickering, W. F. :

Sorption of low levels of cyanide by granular activated carbon. Water Environ. Res. 65, 640-644. (1993).

Gutsche, H. , Heike, T. :

Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgeländen - Einführung in die Problematik. gwf-Gas/Erdgas 130, 423-427. (1989).

Hack, A., Kraft, M., Selenka, F. , Wilhelm, M. :

Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminierten Umweltmaterialien in einem physiologienahen standardisierten „in vitro“-Verdauungssystem. Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz 8, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Essen. (1999).

Hamm, S. , Warneck, P. :

The interhemispheric distribution and the budget of acetonitrile in the troposphere. J. Geophys. Res. 95, 593-606. (1990).

Hartge, K. H. , Horn, R. :

Die physikalische Untersuchung von Böden. 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart. (1992).

Hipps, K. W., Dunkle, E. , Mazur, U. :

Adsorption of ferricyanide ion on alumina. Langmuir 4, 463-469. (1988).

Holleman, A. F. , Wiberg, E. :

Lehrbuch der anorganischen Chemie. 91.-100. Auflage, de Gruyter, Berlin. (1985).

Holzwarth, F., Radtke, H., Hilger, B. :
Bundesbodenschutzgesetz. Schriftenreihe Bodenschutz und Altlasten, Band 5, Erich Schmidt Verlag, Berlin. (1998).

Jallan, G., Pandey, G. S. :
Blast furnace gas cleaning sludge as adsorbent of some toxic ions. Res. Ind. 37, 143-145. (1992).

Jander, G., Blasius, E. :
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 13. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart. (1989).

Jannusch, B., Mansfeldt, T., Specovius, J. :
Charakterisierung von Cyaniden in Böden und industriellen Abfällen mit der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie. Z. Umweltchem. Ökotox. 14, im Druck. (2002).

Jansen, J., Laatz, W. :
Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows. Springer Verlag, Berlin. (1994).

Kawamura, S., Kurotaki, K., Izawa, M. :
Preparation and ion-exchange behavior of potassium zinc ferrocyanide. Bull. Chem. Soc. Japan 42, 3003-3004. (1969).

Keizer, M. G., van Riemsdijk, W. H. :
A computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water system. Wageningen. (1994).

Keizer, M. G., Van Riemsdijk, W. H., Meussen, J. C. L. :
Manganese iron cyanide as possible mineral form in contaminated non-acidic soils. Land Contam. Reclam. 3, 7-9. (1995).

Kinner, U. K., Kötter, L., Niklaß, M. :
Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen - ein erster Schritt zur Gefährdungsabschätzung für ehemalige Betriebsgelände. Umweltbundesamt Hrsg., Berlin. (1986).

Kjeldsen, P. :
Behaviour of cyanides in soil and groundwater: a review. Water, Air, Soil Pollut. 115, 279-307. (1999).

Klepel, G. :
Die Gas- und Kokserzeugung aus Steinkohlen in Deutschland. Akademie - Verlag, Berlin. (1958).

Knowles, C. J., Bunch, A. W. :
Microbial cyanide metabolism. In Advances in Microbial Physiology, Vol. 27, pp. 73-106. Academic Press, London. (1986).

Knowles, C. J. :

Cyanide utilization and degradation by microorganisms. In: Cyanide compounds in biology , Vol. 140, pp. 3-15. Ciba Foundation Symposium, Wiley, Chichester. (1988).

Knowles, C. J. , Wyatt, J. W. :

The degradation of cyanide and nitriles. In: Microbial control of pollution. pp. 113-128. Fry, J.C., Gadd, G.M., Herbert, R.A., Jones, C.W. , Watson-Craik, I.A. : (eds.). University press, Cambridge. (1992).

Korte, F., Spitteller, M. , Coulston, F. :

The cyanide leaching gold recovery process is a nonsustainable technology with unacceptable impacts on ecosystems and humans: the disaster in Romania. Ecotox. Environ. Safe. 46, 241-245. (2000).

Kossmann, G. , Mansfeldt, T. :

Blast furnace sludge as a growth medium. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 91, 1537-1540. (1999).

Körting, J. :

Geschichte der deutschen Gasindustrie. Vulkan-Verlag, Essen. (1963).

LAGA :

Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen. Erich Schmidt Verlag, Berlin. (1983).

Lagas, P., Bom, C. M., 't Hart, M. J., de Kruijf H.A.M. , Loch, J. P. G. : (

Model experiments on the behaviour of cyanide and Barium in a landfill and in a soil. Studies in Environmental Science 17, pp. 23-27. In: Quality of Groundwater. Van Duijvenbooden, W., Glasbergen, P. , van Lelyveld, H. : (eds.). Elsevier, Amsterdam. 1981).

Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg :

Erkundung ehemaliger Gaswerksstandorte. Materialien zur Altlastenbearbeitung 1, Karlsruhe. (1990).

Lindsay, W. L. :

Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons, New York. (1979).

Lobert, J. M., Scharffe, D. H., Hao, W. M. , Crutzen, P. J. :

Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases. Nature 346, 552-554. (1990).

Logan, T. J. :

Soils and environmental quality. In: Handbook of soil science, pp. G155-169. Sumner, M. E.: (ed.).

CRC press, Boca Raton. (2000).

López-Delgado, A., Pérez, C. , López, F. A. :

The influence of carbon content of blast furnace sludges and coke on the adsorption of lead ions from aqueous solution. *Carbon* 34, 423-431. (1996).

López-Delgado, A., Pérez, C. , López, F. A. :

Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Wat. Res.* 32, 989-996. (1998).

Mansfeldt, T. :

Ehemalige Gaswerk- und Zechen-Kokereistandorte in Nordrhein-Westfalen: Ein aktueller Überblick. *Z.Umweltchem. Ökotox.* 12, 122-123. (2000).

Mansfeldt, T. :

Cyanide in paper de-inking sludge used as a soil amendment. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164, 637-641. (2001).

Mansfeldt, T. , Biernath, H. :

Determination of total cyanides in soils by micro distillation. *Anal. Chim. Acta* 406, 283-288. (2000).

Mansfeldt, T. , Biernath, H. :

Method comparison for the determination of total cyanide in deposited blast furnace sludge. *Anal. Chim. Acta* 435, 377-384(2001).

Mansfeldt, T., Gehrt, S. B. , Friedl, J. :

Cyanides in a soil of a former coking plant site. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 161, 229-234. (1998).

Meeussen, J. C. L., Temminghoff, E. J. M., Keizer, M. G. , Novozamasky, I. :

Spectrophotometric determination of total cyanide, iron - cyanide complexes, free cyanide and thiocyanate in water by a continuous-flow system. *Analyst* 114, 959-963. (1989).

Meeussen, J. C. L., Keizer, M. G. , van Riemsdijk, W. H. :

The solubility of iron-cyanide in soils. In: *Contaminated Soil '90*. Arendt, F., Hinsenveld, M., van den Brink, W. J.(eds.), pp. 367-374. Wageningen. (1990).

Meeussen, J. C. L., Keizer, M. G., van Riemsdijk, W. H. , de Haan, F. A. M. :

Dissolution behavior of iron cyanide (Prussian blue) in contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1832-1838. (1992).

Meeussen, J. C. L., Keizer, M. G. , de Haan, F. A. M. :

Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. *Environ. Sci. Technol.* 26, 511-516. (1992).

Meeussen, J. C. L., Keizer, M. G., van Riemsdijk, W. H. , de Haan, F. A. M. :

Solubility of cyanide in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 23, 785-792. (1994).

Meeussen, J. C. L., van Riemsdijk, W. H. , van der Zee, S. E. A. T. M. :

Transport of complexed cyanide in soil. *Geoderma* 67, 73-85. (1995).

- Milosavljević, E. B., Solujić, L., Hendrix, J. L. :
Rapid distillationless "free cyanide" determination by a flow injection ligand exchange method. *Environ. Sci. Technol.* 29, 426-430. (1995).
- Mortimer, C. E. :
Das Basiswissen der Chemie. 5.Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart. (1987).
- Munsell, A. H. :
Munsell - a color notation. 15.Ed. Macbeth. Div. of Kollmorgen, Baltimore. (1988).
- Ohno, T. :
Levels of total cyanide and NaCl in surface waters adjacent to road salt storage facilities. *Environ. Pollut.* 67, 123-132. (1990).
- Otu, E. O., Byerley, J. J., Robinson, C. W. :
Ion chromatography of cyanide and metal cyanide complexes: a review. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 63, 81-90. (1996).
- Owen, D. :
Water pollution in the steel industry. *Steel Times* 211 (June), 306-309. (1983).
- Pablo, F., Buckney, R. T., Lim, R. P. :
Toxicity of cyanide and iron-cyanide complexes to australian bass *macquaria novemaculeata* and black bream *acanthopagrus butcheri*. *Austral. J. Ecotox.* 2, 75-84. (1996).
- Pablo, F., Buckney, R. T., Lim, R. P. :
Toxicity of cyanide, iron-cyanide complexes, and a blast furnace effluent to larvae of the doughboy scallop, *Chlamys asperrimus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 93-100. (1997).
- Pereira, P. T., Arrabaca, J. D., Amaral-Collaco, M. T. :
Isolation, selection and characterization of cyanide-degrading fungus from an industrial effluent. *Int. Biodeter. Biodegr.* 37, 45-52. (1996).
- Peacey, J. G., Davenport, W. G. :
The iron blast furnace. Pergamon Press, Oxford. (1979).
- Rader, W. S., Solujić, L., Milosavljević, E. B., Hendrix, J. L. :
Sunlight-induced photochemistry of aqueous solutions of hexacyanoferrate(II) and -(III) ions. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1875-1879. (1993).
- Rennert, T., Mansfeldt, T. :
Sorption of iron-cyanide complexes on goethite. *Europ. J. Soil Sci.* 52, 121-128 (2001)..
- Rennert, T., Mansfeldt, T. :
Simple modelling of the sorption of iron-cyanide complexes on ferrihydrite. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164, 651-655. (2001).

Rennert, T. , Mansfeldt, T. :

Sorption of iron-cyanide complexes on goethite in the presence of sulfate and desorption with phosphate and chloride. J. Environ. Qual. 31, im Druck. (2002).

Rennert, T. , Mansfeldt, T. :

Sorption of iron-cyanide complexes in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 437-444. (2002).

Rennert, T. , Mansfeldt, T. :

Sorption and desorption of iron-cyanide complexes in deposited blast furnace sludge. Water Res., submitted for publication. (2002).

Ress, F. M. :

Geschichte der Kokereitechnik. Verlag Glückauf GmbH, Essen. (1957).

Rosenkranz, D., Hrsg. :

Bodenschutz. Band 2, Leitfaden Niederländische Liste 1994, Erich Schmidt, Berlin. (1988).

Rosentreter, J. J. , Skogerboe, R. K. :

Trace determination and speciation of cyanide ion by atomic absorption spectroscopy. Anal. Chem. 63, 682-688. (1991).

Römpp :

Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. (1993).

Saito, I. :

The removal of hexacyanoferrate(II) and (III) Ions in dilute aqueous solution by activated carbon. Water Res. 18: 319-323. (1984).

Schenk, B. , Wilke, B. M. :

Cyanidadsorption an Sesquioxiden, Tonmineralen und Huminstoffen. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 147, 669-679. (1984).

Schmeltz, I. , Hoffmann, D. :

Nitrogen-containing compounds in tobacco and tobacco smoke. Chem. Rev. 77, 295-311. (1977).

Schmidt, J. :

Entgasung und Verkokung. Band 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. (1964).

Schneider, J., Bürger, V. , Arnold, F. :

Methyl cyanide and hydrogen cyanide measurements in the lower stratosphere: implications for methyl cyanide sources and sinks. J. Geophys. Res. 102, 25,501-25,506. (1997).

Schuchmann, H. P. , Laidler, K. J. :

Nitrogen compounds other than NO in automobile exhaust gas. J. Air Pollut. Control Ass. 22, 52-53. (1972).

Schulze, D. G. :

An introduction to soil mineralogy. In: Minerals in soil environments. Dixon, J. B. , Weed, S. B. (eds.), 2. Ed., pp 1-34, Soil Science Society of America, Madison. (1989).

Schygulla-Banek, K. :

Verwertung von freiem Cyanid und Eisencyanokomplexen durch ein neuartiges Bakterium. Institut für Mikrobiologie der Universität Stuttgart, Dissertation. (1993).

Seigler, D. S. :

Isolation and characterization of naturally occurring cyanogenic compounds. *Phytochemistry* 14, 9-29. (1975).

Shifrin, N. S., Beck, B. D., Gauthier, T. D., Chapnick, S. D. , Goodman, G. :

Chemistry, toxicology and human health risk of cyanide compounds in soils at former manufactured gas plant sites. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23, 106-116. (1996).

Siller, H. , Winter, J. :

Treatment of cyanide-containing wastewater from the food industry in a laboratory-scale fixed-bed methanogenic reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49, 215-220. (1998).

Smith, R. M. , Martell, A. E. :

Critical stability constants. 2.Ed., Plenum press, New York. (1989).

Solomonson, L. P. , Spehar, A.M. :

Glyoxylate and cyanide formation. In: Cyanide in biology. Vennesland, B., Conn, E. E., Knowles, C. J., Westles, J. , Wissing, F., : (eds.). Academic Press, London. (1981).

Sohn, H.Y. , Szekely, J. :

On the oxydation of cyanides in the stack region of the blast furnace. *Metallurg. Transact.* 3, 2183-2185. (1972).

Sposito, G. :

The chemistry of soils. Oxford University Press, New York. (1989).

Steuer, J. :

Behandlung der Gichtgas - Waschwässer von Hochöfen – Optimierung der betrieblichen Wasserwirtschaft durch neue und kostengünstige Verfahrenstechniken unter besonderer Berücksichtigung des Wasser- und Rohstoffrecyclings sowie der Gewässerentlastung und der Abfallbeseitigung. Dissertation, Rheinisch – Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen. (1986).

Stumm, W. , Morgan, J.J. :

Aquatic chemistry. Wiley-Interscience, New York. (1981).

Theis, T. L. , West, M. J. :

Effects of cyanide complexation an adsorption of trace metals at the surface of goethite. *Environ. Technol. Lett.* 7, 309-318. (1986).

Theis, T. L., Young, M. Huang, , Knutsen, K.C :

Leachate characteristics and composition of cyanide-bearing wastes from manufactured gas plants. Environ. Sci. Technol. 28, 99-106. (1994).

Ullmann :

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 3. Auflage, Urban , Schwarzberg, Berlin. (1954).

Ullmann :

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim. (1975).

Vlassealaer, S., D' Olieslager, W. , D'hont, M. :

Caesium ion exchange equilibrium on potassium zinc hexacyanoferrate(II) $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 327-330. (1976).

Wee, E. Y. :

Einfluß von Kreislaufstoffen (Zink und Alkalien) auf das Verhalten von Pellets und Sinter im Hochofen. Dissertation, Rheinisch - Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen. (1978).

Wirtschaftsvereinigung Eisen- und Stahlindustrie (Hrsg.) :

Statistisches Jahrbuch für die Eisen- und Stahlindustrie 1954/55. Verlag Stahleisen, Düsseldorf. (1955).

Wirtschaftsvereinigung Stahl , Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.) :

Statistisches Jahrbuch der Stahlindustrie 2000/2001. Verlag Stahleisen, Düsseldorf. (2000).

Zaranyika, M. F., Mudungwe, L. , Gurira, R. C. :

Cyanide ion concentration in the effluent from two gold mines in Zimbabwe and in a stream receiving effluent from one of the goldmines. J. Environ. Sci. Health. 7, 1295-1303. (1994).