

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie
Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik
der Technischen Universität München

**Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien:
Mineralogische und geochemische Charakterisierung von
Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz**

Claudia Speiser

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. E. Born
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Niessner
2. Univ.-Prof. Dr. D. B. Dingwell,
Ludwig-Maximilians-Universität München
3. Univ.-Prof. Dr. S. Weinkauff

Die Dissertation wurde am 22.02.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 09.05.2001 angenommen.

*„In allen Dingen muß ich Wandlung sehen,
weil es die flinke Zeit nicht dulden mag,
daß irgend etwas Festes soll bestehen.“*

Luis de Camões

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind folgende Veröffentlichungen erschienen bzw. im Druck befindlich:

1. Morphological and Chemical Characterization of Calcium-Hydrate Phases Formed in Alteration Processes of Deposited Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 5030-5037.
2. Characterization of Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom Ash by Scanning Electron Microscopy and Quantitative Energy Dispersive X-Ray Microanalysis (SEM/EDX), Fres. J. Anal. Chem. (2001) im Druck.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Niessner, zum einen für die interessanten Arbeitsthemen, die ich überwiegend frei gestalten durfte, zum anderen für die finanzielle Unterstützung, die mir die Teilnahme an zahlreichen internationalen Tagungen ermöglichte. Vor allem möchte ich ihm aber für die äußerst lebendigen und anregenden Diskussionen zum Thema Chemie versus Mineralogie im Hinblick auf die Materialwissenschaften und Festkörperanalytik danken.

Ein besonderer Dank gilt dem Zweckverband Ingolstadt, insbesondere Herrn Feigl und Herrn Wöhrle für die stets hilfsbereite und freundliche Unterstützung bei der Probenahme der Schlacken und verschiedener Meßkampagnen auf dem Deponiegelände, wie auch auf der Deponie Großmehring.

Dem Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München möchte ich recht herzlich für die Bereitstellung der Räumlichkeiten und Geräte zur Aufbereitung der Schlackenproben danken.

Den Arbeitsgruppenleitern Dr. Ulrich Panne, Dr. Ulrich Pöschl und Dr. Michael Weller danke ich für viele wissenschaftliche Fachgespräche, denen so mancher fruchtbarer Gedanke entstammt.

Birgit Apel danke ich für die Einführung in die komplexe Welt der Wasserchemie. Sie hatte immer ein offenes Wort für meine vielen Fragen. Ferner möchte ich Birgit Apel, wie auch Achim Langer recht herzlich für die Untersuchungen der Eluatproben danken.

Ein Dankeschön möchte ich auch an Dr. Martin Schweigkofler richten. Er scheute keinen Aufwand und führte die noch so schwierigste Gasmessung durch.

Marion Lackhoff bin ich zu großem Dank verpflichtet, ohne ihre Hilfe würde ich vermutlich noch heute nach der Seite 116 suchen.

Ein ganz großes Dankeschön gilt Susi Mahler, die sich mit einer bewunderswerten Ausdauer durch den Text gearbeitet hat und jedem noch so kleinen Schreibfehler gnadenlos nachgejagt ist. Vor allem möchte ich ihr aber danken, daß sie mir an bewölkten Tagen oft ein Sonnenstrahl war.

Christine Sternkopf danke ich für die wunderbare Zweisamkeit (mit einer kleinen Unterbrechungen durch „ES“) in unserem REM-Labor. Christine war stets für ein Späßchen zu haben (Dank sei Dir für die 64? Ralfe), so daß das alltägliche Laborleben nie an Würze verloren hat. Ein großes Dankeschön möchte ich für das prompte und zuverlässige Erledigen der zahlreichen Untersuchungen der Eluatproben an der TXRF aussprechen.

Ein Dankeschön möchte ich auch an Stefan, Norbert, Maik, Rene, Markus, Bettina, Andrea und Gerty richten, die einen wesentlichen Beitrag zu unserem guten Arbeitsklima in unsere Arbeitsgruppe lieferten.

Dr. Thomas Baumann möchte ich für seinen unverbesserlichen Optimismus danken. Unsere beiderseitige „Direktheit“ ist wohl für uns beide eine unvergeßliche Erfahrung.

Ebenso möchte ich auch meiner ehemaligen Kollegin und lieben Freundin Elisabeth Kahapka danken. Sie hatte den schwierigen Part des Projektbeginns übernommen und mir bei meinem Eintreffen eine perfekte Einweisung in den damaligen Stand der Forschung geliefert. Ihre Arbeitsbegeisterung und die Genauigkeit in ihrer Arbeitsweise trugen einen wesentlichen Teil zum Gelingen des Forschungsprojektes E38 und F158 bei.

Ralf Klein möchte ich ganz besonders für seine Freundschaft und Tatkraft danken. Er hat mich immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurückgeholt, obwohl das nicht immer ganz so einfach war. Seine Ausgeglichenheit und Hilfsbereitschaft, aber vor allem seine Kreativität war ein unschätzbbarer Gewinn für unsere „Schlackentruppe“.

Ganz besonders möchte ich meiner Mutter und meiner Schwester Petra danken, die mit ihrer Liebe und ihrer Kraft Berge versetzen können.

Lieber Lutz, Dir gilt mein größter Dank. Dein Glaube an mich und Deine Zuversicht in meine Arbeit, dafür danke ich Dir. Ich danke Dir, daß Du mich trotz allem nicht auf den Mond geschossen hast.

Abkürzungen

A	Al_2O_3
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ADM	Programmsystem für Röntgenpulverdiffraktometrie
C	CaO
C-S-H	Calciumsilikathydrat
C-A,F-H	Calcium(aluminat)(ferrat)hydrat
C-(A,F)-S-H	Calcium(aluminat)(ferrat)silikathydrat
Drain	Drainageschicht
Ev	Elektronenvolt
E	Elektronenenergie
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
F	Fe_2O_3
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma/Massenspektrometrie
GOK	Grundflächeoberkante
GC	Gaschromatographie
H	H_2O
IC	Ionenchromatographie
JCPDS-PDF	Joint Comitee on Powder Diffraction Standards-Powder Diffraction File
KDB	Kunststoffdichtungsbahn
LAGA	Merkblatt zur Entsorgung von Anfällen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle
λ	mittlere freie Weglänge eines Elektrons
MVA	Müllverwertungsanlage, Müllverbrennungsanlage
μm	Mikrometer, 10^{-6} m
nm	Nanometer, 10^{-9} m
n	Anzahl der Wiederholungen einer Messung
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxoniumionen-Konzentration
PE	Primärelektronen
ϕ_0	Austrittswinkel der gestreuten Elektronen aus der Probe
Q	Atomarer Wirkungsquerschnitt für austretende Elektronen

RE, BSE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
ρ	Dichte
η	Rückstreukoeffizient
S	SiO ₂
SE	Sekundärelektronen
S-Qu	Naßgequenchte Schlacke
S-Nqu	Trockengequenchte Schlacke
T	Austrittstiefe
TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, engl. Total-reflection X-Ray Fluorescence
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse, engl. Reflection X-Ray Fluorescence
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. X-Ray Diffraction
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WDX	wellenlängendispersive Röntgenanalyse
Z	Ordnungszahl der streuenden Atome

Inhaltsverzeichnis

I EINFÜHRUNG UND AUFGABENSTELLUNG..... 1

II THEORIE..... 4

1	STAND DER MVA-SCHLACKENFORSCHUNG.....	4
1.1	SCHLACKENCHARAKTERISIERUNG	4
1.1.1	Geochemische und mineralogische Charakterisierung von Schlacken.....	4
1.1.2	Wassergehalte in Schlacken.....	7
1.2	AUSLAUGVERHALTEN VON SCHLACKEN.....	7
1.3	FIXIERUNG UND MOBILISATION VON SCHWERMETALLEN IN SCHLACKEN	8
1.4	ALTERATIONSVORGÄNGE IN SCHLACKEN	10
1.5	AUSWIRKUNGEN DER SCHLACKENALTERATION.....	12
1.5.1	Auswirkungen auf den Stoffhaushalt in Schlackedeponien.....	12
1.5.2	Gasproduktion in Schlackedeponien.....	14
1.5.3	Temperaturentwicklung in Schlackedeponien.....	14
1.5.4	Auswirkungen der Temperaturen auf die Sicherungssysteme	15
2	SCHLACKENBEHANDLUNG AUF DER MVA INGOLSTADT.....	16
3	DEPONIE GROßMEHRING	19
3.1	TEMPERATURENTWICKLUNG IM DEPONIEKÖRPER DER MVA INGOLSTADT	20
3.1.1	Temperaturentwicklung in Profil 1.....	20
3.1.2	Temperaturentwicklung im Profil 2.....	23
3.2	KOHLNSTOFFGEHALTE (TOC) IN SCHLACKEN	27
3.3	MIKROBIOLOGIE DER SCHLACKEDEPONIE GROßMEHRING.....	28
3.4	WASSERHAUSHALT DER SCHLACKEDEPONIE GROßMEHRING	30
3.4.1	Abflußmessungen auf der Schlackedeponie Großmehring	30
3.4.2	Evapotranspiration.....	31
3.4.3	Wasserbilanzierung	32
3.5	STOFFBILANZ DER DEPONIE.....	32
3.5.1	Stoffeintrag über Niederschläge	32
3.5.2	Stoffaustrag über die flüssige Phase	33
3.6	ENERGIEBILANZ DER SCHLACKEDEPONIE GROßMEHRING	36
3.6.1	Wärmeleitung.....	36
3.6.2	Wärmeproduktion.....	38
3.6.2.1	Profil 1.....	38
3.6.2.2	Profil 2.....	39
4	VERWENDETE METHODEN	42
4.1	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	43
4.1.1	Methodik der Rasterelektronenmikroskopie	43
4.1.2	Wechselwirkung des Elektronenstrahls.....	45
4.1.2.1	Elastische Streuung	45
4.1.2.2	Unelastische Streuung.....	48
4.1.3	Röntgenstrahlung.....	49
4.1.3.1	Kontinuierliches Röntgenspektrum	49

4.1.3.2	Charakteristische Röntgenstrahlung.....	50
4.1.4	Detektion der Röntgenstrahlen.....	51
4.1.4.1	Wellenlängendispersive Spektrometer.....	51
4.1.4.2	Energiedispersive Spektrometer.....	52
4.1.5	Quantitative energiedispersive Röntgenmikroanalyse.....	53
4.1.5.1	Ordnungszahlkorrektur k_Z	54
4.1.5.2	Absorptionskorrektur k_A	55
4.1.5.3	Röntgenfluoreszenzkorrektur k_F	57
4.1.5.4	Zusammenfassung ZAF-Korrektur.....	58
4.1.6	Berechnung der chemischen Formel der Mineralphasen.....	59
4.1.7	Vergleich Mikrosonde-Rasterelektronenmikroskop.....	59
4.2	RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (RFA).....	61
4.3	TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (TRFA).....	61
4.4	RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE (XRD).....	62
4.5	IONENCHROMATOGRAPHIE (IC).....	66
4.6	GASCHROMATOGRAPHIE (GC).....	66
4.7	EMISSIONSPEKTROSKOPIE (ICP-OES).....	67
4.8	ATOMABSORPTIONSPEKTROSKOPIE (AAS).....	68
4.9	FLAMMENPHOTOMETRIE.....	69
4.10	H ₂ O/CO ₂ -BESTIMMUNG.....	69
4.11	RAMANMIKROSKOP.....	70

III EXPERIMENTELLER TEIL.....71

1	GERÄTE UND MATERIALIEN.....	71
1.1	INSTRUMENTIERUNG.....	71
1.2	GLAS- UND KLEINGERÄTE.....	72
1.3	VERBRAUCHSMATERIAL.....	72
1.4	GASE, CHEMIKALIEN.....	73
2	DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN.....	74
2.1	CHARAKTERISIERUNG DER SCHLACKEFESTSTOFFPROBEN.....	74
2.1.1	Probenahme und Aufbereitung des Schlackematerials.....	74
2.1.1.1	Probenahme von frischen Schlacken.....	74
2.1.1.2	Probenahme von gealterten Schlacken.....	74
2.1.2	Polarisationsmikroskopie.....	75
2.1.3	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX).....	75
2.1.3.1	Präparation.....	75
2.1.3.2	Analytik.....	76
2.1.3.3	Quantitative Abschätzung des Phasenumsatzes mittels REM/EDX.....	76
2.1.4	Ramanmikroskopie.....	77
2.1.5	H ₂ O/CO ₂ -Bestimmung.....	78
2.1.6	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	78
2.1.6.1	Präparation von Pulverpreßlingen.....	78
2.1.6.2	Präparation von Glstabletten.....	78
2.1.6.3	Analytik.....	79
2.1.7	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	79

2.1.7.1	Präparation.....	79
2.1.7.2	Analytik	79
2.2	ELUTIONSVERSUCHE.....	80
2.2.1	Elution nach DIN 38414-S4.....	80
2.2.2	Kinetikversuche.....	80
2.2.3	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	81
2.2.4	Ionenchromatographie (IC).....	81
2.2.5	Induktiv gekoppelte Plasmaspektroskopie (ICP-OES).....	81
2.2.6	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TRFA)	82
3	UNTERSUCHUNGEN DES DEPONIEGASES	82
3.1	GASENTNAHME.....	82
3.2	ANALYTIK.....	83

IV RESULTATE UND DISKUSSION.....84

1	PHYSIKALISCHE KENNDATEN VON SCHLACKEN	84
1.1	KORNGRÖßENVERTEILUNG	84
1.2	DICHTE DER SCHLACKE.....	85
1.3	WÄRMELEITFÄHIGKEIT DER SCHLACKE.....	85
2	GEOCHEM. UND MINERALOGISCHE CHARAKTERISIERUNG FRISCHER SCHLACKEN	86
2.1	MAKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG EINER „SCHLACKE“	86
2.2	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG FRISCHER SCHLACKEN	87
2.3	MINERALOGISCHE CHARAKTERISIERUNG FRISCHER SCHLACKEN	89
2.3.1	Glasige Matrix.....	89
2.3.2	Kristalline Anteile	93
2.3.2.1	Fragmente	93
2.3.2.2	Stoffspezifische Komponenten.....	93
2.3.2.3	Klastische Mineral- und Gesteinsfragmente	96
2.3.3	Neukristallisate	97
2.3.3.1	Kristallwachstum in MVA-Schlacken.....	97
2.3.3.2	Pyroxene	98
2.3.3.3	Monticellit	100
2.3.3.4	Melilith	104
2.3.3.5	Spinelle.....	105
2.4	QUANTIFIZIERUNG DES PHASENBESTANDES FRISCHER SCHLACKEN	111
2.5	ZUSAMMENFASSUNG	112
3	GEOCHEM. UND MINERALOGISCHE CHARAKTERISIERUNG GEALTERTER SCHLACKEN	115
3.1	WASSERGEHALTE GEALTERTER SCHLACKEN	115
3.2	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER GEALTERTEN SCHLACKE	115
3.3	MINERALOGISCHE CHARAKTERISIERUNG GEALTERTER SCHLACKEN	122
3.3.1	Salzlösung und -fällung	122
3.3.2	Metallkorrosion	123
3.3.2.1	Eisen.....	124
3.3.2.2	Aluminium.....	131
3.3.2.3	Korrosion von Schwermetall-haltigen Verbindungen (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr).....	136
3.3.3	Glaskorrosion.....	143

3.3.4	Verfestigungsreaktionen	146
3.3.4.1	Gipsbildung.....	147
3.3.4.2	Bildung von Calcium(silikat)hydrate	147
3.3.4.3	Bildung von Carbonaten	158
3.4	AUSWIRKUNGEN DURCH DIE BILDUNG VON CA-(SILIKAT)HYDRATEN UND CARBONATEN .	161
3.5	QUANTIFIZIERUNG DES PHASENBESTANDES GEALTERTER SCHLACKEN	163
3.6	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER REAKTIONSPROZESSE IN MVA-SCHLACKEN .	164
4	DEPONIEGASMESSUNGEN	167
5	ELUTIONSVERSUCHE AN FRISCHEN UND GEALTERTEN SCHLACKEN	168
5.1	ELUTIONSVERSUCHE NACH DIN 38414-S4.....	168
5.2	VERSUCHE ZUR FREISETZUNGSKINETIK	170
5.2.1	Elutionen an frischen Schlacken.....	170
5.2.2	Elutionen an 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken.....	171
5.2.3	Elutionen an 2 Jahre alten Schlacken – Bohrproben	173
5.3	CHEMISCH-MINERALOGISCHE INTERPRETATION DER ELUTIONSVERSUCHE.....	175
<u>V WÄRMEBILANZ DER DEPONIE.....</u>		<u>183</u>
1	PHASENUMSATZ.....	183
2	QUANTIFIZIERUNG DER WÄRMEBILANZ: OFFENES SYSTEM.....	189
3	WÄRMEBILANZ FÜR EIN ABGESCHLOSSENES SYSTEM (ABGEDECKTE DEPONIE).....	192
<u>VI DISKUSSION DER TEMPERATURENTWICKLUNG.....</u>		<u>194</u>
<u>VII ZUSAMMENFASSUNG.....</u>		<u>198</u>

I Einführung und Aufgabenstellung

Seit Urzeiten ist der Mensch ein Müllproduzent und war von Anfang an mit dem Problem der Lagerung von Müll konfrontiert. Bereits vor ca. 9000 Jahren benutzten die Menschen besondere Plätze, um ihre Abfälle zu lagern. Die zunehmende Abfallproduktion und die daraus resultierende Hygienebelastung machte eine allmähliche Optimierung der Abfalldeponierung notwendig. Bereits im Altertum bestand in den größeren Städten ein zum Teil ausgeklügeltes System zur Sammlung und Lagerung des anfallenden Abfalls. Jedoch erst 1000 Jahre nach dem Ende des Römischen Reiches erfolgte eine nun mehr regelmäßige Beseitigung des gesammelten Abfalls und der Fäkalien. Das regelmäßige Auftreten von Choleraepidemien zeigte jedoch, daß diese hygienischen Maßnahmen nicht ausreichend waren. Die Abfälle verschmutzten weiterhin Oberflächen- und Grundwasser. Einen wichtigen Schritt vorwärts stellte die im Jahre 1893 in Hamburg eingerichtete erste Müllverbrennungsanlage (MVA) in Deutschland dar. Bezeichnenderweise diente sie in erster Linie der Beseitigung choleraerzeugender Abfälle der Hansestadt, nachdem das Umland eine Annahme verweigert hatte [1, 2]. Durch diese thermische Behandlung wird der Müll dabei in Schlacken, Aschen und unverbrannte Reststoffe überführt. Von ihnen nahm man an, daß sie risikolos lagerungsfähig seien.

Schlacken, wie sie nach der Verbrennung von Hausmüll und hausmüllähnlichem Abfall bei ca. 850 bis 1200 °C anfallen, besitzen jedoch keine Endlagerqualität. Während der Verbrennung stellt sich unter den gegebenen Sauerstoff- und Temperaturbedingungen nur teilweise

ein Gleichgewicht in dem komplexen Phasensystem „Schlacke“ ein. Die Schlacken sind unter Oberflächenbedingungen nicht stabil und passen sich dementsprechend thermodynamisch über endotherme und exotherme Reaktionen an die veränderten Umweltbedingungen an [3]. Die Schlackenphasen haben infolge ihrer thermodynamischen und kinetischen Komplexität ein sehr hohes Reaktionspotential im Vergleich zu geogenen Schmelzprodukten, wie Laven. Neben Lösungsreaktionen, Glaskorrosion, Kalklöschung, Sulfidverwitterung, Metallkorrosion sind Hydratations- und Oxidationsreaktionen, ebenso Carbonatisierungen zu beobachten [3, 4 - 8]. Infolge dieser überwiegend exothermen Reaktionen kommt es innerhalb des Deponiekörpers zu einer Erwärmung, die maximalen Temperaturen liegen bei ca. 90 °C [4, 9, 10].

Das Gefährdungspotential für die Umwelt liegt im Ausmaß der Temperaturerhöhung (mögliche Schwächung der Deponiebasisabdichtung) und in der Art und im Umfang der vom Sickerwasser gelösten Stoffe [11, 12 - 14].

Der Kern der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung der chemischen wärmefreisetzenden Prozesse und die Untersuchung des Auslaugverhaltens der Schlacken in der Deponie, mit dem Ziel Vorschläge zur Änderung der Behandlung und Deponierung von Schlacken zu entwickeln. Um zu praktisch anwendbaren Ergebnissen zu gelangen, wurden bei der Auswahl der Deponie folgende Kriterien berücksichtigt:

- Nachvollziehbarkeit der Deponierung
- Stoffklassen des Deponiematerials

Zur Klärung der Temperaturentwicklung in Schlackedeponien wurden im Rahmen zweier Forschungsprojekte E38 und F158 des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen zwei Temperaturprofile in einem ausgewählten Deponiekörper (Deponie Großmehring) eingebaut. Die Gesamtmächtigkeit beider Profile betrug jeweils 10 m. Die ermittelten Temperaturmaxima lagen bei ca. 90 °C im Deponiekern, an der Basisabdichtung wurden Temperaturen bis zu 40 °C nachgewiesen [15 - 17].

Durch geochemische und mineralogische Untersuchungen wurden folgende Fragestellungen behandelt:

1. Charakterisierung des chemischen und mineralogischen Stoffbestandes
2. Ermittlung von neugebildeten festen Phasen und der gelösten Spezies
3. Identifizierung exothermer Reaktionen
4. Abschätzung ihres quantitativen Umsatzes

Neben trocken- und naßgequenchten Schlacken wurden Schlacken unterschiedlichen Alters (wenige Tage, Wochen bis 2 Jahre) untersucht, die 2jährigen Schlacken wurden durch eine Bohrung gewonnen.

Zur Klärung der vorgenannten Fragestellungen wurde die Polarisationsmikroskopie, die Röntgendiffraktometrie, wie auch die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse eingesetzt. Da Schlacken schon bei Raumbedingungen sehr reaktive Eigenschaften aufweisen, war eine Verfeinerung der Präparationsmethode der licht- und

rasterelektronenmikroskopischen Proben notwendig. Schlacken sind keine gewöhnlichen Gesteine. Sie bestehen überwiegend aus einer porenreichen, glasigen Matrix, in der nano- bis mikrofeine Phasen eingebettet sind. Infolge der Alteration bilden sich größtenteils Phasen mit elektronenstrahlempfindlichen Komponenten (Chloride, OH-haltige Phasen). Die mikroanalytische Erfassung der qualitativen und quantitativen chemischen Elementzusammensetzung der Schlackenphasen mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (REM/EDX) mußte daher auf die schlackenspezifischen Eigenschaften angepaßt und optimiert werden.

Zur Untersuchung des Auslaugungsverhaltens der Schlacken wurden Versuche im Labormaßstab unter Einbeziehung kinetischer Aspekte durchgeführt. Die chemische Charakterisierung der gewonnenen Eluate erfolgte mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TRFA), mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), wie auch mit der Ionenchromatographie (IC) und mit der induktiv gekoppelten Plasmaspektroskopie (ICP-OES).

Basierend auf einer Quantifizierung des Phasenbestandes frischer und gealterter Schlacken und ihres Auslaugungsverhaltens wurde auf Grundlage der ermittelten Reaktionen eine Bilanzierung des Stoff- und Wärmehaushaltes der Schlackedeponie erstellt. Dabei wurde modellhaft ein offenes System (Realsystem: Deponie) und ein abgeschlossenes System (ohne Stoffaustausch mit der Umgebung) diskutiert. Die gewonnenen Ergebnisse wurden in Beziehung zur beobachteten Deponieerwärmung gesetzt und die kausalen Zusammenhänge erarbeitet.

Das Ausmaß des Problems der Schlackendeponierung zeigt sich, wenn man sich vor Augen hält, daß in Bayern infolge thermischer Behandlung jährlich ca. 700.000 t MVA-Schlacken anfallen. Und das, obwohl das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes [18] von 1996 mit dem Konzept Vermeiden-Verwerten-Entsorgen auf die Müllvermeidung abzielt. Nach der Technischen Anleitung für Siedlungsabfall (kurz: TASI) sollen die Probleme für die Verwertung und Entsorgung heute gelöst werden und nicht auf zukünftige Generationen verlagert werden [19]. Die erzeugten Reststoffe sollen inert und endlagerungsfähig sein [20].

Die im Rahmen der vorgestellten Studie erarbeiteten Vorschläge zur Modifizierung der Deponieablagerung können helfen, die Forderung einer sicheren Deponierung zu erfüllen.

II Theorie

1 Stand der MVA-Schlackenforschung

1.1 Schlackencharakterisierung

1.1.1 Geochemische und mineralogische Charakterisierung von Schlacken

Bei der thermischen Abfallbehandlung (700 – 1200 °C) fallen 20 - 30 % des Abfalls als Rostaschen bzw. Schlacken an [21, 22]. Über ein Wasserbad werden die heißen Schlacken abgeschreckt, der Wassergehalt des ausgetragenen Materials beträgt ca. 20 % [23, 24].

Die chemische Zusammensetzung der Schlacken wird gewöhnlich mit der Röntgenfluoreszenz an Pulverpresslingen und Glastabletten ermittelt. Die Elementkonzentrationen in den Rostschlacken hängen sowohl von der Zusammensetzung des aufgegebenen Mülls als auch von der Flüchtigkeit der jeweiligen Elemente bzw. Verbindungen unter den gegebenen Prozeßbedingungen ab. In Abhängigkeit von der Flüchtigkeit kommt es zu charakteristischen Elementverteilungen in den Reststoffströmen. So werden die leichtflüchtigen Elemente, wie Quecksilber oder Cadmium, aus dem Gutbett ausgetrieben und im Gasstrom oder in den Flugaschen angereichert, während die schwerflüchtigen Elemente/Verbindungen, wie Chrom und Blei, sich in den Schmelzprodukten anreichern.

Müllverbrennungsschlacken setzen sich hauptsächlich aus Si (160 – 281 g/kg), Ca (25 - 134 g/kg), Fe (40 – 230 g/kg) und Al (12 – 180 g/kg) zusammen [7, 25 - 31]. Untergeordnet findet man Na (10 - 22 g/kg), Mg (6 – 18 g/kg), K (5 - 20 g/kg), S (0,1 – 11 g/kg). Die Schlacken zeichnen sich in allen Arbeiten gewöhnlich durch hohe Chlorgehalte (1,4 – 20 g/kg) aus. Für die Schwermetalle können für Cu mit 0,4 - 4 g/kg, Zn mit 3 – 15 g/kg und für Pb mit 0,4 - 17 g/kg erhöhte Gehalte nachgewiesen werden. Die Cr-Konzentrationen liegen gewöhnlich unter 1 g/kg, nur die von KRÄUCHI *et al.* [28] untersuchten Schlacken enthalten Cr-Werte zwischen 1– 10 g/kg. Für As, Cd und Ni liegen die Konzentrationen < 1 g/kg. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung werden die Schlacken als Melilithbasalte, Basanite, Basalte, Trachybasalte, basaltische Andesite, Andesite bzw. Dacite klassifiziert [32, 33].

Die abgeschreckten Schlacken sind ein inhomogenes komplexes Stoffgemisch, das sich zu ca. 45 % aus Aschen (< 2 mm; z. B. Materialstaub, Ruß), zu ca. 40 % aus Schmelzprodukten (> 2 mm), zu ca. 10 % aus materialspezifischen Komponenten (> 2 mm; z. B. Glas, Plastik, Keramik) und zu ca. 6 % aus Metallen zusammensetzt [6, 34, 35]. Bis zu 60 % der nichtmetallischen Inhaltsstoffe sind amorph, und ca. 40 % weisen kristalline Eigenschaften auf [36]. Die Gehalte an Schrotteisen variieren zwischen 5 und 15 %, die an elementarem Aluminium liegen zwischen 1 – 2 % [6, 7, 22, 36]. Die Metalle können während des Verbrennungsprozesses teils aufgeschmolzen werden, sie bilden dann verschiedene Metalloxide [6, 7, 36].

Die Aschen umfassen Partikel mit einer Korngröße < 2mm und bestehen aus anorganischem Abrieb, Ruß- und Staubpartikeln. Als materialspezifische Komponenten werden Altglas, Keramik, Gesteine und Zement gezählt. Da sie den Verbrennungsprozeß gewöhnlich relativ unbeschadet überstehen, werden sie auch als Durchläufermaterial bezeichnet [4]. Teils wird zwischen Aschen und Schmelzprodukten nicht unterschieden und in dem Überbegriff „Schlacke“ zusammengefaßt [7].

Die Schmelzprodukte erscheinen als mm- bis cm-große, stark poröse (50 % Volumengehalt), unregelmäßig geformte Gebilde, die sich aus einer silikatischen, glasigen Matrix zusammensetzen, in der kristalline Phasen zu erkennen sind [4, 6, 34, 36 - 41]. Die kristallinen Phasen (Oxide und Silikate) zeigen gewöhnlich keine spezielle Orientierung [35 - 41]. Das neugebildete Glas ist indikativ für Rosttemperaturen von 1000 °C [38]. Nach experimentellen Untersuchungen des Stoffsystems CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O hat ein Gemisch von der Zusammensetzung, wie es MVA-Schlacken besitzen, eine Schmelztemperatur von ca. 1200 °C, die der melilithhaltiger Gesteine entspricht [42]. Infolge der hohen Fe-Gehalte ist jedoch eine Schmelzpunktniedrigung zu erwarten, so daß von maximal 1200 °C im Verbrennungsofen ausgegangen werden kann [43].

Zur Charakterisierung der Schlackenphasen wird gewöhnlich die Polarisationsmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und die Röntgendiffraktometrie eingesetzt [6, 7, 36 - 38, 44]. Die silikatischen Phasen sind überwiegend Melilith (Mischreihe Gehlenit-Akermanit), Pyroxene (Hedenbergit, Augit, Diopsid), Amphibole und Minerale der Olivin-Gruppe. Als Schwermetallphasen wurden neben den reinen Metallen und Legierungen (Fe-Al-Si mit

Anteilen an Cu, Zn und Ni) hauptsächlich Spinelle ((Mg, Fe, Mn, Zn)(Al, Fe, Cr)₂O₄) identifiziert. Ein wesentlicher Anteil der Schwermetalle liegt fixiert in den Schlackegläsern vor [41]. Untergeordnet hat man auch das Auftreten von Chromit (FeCr₂O₄), Eskolait (Cr₂O₃), Bleioxid, Bleisilikat, Nautokit (CuCl), Corrunit (ZnCl₂), Zinkit (ZnO), Chromoxid und Zinksulfat beobachtet [43, 45]. Der Nachweis mancher Phasen erfordert oftmals verschiedene Verfahren zur Phasenanreicherung [37, 46, 47].

Auch die Quantifizierung des Phasenbestandes von Schlacken erfolgte bisher entweder mit dem Polarisationsmikroskop oder mit der Röntgendiffraktometrie [37, 41, 48]. In Tab. 1 sind die röntgenographisch ermittelten quantitativen Phasenzusammensetzungen frischer Schlacken angeführt [37, 48]. Die Ergebnisse zeigen gerade in den Anteilen der Hauptkomponenten starke Unterschiede. Die divergierenden Carbonatgehalte sind vermutlich auf die unterschiedliche Probenvorbereitung zurückzuführen. So erfolgte die Trocknung der Schlacken bei HENTSCHEL [48] bei ca. 105 °C, die bei KIRBY *et al.* [37] nur bei 55 °C.

Tab. 1: Quantitative Phasenzusammensetzungen frischer Schlacken [37, 48].

	HENTSCHEL [48], Gew.-%	KIRBY <i>et al.</i> [37], Gew.-%
Quarz	17 – 59	3,7 ± 1,7
Cristobalit	3	--
Melilith	4-21	--
Pyroxen	3 – 25	--
Feldspat	5 – 13	--
Calcit	< 24	3,5 ± 1,9
Dolomit	< 27	--
Spinell	1 – 26	--
Perowskit	1	--
Rutil	1 – 3	1,1 ± 1,3
Anhydrit	< 7	in Spuren
Halit	--	ca. 3,5
Hämatit	--	3,7 ± 1,7
Gips	--	1,8 ± 1,9
Mullit		in Spuren
Sylvin		in Spuren

Nach LICHTENSTEIGER [49] ist von einer direkten Verwendung der MVA-Schlacken als Baustoff bzw. Zuschlagstoff abzuraten. Ein Einsatz als Baustoff setzt eine Gewährleistung konstanter Qualitäten voraus, Schlacken erfüllen diese Anforderung aufgrund ihrer Materialheterogenitäten jedoch nicht. Für die Verwendung als Zuschlagstoff ist eine vollständige Aufschmelzung unumgänglich. Im Gegensatz zu LICHTENSTEIGER [49] postuliert GHAFUORI *et al.* [50, 51] jedoch für Zement mit Schlacke als Zuschlagstoff sehr gute materialspezifische Eigenschaften im Bezug auf seine Erhärtung, Festigkeit und Verformbarkeit.

1.1.2 Wassergehalte in Schlacken

FrISCHE Schlacken (nach dem Naßentschlacker) weisen durchschnittlich 7 - 26 Gew.-% Wasser auf [6, 7, 28]. Die Wassergehalte gealterter Schlacken liegen in Bereichen zwischen 15 Gew.-% bis 20 Gew.-%, wobei sich eine Differenzierung der Wassergehalte nach der Einbautiefe in der Deponie abzeichnet [52] (Abb. 1). In oberflächennahen Bereichen, sowie in den Stauhorizonten oberhalb der Drainageschicht (kapillar gehaltenes Wasser), treten höhere Wassergehalte auf als in zentralen Bereichen der Deponie. Hierbei spielt sicher auch die erhöhte Temperatur, die zu einer gesteigerten Verdunstung führt, eine Rolle [52]. Die lokale Heterogenität der Schlackedeponie äußert sich vor allem in der Wasserspeicherung und der Reaktion auf Niederschlagsereignisse.

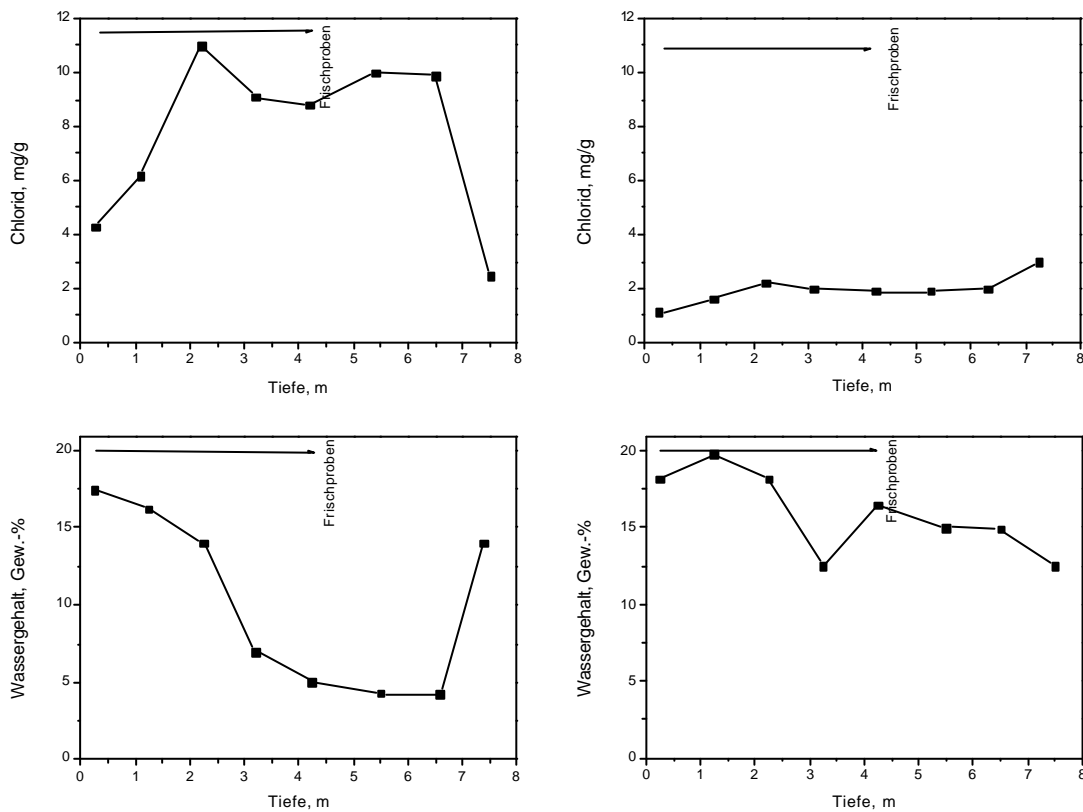


Abb. 1: Wassergehalte und Chloridgehalte im Tiefenprofil der Deponie Riet (Schweiz), zentraler Deponiebereich (linke Seite), randlicher Deponiebereich (rechte Seite) [52].

1.2 Auslaugverhalten von Schlacken

In der Regel werden zur Ermittlung des Auslaugverhaltens von Feststoffen Elutionen durchgeführt. Es handelt sich dabei um statische Tests (Gleichgewichtstests), wie z. B. Schüttel- oder Standtests, und zum anderen um dynamische Tests (Erneuerung der Lösung oder des Feststoffs), wie Flaschentests, Säulen- und Lysimeterversuche [3, 5, 37, 41, 53 – 60, 61]. Das Ziel dieser Tests ist, die Mechanismen und Prozesse der Auslaugung bzw. Freisetzung zu erfassen.

Das Auslaugverhalten wird von verschiedenen Prozessen und Parametern bestimmt, wie Verfügbarkeit des Schadstoffs und dessen chemischen Zustand, Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis, Eh- und pH-Bedingungen, Anwesenheit von komplexierenden Liganden und thermodynamischen Prozessen, wie Lösung/Fällung oder Sorption/Desorption [3, 59, 60].

Die Zusammensetzung des Sickerwassers in Schlackedeponien wird im wesentlichen durch die Schlackenhauptkomponenten und ihre Mobilität in Abhängigkeit vom pH-Wert kontrolliert. Die Alterationsprozesse spiegeln sich daher in der Veränderung der Sickerwasserzusammensetzung und des pH-Wertes, d. h. des Säurebindungsvermögens, wider. Für die Abschätzung der Langzeitemission aus Schlackenablagerungen sind daher die Wechselwirkungen zwischen dem Sickerwasser und den Hauptkomponenten der Schlacke von zentraler Bedeutung. Durch sogenannte Säuretitrationsversuche lassen sich diese Prozesse studieren [3].

Über die Erfassung der Konzentrationskurven der verschiedenen Elemente in den Eluaten kann ermittelt werden, welche Komponente in welchem pH-Bereich puffernde Wirkung hat [5]. Frische Schlacken besitzen einen pH-Wert von ca. 12 – 12,5. Der pH-Bereich 12,5 - 9 wird hauptsächlich durch das gelöste Ca^{2+} kontrolliert. Über die Bindung des gelösten Ca^{2+} -Ions in Carbonat und Ca-(Silikat)hydratphasen, aber auch durch dessen Auswaschen sinkt der anfänglich hohe pH-Wert relativ schnell. Der pH-Wert entspricht dann nicht mehr dem pH-Wert einer an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gesättigten Lösung, die Konzentrationen weiterer Ionen werden pH-abhängig [62]. Ab pH 11 gehen die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen inkongruent in Lösung, d. h. das Calcium wird selektiv aus der Struktur herausgelöst. Zwischen pH 9 – 8 setzt ein kongruentes Lösen der Ca-(Silikat)hydratphasen, der Carbonate und der Silikatphasen ein. Zwischen einem pH von 9 – 6 ist keine Mobilisation von Fe und Al nachzuweisen. Metallisches Eisen und Aluminium sowie Fe- und Al-Oxide/Hydroxide gehen erst bei $\text{pH} < 6$ in Lösung. Ab pH 7 werden neben Bicarbonaten verschiedene Silikate titriert. Die Säurepufferung über die Protonierung der Oberflächen von Oxiden und Hydroxiden wird als sehr gering eingestuft. Die größte Rolle bei der Säurepufferung spielen die Carbonate, deren Gehalte zwischen 5 und 10 Gew.-% liegen.

1.3 Fixierung und Mobilisation von Schwermetallen in Schlacken

In der Schlacke sind die Schwermetalle im allgemeinen zehnfach bis hundertmal höher konzentriert als es in der Erdkruste zu beobachten ist [3]. Schwermetalle liegen in Schlacken überwiegend als Metalle, Legierungen oder gebunden in Phasen, wie Gläser, Oxide (z. B. Spinelle) oder Silikaten (z. B. Pyroxene, Melilithe), vor. Direkt nach dem Austrag setzt die Korrosion einiger Silikate, Glasphasen sowie der Metalle und Legierungen ein (Schwermetallfreisetzung aus primären Phasen). Abhängig vom chemischen Milieu werden die freigesetzten Schwermetalle als Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Zementphasen neu fixiert [41], teils erfolgt auch nur eine Sorption auf der Oberfläche der Festphasen. Die Oxide, wie Magnetit, Hämatit oder Chromit, zeigen sich relativ stabil und werden erst bei niedrigen pH-

Werten gelöst, so daß nach FÖRSTNER *et al.* [41] eine kinetisch-gesteuerte langsame Metallfreisetzung zu erwarten ist.

Titrationenversuche zeigen, daß die Schwermetallfreisetzung in der Regel bei hohen pH-Werten relativ gering ist [3, 63]. Eine Ausnahme stellen die amphoteren Metalle dar. Aufgrund der Bildung von negativ geladenen Hydroxokomplexen können sie auch bei pH-Werten um 12 verstärkt in Lösung gehen [3, 30, 64 - 65]. Generell ist die Mobilisation für Schwermetalle aus Schlacken sehr gering, nur für Pb, Cd, Cu und Zn konnte eine leicht erhöhte Auslaugung beobachtet werden [3, 41].

Basierend auf den ermittelten Zusammensetzungen der Sickerwasserkonzentrationen und unter Einbeziehungen der Beobachtungen aus den Elutions- und Säuretitrationsversuchen wird über geochemische Gleichgewichtsmodellierungen die Freisetzung der verschiedenen Schwermetallphasen untersucht. Die schwermetallführenden Mineralphasen wurden in den Literaturen [43, 66 - 69] ausführlich diskutiert und charakterisiert.

Für die Cd-Freisetzung ist nach VAN DER SLOOT *et al.* [70] im wesentlichen Otavit (CdCO_3) zu nennen. Für die anderen Schwermetalle divergieren die Aussagen über die entsprechenden Schwermetallphasen. So ist für die Pb-Freisetzung im sauren pH-Bereich nach EIGHMY *et al.* [43] Anglesit (PbSO_4) verantwortlich, nach COMANS *et al.* [71] handelt es sich hier jedoch um ein Bleihydroxid. Nach KERSTIN *et al.* [66, 67] ist ab $\text{pH} < 9$ Bleimolybdat verantwortlich. Die Zn-Freisetzung wird im pH-Bereich von 8 bis 5 im wesentlichen durch die Löslichkeit von Zinksilikat (ZnSiO_3) kontrolliert [43], zwischen pH 11 bis 10 hängt sie jedoch überwiegend von der Löslichkeit von C-S-H-/Ca-Zinkat-Mischkristallen ab [66, 67]. Die Cu-Freisetzung wird bei pH 11 – 8 durch die Löslichkeit von Cu-Hydroxid in Verbindung mit Hydrogencarbonaten und organischen Komplexbildnern modelliert [66, 67]. Nach KERSTIN *et al.* [66, 67] wird für die Ni-Freisetzung die Löslichkeit von Ni-Hydroxid, für die Cr-Freisetzung im alkalischen Bereich Mischkristalle zwischen Monosulfat und Tetracalciumaluminatchromat genannt. Nach EIGHMY *et al.* [43] konnten keine entsprechenden Cr- und Ni-führenden Phasen bestimmt werden.

Die Festlegung der Schwermetalle in den Schlacken kann teils durch Fällung als Carbonate und Hydroxide aus dem Schlackeeluat erfolgen. Teils werden die Schwermetalle jedoch durch Einbau eigenständiger Metallkomplexe in Form von Zwischenschichten in Festphasen fixiert. Eine weitere Möglichkeit der Bindung besteht über eine Adsorption der Schwermetalle an Oberflächen von Sorbenten (z. B. Fe- und Al-Hydroxide). Ausführliche Untersuchungen zu diesem Bindungsmechanismus wurden von KERSTIN *et al.* [68] mittels EXAFS durchgeführt. Dabei kann man von zwei Annahmen ausgehen: 1. Die Adsorption bzw. Chemisorption erfolgt durch gelöste Komponenten an einer geladenen Partikeloberfläche, wobei die Chemisorption an funktionellen Gruppen einhergeht. 2. Die Bindung der Schwermetalle erfolgt durch eine diadoche Substitution in das Gitter der Wirtsphase [68].

Verschiedene Autoren versuchen die generellen Steuerungsmechanismen der Schwermetallfreisetzung über geochemische Gleichgewichtsmodellierungen im Vergleich zu pH-abhängigen Sickerwasserzusammensetzungen aufzuklären [43]. Die geochemische Gleichgewichtsmodellierung beruht auf Gleichgewichtszuständen. Kinetische Aspekte, verstärkte

Lösung durch Komplexbildung, wie auch Differenzierung von kongruentem und inkongruentem Lösen bleiben daher unberücksichtigt. Nach KIRBY *et al.* [37] können beispielsweise Kinetikeffekte zur Freisetzung von Pb aus Glasphasen führen. Viele Schwermetallphasen sind Mischphasen, deren thermodynamische Daten unbekannt sind und somit nicht in die Modellierung eingehen [72, 73]. Mischkristalle können eine geringere Löslichkeit aufweisen als es die entsprechenden Reinphasen besitzen, so daß eine Fällung aus einer für die Reinphase untersättigten Lösung nicht ungewöhnlich ist [41, 63]. Ferner kann die Elementmobilisation durch Sorption bzw. Desorption bestimmt sein, für diese Reaktionen fehlen jedoch weitgehend die thermodynamischen Kenndaten [41]. Die nach der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung erhaltenen Phasenbestände können nur in Einzelfällen ein reales Schlackesystem beschreiben [41, 68]. Deponieschlacken stellen jedoch ein äußerst komplexes Stoffsystem dar, so daß eine Pauschalisierung der Ergebnisse anhand einer Gleichgewichtsmodellierung nicht möglich ist.

Eine langfristige Stabilität und die damit verbundene Retardation der Schwermetalle ist eng mit der Pufferung durch Calciumcarbonat verbunden, die einer Versauerung entgegenwirkt. Nach Abbau des Carbonatpuffers, das jedoch erst nach mehreren Jahrzehnten Lagerung zu erwarten ist, ist mit einer Mobilisation der Schwermetalle zu rechnen. Nach GAU *et al.* [74] kann beispielsweise durch die Anwesenheit von Liganden, wie HCO_3^- , CO_3^{2-} und NH_3 , die Löslichkeit von Cu deutlich erhöht werden. Generell ist jedoch eine geringe Freisetzung von Schwermetallen in Schlackedeponien zu beobachten, so daß kein aktuelles Gefährdungspotential besteht [75].

1.4 Alterationsvorgänge in Schlacken

Direkt nach dem Naßentschlacker setzen Alterationsprozesse in den Schlacken ein. Bruchglas, Keramik und die Gesteinsfragmente verhalten sich über die ersten Jahre Deponierung weitgehend als Durchläufermaterial [6]. Für die anderen Schlackekomponenten, wie Asche, Schmelzprodukte und Metalle, können verschiedene Alterationsprozesse beobachtet werden: Kalklöschung, Carbonatisierung, Oxidations- und Hydratationsreaktionen (Metallkorrosion, Glaskorrosion), Lösungs- und Fällungsprozesse (z. B. Salze). Parameter, wie die zur Verfügung stehende reaktive Oberfläche, die Durchlässigkeit bezüglich Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid oder die lokale chemische Umgebung der Schlacken, üben einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus [6, 7, 37, 76-79]. Laut LICHTENSTEIGER [6] können die Korrosionsprozesse über Wochen bis Monate (Kalklöschung, Metallkorrosion), teils sogar Jahre bis Jahrzehnte (Silikatverwitterung) andauern, trotz zusätzlicher Bewässerung [48]. Nach REICHELDT [7] ist selbst für die Eisenfraktion erst nach 5 – 10 Jahren Lagerung mit einer vollständigen Umsetzung zu rechnen. Hohe Chloridkonzentrationen, kleinräumige Wechsel des chemischen Milieus und ein ausreichendes Angebot an Sauerstoff im Porenwasser ermöglichen hohe Korrosionsraten [4, 80]. Diese Prozesse werden im folgenden kurz vorgestellt.

Die Eisenkorrosion ist ein stark exothermer Prozeß, der unter feuchten und alkalischen Bedingungen zur Bildung von Eisenoxiden und -hydroxiden führt. Bei Anwesenheit von Salzen werden manche Eisenkorrosionsvorgänge beschleunigt, oft wird in diesem Zusammenhang die Ausbildung von Eisensalzen beobachtet [4, 6, 81 - 88].

Bezüglich der reaktiven Eigenschaften des metallischen Aluminiums werden in der Literatur unterschiedliche Ansichten vertreten. So liegt nach LICHTENSTEIGER [6] Aluminium selbst nach 10jähriger Deponierung nahezu unverändert vor. Nach JOHNSON [3] bleiben jedoch nur die gröberen Aluminiumfragmente über längere Zeit unverändert, während die feineren Aluminiumpartikel in wenigen Monaten bis Jahren vollständig zu Aluminiumhydroxiden korrodieren. Vereinzelt wird neben der Bildung von Al-Hydroxiden auch das Auftreten von wasserhaltigen Al-Sulfat-Phasen beobachtet [41]. Nach FÖRSTNER *et al.* [41] ist die Bildung der Al-Korrosionsphasen in erster Linie auf die Verwitterung von Al-Legierungen zurückzuführen. Hingegen können reine Aluminiummetalle im alkalischen Milieu an der Luft eine dünne Passivierungsschicht aus Aluminiumoxid bilden, die sie gegen eine Korrosion weitgehend schützen. Erhöhte Salzgehalte verstärken den Korrosionsprozess der Al-Legierungen, der gewöhnlich von einer Wasserstoffentwicklung begleitet wird [89]. Gelegentlich wird auch infolge von Oxidation und Hydratisierung das Auftreten eines Hydrogels beobachtet, das sich allmählich zu Aluminiumhydroxiden, wie Böhmit (α -AlOOH) und Bayerit (γ -Al(OH)₃), umwandelt. Nach KLUGE *et al.* [89] kann infolge dieser Reaktion ein Druck bis zu 100 bar entstehen, der zu Aufquellungen in Straßendecken führt, in denen die MVA-Schlacken als Tragschicht eingebaut werden.

Auch die Alterationsprozesse von Portlandit (Ca(OH)₂) sind umstritten. So sprechen sich einige für eine vollständige Carbonatisierung durch das in der Luft enthaltene CO₂ aus [7]. Andere vermuten, daß ein Teil des Ca(OH)₂ mit den glasigen Schmelzprodukten zu amorphen bis kristallinen Calcium(silikat)hydraten¹ reagieren [90]. Letztere Annahme wurde von HUBER *et al.* [91] und JAROS *et al.* [92] im Rahmen von Laborstudien zum Verlauf der Carbonatisierung von Schlacken während der Lagerung bestätigt. Dazu wurde feuchte, unzerkleinerte Schlacke jeweils mit Luft, CO₂-angereicherter Luft (3 % CO₂) und 100 % CO₂ begast. Selbst mit 100 % CO₂ konnte jedoch keine vollständige Umsetzung der freien Ca²⁺-Ionen festgestellt werden. Nach 4wöchiger Versuchsdauer wurden immer noch 20 % des freien Calciums in den Schlacken nachgewiesen und waren so dem CO₂ nicht zugänglich.

Im Allgemeinen kann mit zunehmender Lagerung eine stetige Abnahme des Portlanditgehaltes beobachtet werden [7, 22, 48]. So zeigen Schlacken in ihrer Feinfraktion nach 3monatiger Lagerung nur noch ca. 3 Masse-% Portlandit, nach 6 Monaten war röntgenographisch kein Portlandit in den lagernden Schlacken mehr nachzuweisen [48].

¹ Ca-(Silikat)hydrate bzw. Ca-(Silikat)hydratphasen werden hier als synonym für Calcium(silikat)(aluminat)(ferrat)(sulfat)hydrate verwendet und umfassen die Gruppe der Calciumsilikathydrate (CSH), Calciumaluminat(ferrat)silikathydrate (CA(F)SH) und Calciumaluminat(ferrat)hydrate (CA(F)H) mit C = CaO, A = Al₂O₃, S = SiO₂, H = H₂O, wie auch Zeolithe und Mono- und Trisulfate (z. B. Ettringit).

Die im Verbrennungsprozeß neugebildeten Glasphasen werden gewöhnlich als sehr reaktiv beschrieben. Innerhalb weniger Tage bis Monate setzt eine Hydratation der Glasphasen ein, die sich in Form einer Gelbfärbung und Trübung zeigt. Die gelartigen Umhüllungen kristallisieren im Laufe der Zeit. Gewöhnlich sind es nadelige Kristalle, die aus einem Al- und Si-haltigen Calcit bestehen, teils sind es auch Aluminiumsilikate [6, 39, 48, 93]. Diese Prozesse sind mit der Korrosion vulkanischer Gläser zu vergleichen [94, 95]. In 12 Jahre alten Schlacken konnte als Folge der Glaskorrosion die Ausbildung von Tonmineralen (z. B. Illit) beobachtet werden [96]. Diese Beobachtung ist sehr ungewöhnlich, da die Bildung von Tonmineralen aufgrund der Korrosion natürlicher Gläser (Vulkanite) mehrere tausend Jahre benötigt [8, 97]. In manchen Arbeiten wird infolge der Schlackenkorrosion die Bildung von Ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3$) beschrieben [8, 40, 48, 98]. Auch Ettringit kann Schwermetalle einbauen, ob es jedoch langfristig eine stabile Schwermetallfixierung erlaubt, ist unsicher [41, 98 - 101].

Selten wurde die Bildung der Calciumsilikat(aluminat)hydrate über die Hydratation von Anhydrit (CaSO_4) beobachtet [90]. Dabei reagiert ein Teil des im Verbrennungsprozeß gebrannten CaSO_4 mit H_2O zu dem Halbhydrat Bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) bzw. Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bei Anwesenheit von gelöstem Aluminium kann es dann zur Bildung von Calciumsilikat(aluminat)hydraten (C(A)SH) kommen [41]. Generell sinkt die Anhydritkonzentration in den untersuchten Schlacken mit zunehmender Lagerung. Nach ca. 12 Monaten Lagerung konnten nur noch < 4 Masse-% Anhydrit in der Feinfraktion nachgewiesen werden [48].

Die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen wird überwiegend in der feinkörnigen Matrix beobachtet und ist nach den ersten Wochen Lagerung weitgehend abgeschlossen [41, 102]. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Untersuchungen zur Ettringitbildung, die zu einer Verfestigung der Schlacken während der Lagerung führt [48]. Selbst nach 12monatiger Lagerung konnte noch bis zu 7 Masse-% Ettringit in der Feinfraktion nachgewiesen werden, eine Stagnation dieses Alterationsprozesses war nicht abzusehen.

Die im Ofen gebildeten, kristallinen Silikatphasen zeigen sich gewöhnlich inert, obwohl auch sie in der Phasenvergesellschaftung wenig stabil sind [4, 48]. Die Verwitterung der Silikate zu Tonmineralen ist vermutlich erst nach Jahrzehnten der Lagerung zu erwarten.

Unter feuchten und belüfteten Bedingungen ist generell eine Beschleunigung der Alterationsprozesse zu beobachten [48, 77, 78].

1.5 Auswirkungen der Schlackenalteration

1.5.1 Auswirkungen auf den Stoffhaushalt in Schlackedeponien

Zur Klärung der chemischen Veränderung von Schlacken in Abhängigkeit von der Lagerungstiefe (Tiefenprofil 10 m) untersuchte LICHTENSTEIGER [6, 39] eine ca. 15 Jahre alte Deponie. Die Konzentrationen an Chloriden nahmen zum Kern der Deponie zu, die

Wassergehalte zum Kern hin ab. Diese Beobachtungen können auf die erhöhten Temperaturen (bis zu 90 °C) im Kern zurückgeführt werden, die eine Evaporation mit sich führt. Eine Erwärmung der Deponie führt allmählich jedoch auch zur Wiederausfällung bereits gelöster Stoffe, insbesondere Chloride [4]. Für andere Elemente, wie Si, Ca, Al, Fe, Ti, Mn, Cr, Ni, Zn, Pb, Cu und Cd, konnte generell keine Konzentrationsänderung zwischen frischen und galterten Schlacken (< 15 Jahre) beobachtet werden.

Bereits nach wenigen Monaten feuchter Lagerung wurde eine Abnahme der Auslaugbarkeit von Pb, Zn und teilweise Cu beobachtet [22, 31, 90, 103]. Diese Beobachtung wird auf die Neubildung von Hydroxiden, Carbonaten und Ca-(Silikat)hydratphasen zurückgeführt, die Schwermetalle einbauen können (Speicherminerale) oder über Sorptionsvorgänge an sich binden. Die pH-Abnahme führt mit zunehmender Lagerung zu einer Abnahme der Pb-Löslichkeit, das vor allem im alkalischen Milieu über die Bildung von Hydroxokomplexen in Lösung geht [41, 103].

Mit zunehmender Lagerung ist gewöhnlich eine verstärkte Sulfatfreisetzung zu beobachten, die auf eine erhöhte Bildung von Ca-Sulfaten (Bassanit, Gips) schließen läßt [90, 104]. Während der Lagerung werden allmählich die basischen Eigenschaften neutralisiert und langfristig zu sauren Bedingungen übergeführt. Eine Abnahme der Säurepufferkapazität kann bereits in wenige Wochen gelagerten Schlacken beobachtet werden [39]. Hingegen ist in anderen Studien erst nach mehreren Jahren Lagerung eine Abnahme der Säurepufferkapazität zu beobachten [5, 28].

Die neugebildeten Ca-(Silikat)hydrate sind in Anwesenheit von CO₂ in der Regel thermodynamisch nicht stabil und können zu Carbonat und amorphen Kieselgel reagieren. Diese Reaktion verläuft jedoch so langsam, so daß sie selbst in bis zu 10 Jahren alten Schlacken noch nicht nachgewiesen werden konnte [41]. Infolge einer Carbonatisierung der Ca-(Silikat)hydratphasen ist eine verstärkte Freisetzung von Schwermetallen (u. a. Cr) zu beobachten [67, 69, 75]. Im Gegensatz dazu ist die Carbonatisierung von Portlandit viel wahrscheinlicher. So zeigen Untersuchungen zur Carbonatisierung von Schlacken, daß nach 100 Stunden Begasung mit einem wassergesättigten Gasgemisch aus 98% N₂ und 2 % CO₂ ca. 1/3 des gesamten Ca(OH)₂ carbonatisiert war [64]. Eine Carbonatisierung von Calcium(silikat)hydraten konnte nicht nachgewiesen werden. Im allgemeinen wird die Carbonatisierung durch einen erhöhten CO₂-Partialdruck oder durch einen, infolge mikrobiellem Umsatz der organischen Substanz, erhöhten Anteil abbaubarer Organik beschleunigt [41]. Versuche zur pH-Reduzierung in Schlacken zeigten, daß nach 80 Tagen Schlackenlagerung eine pH-Abnahme von 12,4 auf 11 zu beobachten ist. Parallel steigen die anorganischen Kohlenstoffgehalte (TIC) von 0,2 Gew.-% auf ca. 0,6 Gew.-%. Im Gegensatz dazu fällt der pH in Hallenversuchen viel langsamer. Die Abnahme des pH-Wertes wird auf die Carbonatisierung der lagernden Schlacken zurückgeführt [22]. Die Säurepufferkapazität wird durch die Carbonatisierung des Ca(OH)₂ vermindert [41].

Nach wenigen Monaten führen die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen (z. B. Zementphasen, Ettringit) und die Carbonatisierung (ähnlich einer puzzolanischen Reaktion) allmählich zu einer Verfestigung des Schlackenmaterials [6, 102]. Nach REICHELDT [7] wäre

die Verfestigung allein auf die Carbonatisierung zurückzuführen. Dabei ist Ettringit bekanntlich während der Zementabbindung für die Ausbildung der Frühfestigkeit verantwortlich [41]. Die Verfestigung bringt eine Verringerung des Porenraumes mit sich [35]. Insbesondere in Ca-reichen Bereichen kann es zu einer raschen Carbonatisierung kommen, die auf das Austreiben des Calciumhydroxides, verbunden mit Calciumcarbonatausblühungen zurückgeführt werden kann [6].

Mit zunehmender Lagerung verlangsamen sich die Alterationsprozesse [41, 102]. Die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen ist weitgehend abgeschlossen. Die beobachteten Vorgänge bedingen jedoch eine ausreichende Luftzufuhr. Inwieweit das für einen mehrere Meter mächtigen Deponiekörper zutrifft, ist unklar. Analytische Untersuchungen zeigen, daß auf der Oberfläche und in den tieferen Schichten von Schlackeschüttungen unterschiedliche Alterungsmechanismen und Wirkungen ablaufen [62].

1.5.2 Gasproduktion in Schlackedeponien

Infolge der Schlackenalteration kommt es während der Lagerung in der Deponie zur Entwicklung von Deponiegasen, wie Wasserstoff H_2 , Kohlendioxid CO_2 und Methan CH_4 [105 - 107]. Im Gegensatz zu Methan, das beim anaeroben Abbau von organischen Substanzen (organisch) entsteht, kann für Kohlendioxid und Wasserstoff auch eine anorganische Bildungsquelle möglich sein. So kann sich CO_2 auch bei der säurebedingten Auflösung von Carbonaten bilden. Die Unterscheidung zwischen organisch und anorganisch entstandenem Kohlendioxid läßt sich mittels einer Isotopenbestimmung realisieren, da bei biologischen Umsetzungen aus energetischen Gründen stets das leichte Isotop bevorzugt umgesetzt wird; mikrobiell erzeugtes CH_4 oder CO_2 also isotopisch leichter ist, als das Ausgangsmaterial, das sich mit zunehmendem Abbau mit schweren Isotopen anreichert [108, 109].

Wasserstoff kann neben der bakteriellen Produktion auch aus der Korrosion von Aluminium im Deponiekörper stammen [106], wobei Aluminium mit Wasser zu Aluminiumhydroxid und Wasserstoff reagiert:



1.5.3 Temperaturentwicklung in Schlackedeponien

Eine unmittelbare Folge der exothermen Alterationsprozesse ist eine Temperaturerhöhung in den MVA-Schlackedeponien [4, 9, 10]. So konnten in einer 10 Jahre alten Deponie noch Temperaturen von ca. 80 °C nachgewiesen werden, die Schichtstärke lag bei 2 m [4].

TURK *et al.* [9] stellte an der 20 Jahre alten MVA-Deponie in Offenbach/Main, in der ca. 1 Mio. t Verbrennungsrückstände verfüllt wurden, Maximaltemperaturen von knapp über 90 °C in einer Tiefe von 10-11 m fest. Die Gesamtmächtigkeit dieser MVA-

Schlackedeponie betrug ca. 22 m. An der Basis der Deponie wurden Temperaturen von rund 60 °C erreicht. Die Temperaturmessungen wurden im Altbereich der Deponie durchgeführt, in dem MVA-Schlacke, Filterstäube und teilweise Schrottrete eingebaut wurden. In der MVA-Deponie wurden bereits 1989 Messungen durchgeführt, die Maximaltemperaturen von 80 - 90 °C auswiesen. Erneute Temperaturaufzeichnungen im Rahmen einer Bohrkampagne 1995 von mehreren vertikalen Profilen zeigten ein Temperaturmaximum von 67,5 °C auf [10].

Auf der Sonderabfalldeponie (SAD) Raindorf (Region Fürth) wurden zwei Forschungskassetten mit einer Gesamtfläche von 6600 m² mit Sonderabfällen und Schlacken befüllt. Die Kombinationsbasisabdichtung entsprach den Vorgaben der TA Abfall. Während die auf mittleren (3-4 m Abstand von der Deponiebasis) bzw. höheren (10 m Abstand von der Deponiebasis) Einbauniveaus installierten Meßfühler Anfangstemperaturen um 30 °C aufwiesen, zeigte der Meßfühler, der in Galvanikschlamm eingebaut wurde, Temperaturen zwischen 36-38 °C an. Diese Abweichung wurde mit der Vermutung erklärt, daß in unmittelbarer Nähe Schlacken aus dem Naßentschlacker der Sonderabfallverbrennungsanlage mit Resttemperaturen von einigen Zehnergraden eingelagert wurden [45]. Langfristig zeigten die Sensoren gleicher Einbauhöhen keine übereinstimmenden Temperaturen, die gemessenen Temperaturen betrugen weniger als 40 °C.

NIENHAUS *et al.* [110] führten an thermisch vorbehandelten, mechanisch vorbehandelten und mechanisch-biologisch vorbehandelten Restabfällen in Form von Großlysimeter-versuchen u. a. Gas- und Temperaturmessungen durch. Die thermisch vorbehandelte Schlacke wurde vor dem Einbau in das ca. 100 m³ fassende Lysimeter aufbereitet. Über einen Magnetabscheider wurden die metallischen Anteile von der Schlacke abgetrennt und mittels Siebung das Material < 50 mm erfaßt. Die Schlacke wurde vor dem Einbau einen Monat lang offen gelagert. Für die thermisch behandelte Schlacken ergaben sich unabhängig von der Tiefe (1,0 m und 1,5 m) Temperaturen von 21 °C.

Im wesentlichen wird für den Effekt der Temperaturerhöhung die Metallkorrosion und die Bildung der Calciumsilikathydratbildung, aber auch die Hydratation von Schlackenphasen verantwortlich gemacht [6, 41, 111]. Mit vorheriger Eisenabtrennung sind generell geringere Temperaturerhöhungen zu erwarten [111].

Die erhöhten Temperaturen führen eine Erniedrigung der Wassergehalte mit sich, das wiederum zu einem verstärkten Ausfällen von Salzen führt. Die Folge ist eine Zunahme einer möglichen Salzemission [4].

1.5.4 Auswirkungen der Temperaturen auf die Sicherungssysteme

Erhöhte Temperaturen im Schlackekörper wirken sich negativ auf die nachhaltige Sicherheit des Gesamtbauwerkes Deponie aus. Von den Sicherungssystemen der TAsi sind dabei im besonderen die Kunststoffdichtungsbahn (KDB) und die ebenfalls aus Kunststoff bestehenden Drainageleitungen durch höhere Temperaturen gefährdet. Neben statischen Problemen der Rohre und Rohraufleger [112], die im Extremfall zu einem Versagen der Deponie-

entwässerung führen können, wird die Langzeitstabilität der Kunststoffe durch die hohen Temperaturen zum Negativen hin beeinflusst. Dabei können erhöhte Temperaturen aus der Schlacke sowohl physikalische, wie chemische Veränderungen an der KDB verursachen. Änderungen der Kristallisation, der Orientierung und der Eigenspannung können zu Schwund und zum Verzug bis hin zur Reißbildung der KDB führen. Auch ein chemischer Abbau durch Kettenbruch, Oxidation und Depolymerisation ist möglich. Es muß somit im Extremfall mit einem plötzlichen und unerwarteten Versagen der Kunststoffbauteile gerechnet werden. Eine zeitgenaue Vorhersage des Alterungsverhaltens der Kunststoffe ist, auch im Hinblick auf die relativ junge Geschichte dieser Materialien, noch nicht möglich [113, 114].

Durch die Temperatureinwirkung ist ein Austrocknen der mineralischen Dichtung und ein irreversibles Schrumpfen der Tonminerale unter der KDB zu befürchten [115 - 119]. Die Austrocknungs- und Reißgefährdung der mineralischen Dichtung unterhalb einer wasserundurchlässigen Auflage (KDB) wird durch den Temperaturgradienten von der Deponie zum Grundwasser hervorgerufen, dem der Wasserdampf diffusiv folgt. Im Falle einer intakten KDB stellt diese eine Sperrschicht dar, und die aus der mineralischen Dichtung abtransportierte Wassermenge kann nicht von oben nachgeliefert werden. Der nach unten gerichtete Dampftransport führt deshalb zur Austrocknung der mineralischen Dichtung, sofern nicht Wasser durch kapillaren Aufstieg nachgeliefert werden kann. Tonhaltige Materialien schrumpfen aufgrund des abnehmenden Matrixpotentials, d. h. aufgrund der zunehmenden Wasserspannung. Wird das Matrixpotential im Vergleich zur Auflast zu klein, tritt eine horizontale Schrumpfung ein, d. h. eine Reißbildung tritt auf.

2 Schlackenbehandlung auf der MVA Ingolstadt

Zur geochemischen und mineralogischen Untersuchung kamen Schlacken der Müllverbrennungsanlage (MVA) des Abfallzweckverbandes Ingolstadt (AZV), die in den Jahren 1976/77 errichtet und zu Beginn des Jahres 1978 in Betrieb genommen wurde. Anfang der 90er Jahre wurden die Ofenlinien 1 und 2 abgeschaltet, komplett neu aufgebaut und im Frühjahr 1996 wieder in Betrieb genommen. Die Ofenlinie 3 ist seit 1992 mit einer Rauchgasreinigung ausgestattet. In den einzelnen Ofenlinien kann zwischen 10 und 12 t Müll pro Stunde verbrannt werden. Der Aufbau einer Müllverbrennungsanlage mit Rostfeuerung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Im Allgemeinen lassen sich folgende Einheiten unterscheiden [2, 48, 120, 121]:

- *Abfallannahme*, einschließlich Wägung und Vorbehandlung,
- *Müllbunker*: Abfalllagerung und –homogenisierung,
- *Beschickung*: Mülleinbringung in die Verbrennungseinheit,
- *Verbrennungseinheit*, einschließlich Verbrennungsrost,
- *Schlackeaustrag*: Quenchung über Naßentschlacker (Wasserbad, ca. 70 °C),

- *Kessel*: Abkühlung der Abgase, Dampferzeugung mit Dampfauskopplung und/oder Stromerzeugung,
- *Abgasreinigung*: Entfernung der gas- und partikelförmigen Verunreinigungen im Abgas,
- *Kamin*: Abführung des Reingases.

Mittels einer Beschickungseinheit wird der Abfall in die Verbrennungseinheit eingeführt und während einer ca. einstündigen thermischen Behandlung als Gutbett über den Rost (z. B. Rückschub-Rost-System, Martin GmbH) transportiert. Der Verbrennungsvorgang kann in folgende Prozeßphasen unterteilt werden [2, 48, 121, 120]:

- *Trocknung*: Trocknung des Abfalls durch die Primärluft bzw. durch die Wärmestrahlung aus dem Feuerraum (ca. 65 – 75 °C),
- *Abfallentgasung*: Austreibung von leichtflüchtigen Bestandteilen, wie z. B. Restfeuchte und Schwelgas (ca. 100 - 250 °C),
- *Vergasung*: Umsetzung von festem Kohlenstoff in gasförmige Produkte (ca. 500 – 600 °C),
- *Ausbrand*: Vollständige Verbrennung des Abfalls mit der Veraschung der nicht brennbaren Bestandteile,
- *Nachverbrennung*: Verbrennung des Abgases (> 850 °C).

Die Verbrennung des Mülls beginnt bereits am Rostanfang, wobei sich eine Brennschicht mit Temperaturen zwischen 850 und 1000 °C entwickelt, die sich bis zur Rostmitte erstreckt. Die Verbrennungstemperaturen und der Heizwert variieren je nach Müllzusammensetzung. Zum Rostende hin verbrennt der Abfall durch die langsamen und gleichmäßigen Misch- und Wälzbewegungen der Brennschicht zu mineralischer Schlacke.

Die ausgebrannten Abgase werden im Feuerraum bzw. im Kessel abgekühlt, die dabei anfallende Abwärme wird zur Dampf- und/oder Stromerzeugung genutzt. Nach dem Kessel gelangt das schadstoffhaltige Abgas (Rohgas) in die Abgasreinigungsanlage, in der die Staubfracht beispielsweise über Elektrofilter oder Zyklone abgeschieden wird. Die Abscheidung der gasförmigen Schadstoffe erfolgt z. B. über alkalische Wäscher, Sprüh-, Flugstrom- oder Festbettabsorber. Das so gereinigte Abgas (Reingas) wird anschließend über den Kamin an die Außenluft abgegeben.

Am Ende des Verbrennungsrostes wird die ausgebrannte Schlacke in den Entschlacker gefördert. Im Naßentschlacker kühlt die Schlacke in einem Wasserbad auf Temperaturen von 70 bis 50 °C ab. Danach wird die Schlacke nach einer Verweildauer von ca. 10 bis 30 Minuten über einen Schieber automatisch in einen Container verlagert und somit vom überschüssigen Wasser abgetrennt. Nach der Containerbefüllung, die zwischen 3 und 5 Stunden dauert, gelangt die Schlacke zur Zwischenlagerung auf den Schlackezwischenlagerplatz der MVA. Die Dauer der Zwischenlagerung hängt einerseits von den Wetterbedingungen ab, da

eine Weiterverarbeitung der Schlacke mit dem Magnetabscheider nur im trockenen Zustand möglich ist, und andererseits von der weiteren Verwendung der Schlacke. Für die Verwertung der Schlacke ist eine dreimonatige Lagerungszeit erforderlich [122].

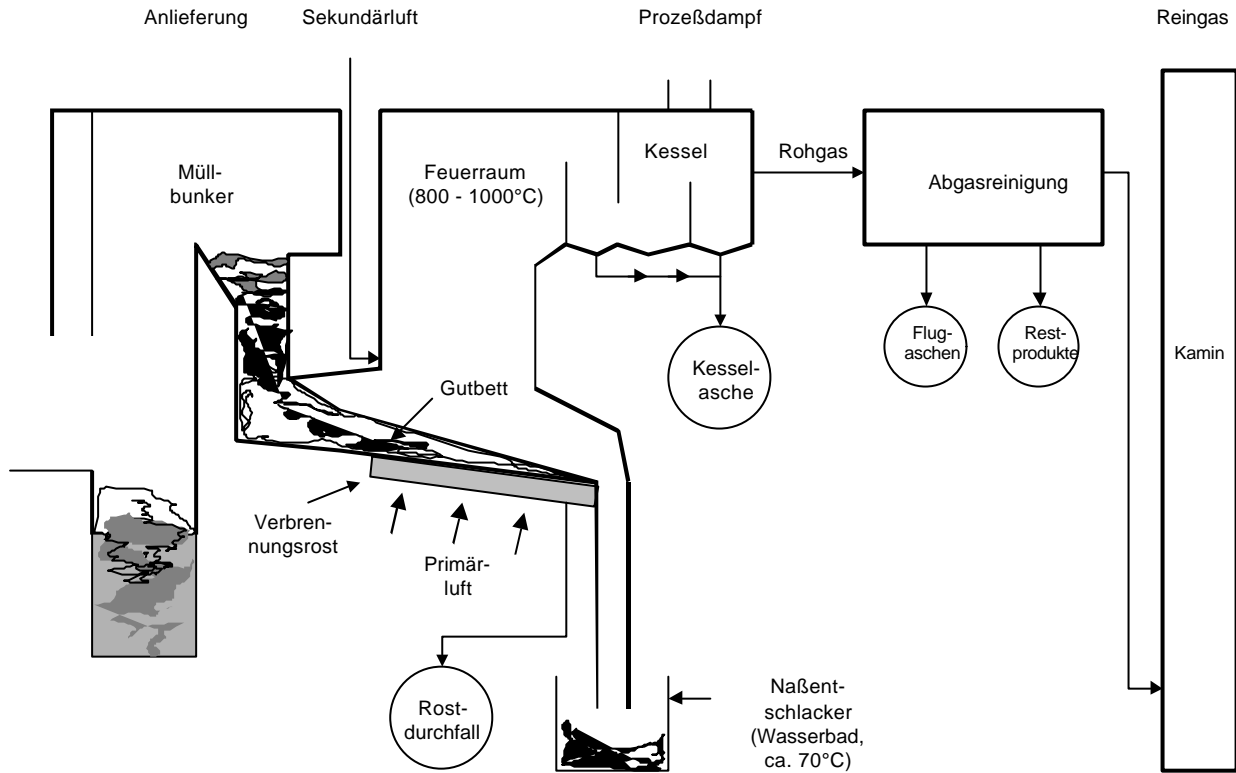


Abb. 2: Schematische Darstellung einer Müllverbrennungsanlage mit Rostfeuerung nach [48].

Die Zwischenlagerung der Schlacke, die für die Deponierung vorgesehen ist, dauert zwischen einer und drei Wochen. Die Schlacke wird auf einer Halde unter freiem Himmel bis ca. 2 m Mächtigkeit abgelagert. Über den Magnetabscheider erfolgt eine Schrottabseidung und Überkornabtrennung. Der Schrottanteil besteht aus der Grobschrott-, Feinschrott- und Kronkorkenfraktion, wobei der Grobschrott in der Überkornfraktion miterfaßt wird. Die Überkornfraktion beinhaltet darüber hinaus teils unverbrannte Papier- (Telefonbücher etc.) und Plastikabfälle (kompakte Rollen etc.). Die entstehenden, 3 bis 4 Meter mächtigen, kegelförmigen Schlackehaufen werden entweder innerhalb eines Tages zur verfeinerten Metallabtrennung erneut dem Magnetabscheider zugeführt, bis zur weiteren Verwendung (Verwertung oder Deponierung) auf einer Halde zwischengelagert oder direkt zur Deponierung auf die Deponie Großmehring gebracht. Die zu deponierende Schlacke enthält dabei variierende Metallgehalte, je nachdem ob die wiedergewonnenen Metalle einer weiteren Verwertung zugeführt werden können.

Während des Jahres 1999 wurden in der MVA Ingolstadt rund 195.000 t Abfälle thermisch behandelt bzw. energetisch verwertet. Hierbei fielen rund 50.000 t Rohschlacke an. Eine Menge von annähernd 20.000 t wurde zur Verwertung abgegeben. Die restlichen 30.000 t hat der AZV in seiner eigenen Aufbereitungsanlage weiter behandelt, so daß hiervon etwa 7.500 t

Rohschrott separiert und Stahlwerken zum Wiedereinsatz zugeführt werden konnten. Der Rest wurde auf der Deponie in Großmehring abgelagert.

3 Deponie Großmehring

Die Schlacken der MVA Ingolstadt wurden auf der Deponie Großmehring abgelagert. Die Deponie Großmehring liegt ca. 1 km nordöstlich der Ortschaft Großmehring, im Osten von Ingolstadt auf 48°34'30'' nördlicher Breite und 11°34'30'' östlicher Länge. Südlich des Deponiegeländes fließt die Donau. Das Gelände ist eine ehemals landwirtschaftlich genutzte Fläche, die von 3 Seiten von einem ca. 15 m hohen Geländeabsturz umschlossen wird.

Der geologische Untergrund der Region wird durch fluviatile Umlagerungen und Schwemmflächen der Donau bestimmt. Der Geländeabsturz ist auf holozäne Hangrutschungen bzw. Erosionsphasen zurückzuführen. Auf den westlich der Deponie befindlichen Feldern kommen Parabraunerden auf quartärem Löß und Lößlehmen vor. Tertiäre Aufschlüsse sind nördlich von Ingolstadt nur noch partiell zu finden. 1 km nördlich der Deponie werden Malmkalke des Jura abgebaut [123].

Die Grundwasserfließrichtung verläuft von Nordwesten nach Südosten bzw. Südsüdost. Der mittlere Grundwasserflurabstand von der Oberkante der mineralischen Dichtungsschicht beträgt an der tiefsten Stelle ca. 3 m (Auslauf zum Sickerwasserbecken).

Die räumliche Aufteilung der Deponie erfolgt in vier Bauabschnitte (BA), wobei die ersten drei Bauabschnitte bei Einbau der Meßprofile abgeschlossen waren und sich nur BA IV in Betrieb befand (Abb. 3).

Im BA IV/1 wurden Schlacken, Shredderabfälle und Filterstäube gemischt mit Neutralisationsschlamm der Rauchgasreinigung auf einer Fläche von ca. 9400 m² abgelagert. Nach fast vollständigem Erreichen der vorgegebenen Füllhöhe von 10 m wurde der BA IV/1 teilweise abgedeckt. Der BA IV/2, auf dem ausschließlich Schlacke abgelagert wurde, umfaßt eine Gesamtfläche von ca. 7.050 m² und wurde Anfang 1997 in Betrieb genommen. Ca. 10.000 m³ der seit August 1996 auf der Oberfläche des BA IV/1 angesammelten Schlacke wurde Anfang 1997 als 1 m mächtige Schicht über die Gesamtfläche des BA IV/2 verteilt, damit die Kunststoffdichtungsbahn keine Beschädigung durch Umwelteinflüsse (Frost, Hitze) davontrug. Diese Schlacke wurde mit einer Folie abgedeckt, um die anfallende Sickerwassermenge zu verringern. Im Deponiebetrieb erfolgte eine kontinuierliche Befüllung partieller Einzelflächen von West nach Ost. Im Sommer 2000 wurde der BA IV/2 der Deponie mit einem Gesamtvolumen von 40.000 m³ vollständig verfüllt und in Anlehnung an die TASI mit einer mineralischen Abdeckung (2 * 30 cm mächtige mineralische Dichtung mit einem Durchlässigkeitsbeiwert $k_f \leq 10^{-9}$ m/s), einer daraufliegenden Kunststoffdichtungsbahn aus PEHD (Polyethylen hoher Dichte) und eines darüberliegenden Geotextils, einer 0,3 m mächtigen Entwässerungsschicht sowie einer nach oben abschließenden mindestens 1 m mächtigen Rekultivierungsschicht abgedeckt [124]. Die technische Barriere an der Deponiebasis im BA IV besteht in Anlehnung an die TA Siedlungsabfall aus einer 2 * 30 cm

mächtigen mineralischen Dichtung ($k_f \leq 10^{-9}$ m/s) und einer 2,5 mm dicken Kunststoffdichtungsbahn KDB. Darüber folgt ein Schutzvlies aus HDPE. Eine 40 cm mächtige Flächendrainage aus Kies (16/32) dient dem Abfluß des Sickerwassers, welches über Vollsickerrohre einem Auffangbecken an der Ostseite der Deponie mit einem Gefälle von 1,5 % zufließt. Die Drainageoberfläche wird durch ein weiteres Schutzvlies abgedeckt, auf der die Schlackenbefüllung erfolgt.



Abb. 3: Luftbild der Deponie Großmehring (10.08.1998) mit den einzelnen Bauabschnitten und der Lage der beiden Profile.

3.1 Temperaturentwicklung im Deponiekörper der MVA Ingolstadt

3.1.1 Temperaturentwicklung in Profil 1

Im Rahmen der Forschungsprojekte E38 und F158 des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen wurde durch KLEIN *et al.* [17, 124] eine detaillierte, tiefenaufgelöste Aufnahme der Temperaturentwicklung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schlackendeponie Großmehring durchgeführt.

Dabei wurden die Temperaturen entlang zweier vertikal verlaufender Profile (Profil 1: schichtweiser Einbau der Schlacken, Profil 2: Schüttung innerhalb eines kurzen Zeitraums) von der KDB bis zur Oberfläche der Schlackenschüttung (Gesamtmächtigkeit: 10 m) beobachtet. Die Messung der Temperaturentwicklung für Profil 1 erfolgte über einen Zeitraum von drei Jahren (Juni 1997 - Juni 2000), die von Profil 2 über einen Zeitraum von einem Jahr (Mai 1999 – Mai 2000) [15 - 17, 124].

Die Temperaturmessungen im Profil 1 der Deponie Großmehring begannen am 11.06.97 mit dem Einbau der ersten Meßschicht. Mit zunehmender Schlackenbefüllung wurden die einzelnen Sensoren der weiteren Meßhorizonte hinzugeschaltet. Die dargestellten Temperaturen geben die Mittelwerte der Meßwerte der jeweiligen Meßhorizonte wieder.

Bei einer Schlackenschüttung auf 0,5 m (C-Horizont) zeigten sich anfänglich abnehmende Temperaturen in der KDB-Schicht (A-Horizont) von 20,6 °C auf 16,3 °C (Abb. 4). Mit Beginn der Schlackenschüttung auf eine Höhe von 1,5 m wurde in den darunterliegenden Meßschichten (KDB, Drain und 0,5 m) ein steigender Temperaturverlauf aufgezeichnet. Die Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Schichten betragen ca. 4 °C zwischen der KDB- und Drainschicht (A- und B-Horizont) und ca. 8 bis 10 °C zwischen der Drain- und 0,5 m-Schicht (C-Horizont). In den untersten zwei Schichten (KDB und Drain) war ein 17 Monate anhaltender positiver Temperaturgradient zu verzeichnen. An der KDB stiegen die Temperaturen von anfänglich 16,3 °C (Minimum vom 26.06.97) auf 46,2 °C (Maximum vom 01.11.98). Ebenso verläuft die Temperaturentwicklung im B- (45,9 °C, 01.11.98) und C-Horizont (49,3 °C, 15.11.98), wobei sich im B-Horizont seit Anfang März 1998 eine geringere Steigung als im A-Horizont abzeichnet.

Der Temperaturverlauf im C-Horizont (0,5 m über Drain) zeigte ab November 97 eine fallende Temperaturentwicklung (von 44 °C auf 42 °C). Ab Mai 1998 steigt die Temperatur dann wieder bis zum Erreichen der Maximaltemperatur im November an. Die Temperaturdifferenz zwischen A- und B-Horizont ist von anfänglich 3-4 °C auf 0 °C zurückgegangen (ab 08.98), was auf einen stärkeren Temperaturanstieg seit dem 24.02.98 im A-Horizont zurückgeht. Bis Mai 1999 laufen die Temperaturen dieser beiden Horizonte dann auf gleichem Niveau, bis sie sich dann wieder auseinanderbewegen, und die anfängliche Temperaturdifferenz von 3-4 °C wiederhergestellt ist. Die Temperaturdifferenz zwischen dem B- und C-Horizont ist vom 22.01.98 von 10 °C auf knapp 4 °C (ab 11.98) zurückgegangen und bewegt sich seit dieser Zeit in diesem Bereich parallel zur Temperatur der darunterliegenden Sensoren.

Die Temperaturzunahme im D-Horizont (1,5 m über Drain), E-Horizont (3,0 m über Drain) und F-Horizont (4,5 m über Drain) ist mit ca. 20 °C innerhalb eines Monats nach dem Einbau stärker als die der darunterliegenden Horizonte. Nach einem stetigen Anstieg der Temperaturen zeichnet sich im Oktober 1997 im D-Horizont ein erstes Maximum von 52,8 °C (01.10.97), im E-Horizont eines von 66,5 °C (27.10.) und im F-Horizont ein Temperaturhöhepunkt von 68,8 °C (18.10.) aus. Nach den erzielten Maxima kommt es in den 3 Horizonten zu einer bis April 1998 dauernden Temperaturabnahme um 5-14 °C. Im D-Horizont sinken die Temperaturen auf 47,0 °C (26.03.98), im E-Horizont auf 52,3 °C (02.04.98) und im F-Horizont auf 56,8 °C.

Die Temperaturen in diesen drei Schichten liegen jedoch immer höher als in den darunter platzierten Meßhorizonten. Ab April 1998 steigen die Temperaturen in den drei Schichten wieder an, übertreffen aber nur im D-Horizont das vorher erreichte Maximum (55,8 °C, 19.11.98). Ab diesem Zeitpunkt kommt es zu einer stetigen Temperaturabnahme mit 0,007 °C/Tag. Die aktuelle Temperatur liegt zur Zeit bei 50,2 °C (Juli 2000).

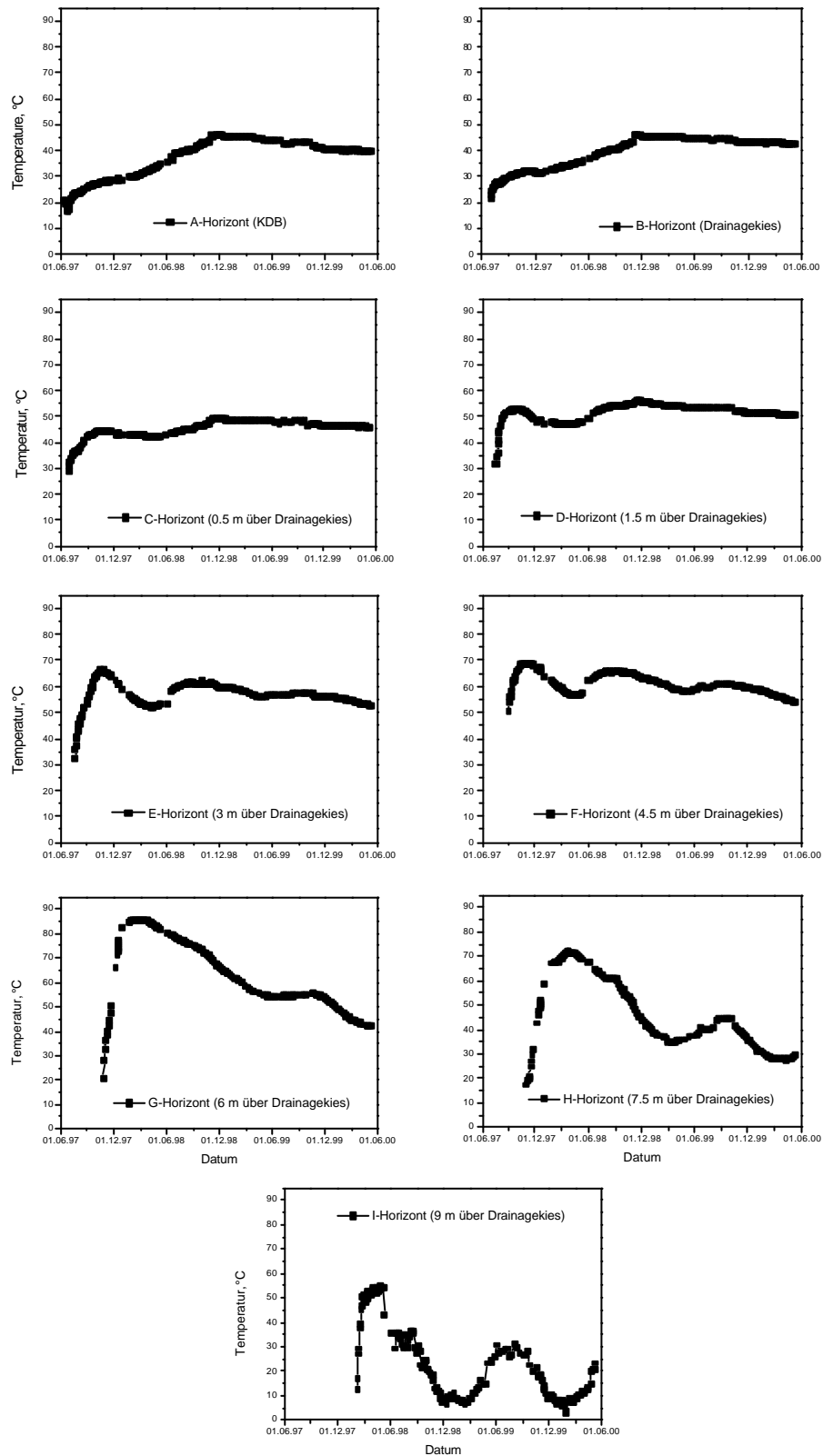


Abb. 4: Aufgezeichnete Temperaturentwicklung der einzelnen Schlackehorizonte A – I von Profil 1² [124].

² Die Temperaturbeobachtungen für Profil 1 konnten nur bis Juni 2000 durchgeführt werden. Ab Juni 2000 erfolgte die Oberflächenabdeckung der Deponie, die Temperaturerfassung mußte daher vorübergehend eingestellt werden.

Im E- und F-Horizont steigen die Temperaturen nach dem anfänglichen Temperaturrückgang ebenfalls wieder an. Sie erreichen ihr zweites Maximum im Herbst 1998 (der E-Horizont am 29.08. mit 61,5 °C, der F-Horizont am 14.09. mit 65,8 °C). Nach diesem zweiten Maximum zeichnet sich in diesen beiden Meßhorizonten ein fallender Temperaturverlauf mit oszillierender Schwingung ab. Die Periode dieser Schwingung liegt bei einem Jahr und spiegelt die jahreszeitliche Temperaturschwankung mit einem zeitlichen Versatz von 3 Monaten wider. Insgesamt nimmt die Temperatur mit 0,011 °C/Tag im E-Horizont und 0,014 °C/Tag im F-Horizont ab.

Im G-Horizont (6,0 m über Drain) und H-Horizont (7,5 m über Drain) nahm die Temperatur anfänglich stark zu. Innerhalb von ca. 3 Monaten sind die Temperaturen im G-Horizont von anfänglichen 21 °C (24.10.97) auf 85,6 °C (04.02.98) angestiegen. Die Temperaturen des H-Horizontes stiegen von 18,5 °C (06.11.97) auf 71,9 °C (21.03.98) an. Nach Erreichen dieses Maximums sanken die Temperaturen in diesen beiden Horizonten bis sie nach etwas mehr als einem Jahr am 17.04.99 (H-Horizont, 34,8 °C) bzw. 15.06.99 (G-Horizont, 53,7 °C) ein erstes Minimum erreichten. Auch in diesen beiden Schichten zeichnet sich die oben beschriebene Oszillation ab. Die Periode liegt hier ebenfalls bei einem Jahr. Es ist jedoch zu erkennen, daß die Reaktion auf jahreszeitliche Lufttemperaturschwankungen in diesen Horizonten früher als in den darunterliegenden einsetzt. Der durchschnittliche, berechnete Gradient der Temperaturabnahme liegt im G-Horizont bei 0,03 °C/Tag und im darüberliegenden H-Horizont bei 0,036 °C/Tag.

Der I-Horizont (9,0 m über Drain) zeigte ebenfalls einen starken anfänglichen Temperaturanstieg. Die Temperaturen dieser Schicht stiegen innerhalb von 2 Monaten von 12,9 °C (03.05.98) auf 55,1 °C an. Danach sanken die Temperaturen sehr schnell wieder ab und folgten ab 07.98 dem Verlauf der Lufttemperatur. Im Profilschnitt zeigt sich ein anfängliches Wärmemaximum in der oberen Hälfte der Deponie (Abb. 5). Das Maximum verlagert sich mit zunehmendem Alter vom G-Horizont zum E-Horizont. Nach oben und unten nehmen die Temperaturen ab, wobei diese Abnahme nach unten geringer ausfällt. Mit fortschreitender Lagerungsdauer der Schlacken gleichen sich die Temperaturen allmählich einander an.

Die vertikale Temperaturverteilung in der Deponie Großmehring ist vergleichbar mit der vertikalen Temperaturverteilung in der Deponie Offenbach/Main [9]. Die Temperaturen an der Basis der Deponie Großmehring liegen jedoch um 20 bis 25 °C niedriger.

3.1.2 Temperaturentwicklung im Profil 2

In Profil 2 wurde die Schlacke im Gegensatz zu Profil 1 binnen 3 Wochen geschüttet. Die beiden untersten Sensoren, die in diesem Profil 2 in der mineralischen Basisabdichtung der Deponie liegen, wurden am 29.04.99 eingebaut. Die Aufzeichnung der Temperaturentwicklung startete am 18.05.99.

Die Temperaturen in der Basisdichtung der Deponie bewegen sich über die gesamte Meßdauer hinweg parallel zueinander. Dabei liegen die Temperaturen in dem der Schlacke zugewandten Y-Horizont anfänglich nur um 0,1 C höher als in dem der Schlacke

abgewandten X-Horizont. Mit fortschreitender Lagerungsdauer vergrößert sich diese Differenz kontinuierlich und hat mittlerweile 1,2 °C erreicht (Abb. 6).

Die Temperaturentwicklung in diesen Horizonten weist einen parabolischen Verlauf mit relativ steilem Anstieg auf, der mit fortlaufender Lagerungszeit abflacht. Zu Beginn der Ablagerung zeigt der Temperaturgradient einen hohen Wert von 0,4 °C/Tag auf (1. Woche). In der 15. Woche liegt dieser bei wesentlich niedrigeren 0,13 °C/Tag und bewegt sich zur Zeit (51. Woche seit Deponierung) bei 0,01 °C/Tag.

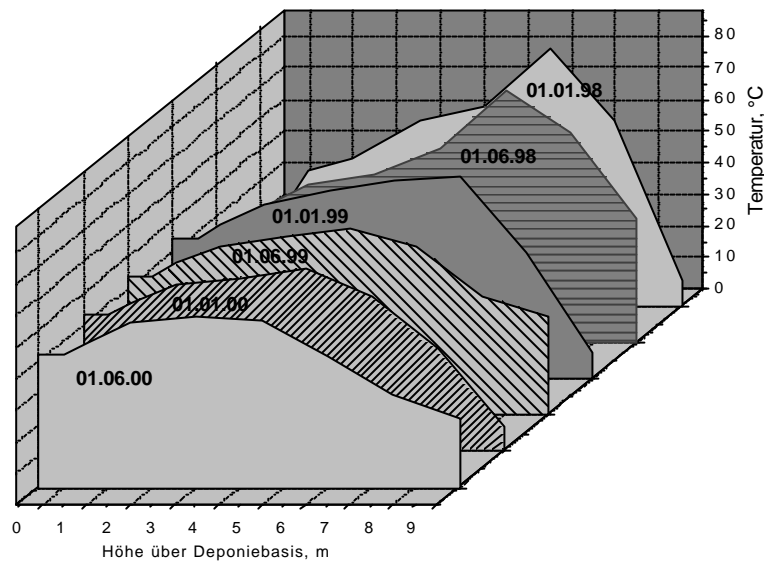


Abb. 5: Vertikale Temperaturverteilung der einzelnen Schlackehorizonte von Meßprofil 1 in Abhängigkeit der Ablagerungsdauer auf der Deponie Großmehring [124].

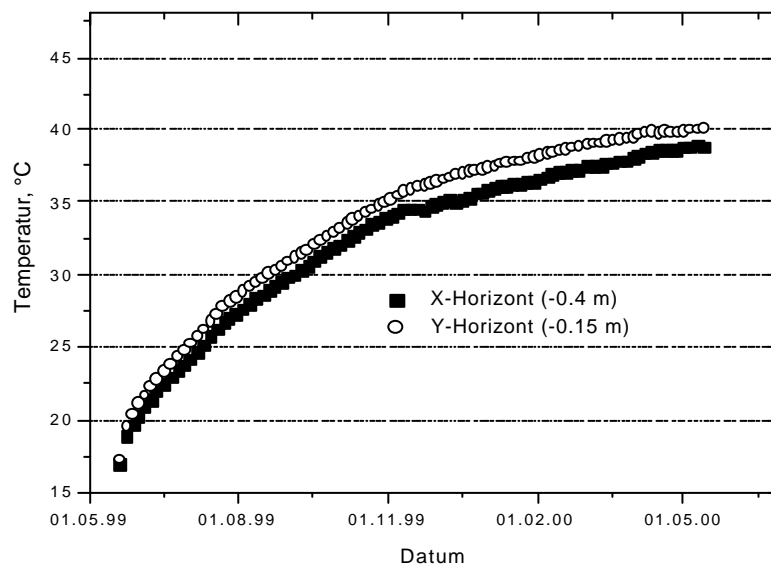


Abb. 6: Entwicklung der beiden Horizonte in der mineralischen Basisabdichtung der Deponie im Verhältnis zueinander [124].

Auch in den beiden darüberliegenden Horizonten (A-Horizont auf der KDB und B-Horizont in der Drainageschicht) verlaufen die Temperaturen parallel. Der anfänglich starke Temperaturanstieg ($0,27\text{ °C/Tag}$ während der ersten Woche) wird recht schnell gebremst und bewegt sich ebenfalls auf einer parabolischen Bahn. Zur Zeit liegt der Temperaturgradient bei $0,013\text{ °C/Tag}$ (Juni 2000).

Der Temperaturverlauf der einzelnen Schlackehorizonte für Profil 2 ist in Abb. 7 dargestellt. Mit dem D-Horizont (1,5 m über Drain, geschüttet am 18.05.99) zeigt sich der erste Horizont von Schlackeprofil 2, dessen Temperatur bereits wieder einen Abfall verzeichnet. Diese negative Tendenz läßt sich auch in den weiter oben liegenden Schichten beobachten. Der anfängliche Temperaturgradient liegt in diesem Horizont sehr hoch, er bewegt sich über den Zeitraum der ersten 50 Tage bei $0,49\text{ °C/Tag}$ und liegt danach bis zum Erreichen der Maximaltemperatur von $64,7\text{ °C}$ (am 11.11.99 nach einer Lagerzeit von 177 Tagen) bei $0,14\text{ °C/Tag}$. Danach fallen die Temperaturen anfänglich mit $0,08\text{ °C/Tag}$ (bis zum 22.01.00) um danach flacher mit einem negativen Gradienten von $0,025\text{ °C/Tag}$ zu sinken. Der aktuelle Wert liegt hier bei $57,2\text{ °C}$ (Juni 2000).

Der E-Horizont (3,0 m über Drain, geschüttet am 18.05.99) zeigt einen ähnliche steilen Temperaturgradienten in der Anfangsphase der Deponierung. Hier steigen die Temperaturen mit einem anfänglichen Temperaturgradienten von $0,79\text{ °C/Tag}$ während der ersten drei Wochen. Danach steigen die Temperaturen für etwa 3 Monate mit durchschnittlich $0,34\text{ °C/Tag}$ und nähern sich schließlich mit einem Gradienten von $0,01\text{ °C/Tag}$ ihrem Maximum von $77,6\text{ °C}$ (erreicht am 11.11.99). Nach dem Erreichen ihrer Maximaltemperatur sinken die Temperaturen kontinuierlich mit einem negativen Gradienten von $0,075\text{ °C/Tag}$. Die aktuelle Temperatur liegt in diesem Horizont bei $63,8\text{ °C}$.

Im darüberliegenden F-Horizont (4,5 m über Drain), der ebenfalls am 18.05.99 eingebaut wurde, kam es zu einem stetigen, bis zum 15.09.99 andauernden Temperaturanstieg mit $0,45\text{ °C/Tag}$. Ab diesem Zeitpunkt flachte der Anstieg ab und erreichte am 10.11.99 nach einer Einbauzeit von 176 Tagen mit $87,5\text{ °C}$ das Temperaturmaximum der gesamten Deponie sowie dieses Horizontes. Danach kommt es auch in diesem Horizont zu einem kontinuierlichen Temperaturrückgang auf einen aktuellen Wert (Juni 2000) von $65,9\text{ °C}$ (wobei der Gradient hier bei $0,09\text{ °C/Tag}$ liegt).

Der G-Horizont (6 m über Drain) zeichnet sich durch einen ähnlichen Temperaturverlauf aus. Die Schlacke wurde am 08.06.99 mit einer Temperatur von $31,5\text{ °C}$ in die Deponie eingebaut. Der F-Horizont verzeichnete zu dieser Zeit eine Temperatur von $38,4\text{ °C}$. Der Gradient betrug während dem anfänglichen steilen Temperaturanstieg $0,47\text{ °C/Tag}$. Nach dem 11.09.99 flachte dieser Anstieg ab und erreichte nach nur 129 Tagen Deponiezeit am 15.10.99 sein Temperaturmaximum von $80,4\text{ °C}$. Von diesem Zeitpunkt an sinken die Temperaturen mit einem hohen Gradienten bis Anfang März 2000 ($0,15\text{ °C/Tag}$), dieser flacht dann weiter ab, und seit dem 01.05.00 steigen die Temperaturen in diesem Horizont von $54,9\text{ °C}$ auf momentane $55,5\text{ °C}$ wieder leicht an.

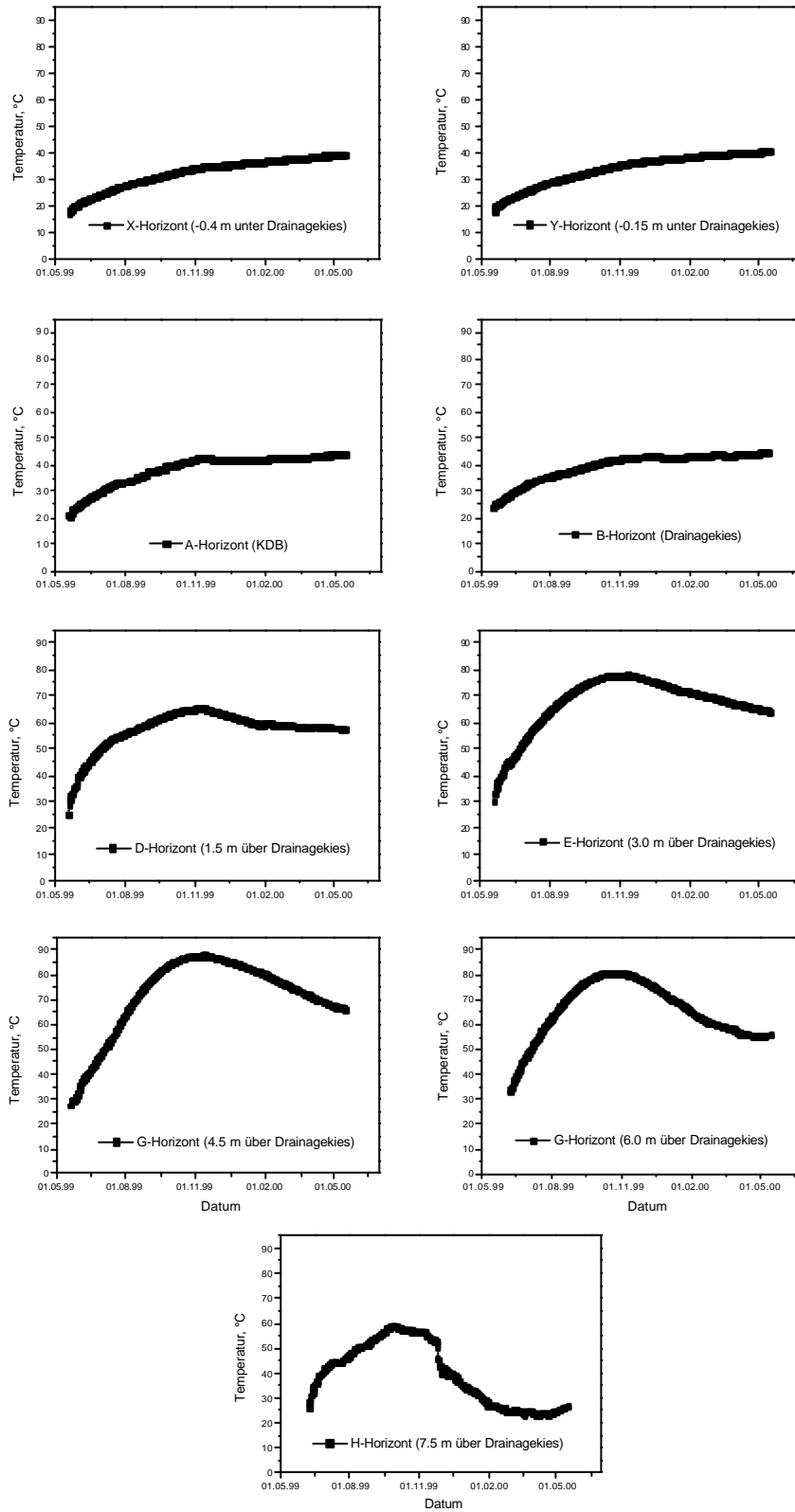


Abb. 7: Aufgezeichnete Temperaturentwicklung der einzelnen Schlackehorizonte A – I von Profil 2³ [124].

³ Die Temperaturbeobachtungen für Profil 2 konnten nur bis Juni 2000 durchgeführt werden. Ab Juni 2000 erfolgte die Oberflächenabdeckung der Deponie, die Temperaturerfassung mußte daher vorübergehend eingestellt werden.

Der H-Horizont (7,5 m über Drain, 2,5 m unter GOK) wurde ebenso wie der G-Horizont am 08.06.99 mit einer Schlacketemperatur von 25,8 °C eingebaut. Nach einem 1monatigen Temperaturanstieg (mit einem Gradienten von 0,59 °C/Tag von 25,8 auf 44,3 °C) kam es hier zu einem 7tägigen Temperaturrückgang um 0,6 °C, bevor am 28.09.99 (nach 112 Deponietagen) die Maximaltemperatur von 58,5 °C erreicht wurde. Folgend kommt es zu einem erst mäßigen (0,055 °C/Tag) und dann steilerem (0,23 °C/Tag) Temperaturabfall. Dieser erreichte sein Minimum am 07.04.2000 mit 23,1 °C. Von diesem Punkt an nahmen die Temperaturen bis zu einem heutigen Wert von 26,4 °C wieder leicht zu.

Der I-Horizont wurde ebenfalls am 08.06.99 mit einer initialen Temperatur von 30 °C eingebaut. Hier ist keine signifikante Temperaturzunahme zu beobachten. Dieser stark lufttemperaturbeeinflusste Horizont folgt schon nach kurzer Lagerungszeit den jahreszeitlichen Lufttemperaturschwankungen mit ihren Maxima im Sommer und Minima im Winter.

3.2 Kohlenstoffgehalte (TOC) in Schlacken

Die Ermittlung der TOC-Konzentrationen (engl. **T**otal **O**rganic **C**arbon) in den frischen und gealterten Schlacken (Bohrproben, siehe Probenahme, Kap. III 2.1.1) erfolgte im Rahmen des Projektes F158 [124] über Elutionen. Es zeigt sich bei beiden Bohrkampagnen eine ähnliche Verteilung der TOC Gehalte in den Bohrkernproben (Abb. 8).

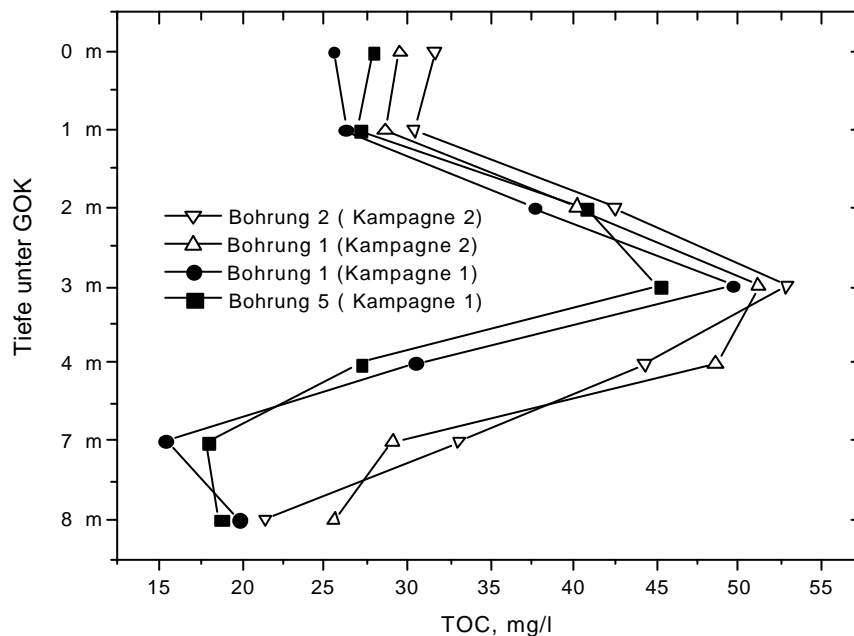


Abb. 8: TOC-Werte an je zwei Bohrkernen beider Meßkampagnen (MK 1 + 2) sowie von sieben Proben frischer Schlacke (2 Wochen alt) [124].

So nehmen die Werte von 27 – 29 mg/L in den oberflächennahen Bereichen mit der Tiefe zu. Bei 3 m unter GOK erreichen sie ihr Maximum (47 – 51 mg/L) und nehmen dann in den tieferen Horizonten der Deponie wieder ab (17 – 19 mg/L). Generell kann man sagen, daß die Werte in der frischeren Schlacke (Kampagne 2) höher liegen als in der älteren von

Kampagne 1. Man kann zudem erkennen, daß dieser Unterschied in den unteren Horizonten der Deponie (3 – 8 m unter GOK) wesentlich ausgeprägter ist als darüber (0 – 3 m unter GOK).

Zur Bewertung dieser Ergebnisse wurden sieben Proben frischer Schlacke (2 Wochen auf dem Gelände der MVA gealtert) nach der gleichen Vorgehensweise aufbereitet und entsprechend untersucht. Die Werte dieser Proben bewegen sich durchweg auf einem niedrigeren Niveau (19,5 – 22,7 mg/L) als es in den Bohrkernproben gemessen werden konnte (Abb. 8). Dies zeigt, daß der TOC-Gehalt mit längerer Deponierungszeit zunimmt. Auffällig ist daneben, daß die Differenz der TOC-Werte der beiden Bohrkampagnen mit wachsender Tiefe zunimmt.

3.3 Mikrobiologie der Schlackedeponie Großmehring

In allen natürlichen Wasservorkommen und Böden kommen Mikroorganismen in mehr oder weniger großer Zahl vor. Diese Organismen spielen im Stoffkreislauf eine wichtige Rolle, weil sie ununterbrochen Mineralisationsprozesse in Gang halten [125]. Innerhalb der Mikroorganismen sind die Bakterien sowohl mengenmäßig, wie auch ihrer Bodenfunktionsleistung nach eine der wichtigsten Gruppen. Insbesondere als Reduzierer im Kohlenstoffkreislauf sind sie wesentlich am Abbau der organischen Substanz (Mineralisation) zu CO_2 , H_2O und pflanzenverfügbaren Mineralstoffen beteiligt. Einige Parameter, wie pH-Wert, Temperatur, Bodenfeuchte, Vorhandensein von Sauerstoff, Nährstoffgehalt und Inhibitorstoffe, steuern wesentlich den Besatz und die Aktivitätsleistungen der Mikroorganismen. Zur Ermittlung der Bakterienzahl werden die Gehalte an Kolonien bildender Einheiten (KbE) bestimmt.

Die Aerobenkeimzahl gibt die Masse der Mikroorganismen wieder, welche bei Anwesenheit von Sauerstoff einen Abbau von Substanzen bewältigen. Dieser aerobe Abbau ist meist vollständig, es entstehen energiearme und schwer wieder angreifbare, d. h. stabile Stoffwechselprodukte, die Remineralisierung ist besonders effektiv.

Die Anaerobenkeimzahl spiegelt die Anzahl der Mikroorganismen wider, welche ohne Sauerstoff Substanzen abbauen. Die Stoffwechselprodukte sind dabei noch energiereich, der Abbau mikrobakteriell verwertbarer Substanzen geht langsam vonstatten, die Remineralisierung ist nicht sehr effektiv. Zudem schädigen sie ihre eigene Aktivität oft durch ihre Stoffwechselprodukte. Die Größenordnung der Gesamtkeimzahl beträgt in:

- Grundwasser: $1 \cdot 10^4$ KbE/ml [126]
- Nährstoffreiche Gewässer: $1 \cdot 10^6$ KbE/ml [126]
- Böden (5 cm Tiefe): $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$ KbE/g [127]
- Böden (140 cm Tiefe): < 1000 KbE/g [127]
- Faulschlamm: $> 1 \cdot 10^7$ KbE/g [127]

Im Rahmen des Forschungsprojektes F158 wurde die mikrobielle Tätigkeit von frischen und gealterten Schlacken (Bohrproben) der MVA Ingolstadt, wie auch im Sickerwasser der Deponie Großmehring untersucht [124]. Bei den gealterten Schlacken handelt es sich um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Bohrproben (siehe Probenahme, Kap. III 2.1.1).

Im Sickerwasser der Schlackedeponie zeigte sich bei der mikrobiologischen Untersuchung folgendes Ergebnis:

- Aerobe Gesamtkeimzahl: $1,2 \cdot 10^4$ KbE/ml
- Anaerobe Gesamtkeimzahl: $5,7 \cdot 10^2$ KbE/ml

Mit diesem Wert liegt das Sickerwasser im Bereich von Grundwasser und zeigt somit keine mikrobiologische Besonderheit.

Für frische Schlacken (3 Wochen auf dem Gelände der MVA gealtert) lag die Zahl der ermittelten KbE bei unter 1000/g. Im Gegensatz zu frischen Schlacken ist in den gealterten Schlacken eine erhöhte mikrobielle Tätigkeit nachzuweisen (Abb. 9). Für die Bohrung 1 und 2 ist eine Zunahme an KbE mit der Tiefe zu beobachten. Für die Bohrung 3 ist kein Trend zu erkennen. Die Zunahme der bakteriellen Tätigkeit mit der Tiefe kann einerseits auf den in diesen Partien erhöhten Wassergehalt zurückgeführt werden. Ferner herrschen in diesen Deponiebereichen Temperaturen vor, die für das mikrobielle Wachstum ideal sind. Es ist zu vermuten, daß die Mikroorganismen über den Deponierand offenliegenden Drainagekies eingespült werden und sich dann nach oben über die Deponie ausbreiten.

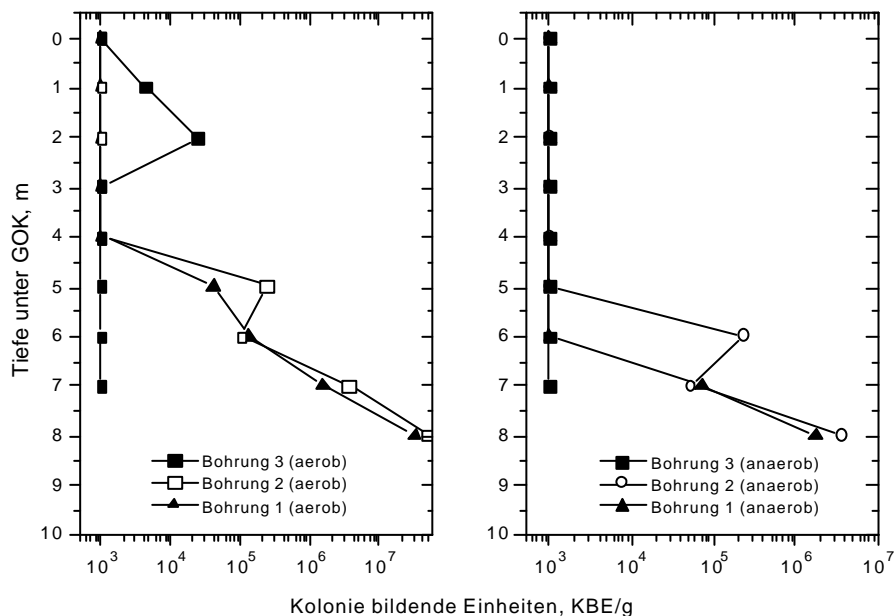


Abb. 9: Logarithmische Darstellung der aeroben und anaeroben Keime der in den Bohrkernproben gefundenen koloniebildenden Einheiten (KbE) [124].

Auch DUGENEST *et al.* [128] beobachtete eine durch Mikroorganismen ausgelöste Biodegradation der organischen Bestandteile der Schlacke. Dabei war der mikrobakterielle Umsatz bei Temperaturen von 30 °C wesentlich höher als der bei 70 °C.

3.4 Wasserhaushalt der Schlackedeponie Großmehring

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde von KLEIN *et al.* [124] eine Wasserbilanzierung für die Deponie Großmehring durchgeführt.

3.4.1 Abflußmessungen auf der Schlackedeponie Großmehring

Die zeitliche Verzögerung zwischen aufgezeichneten Niederschlägen und erhöhtem Abfluß ist gering. Das Abflußmaximum des Sickerwassers wird bereits einen Tag nach einem Starkniederschlagsereignis erreicht.

Berechnet man die Fließzeit des Niederschlagswassers an Hand der gesättigten Wasserleitfähigkeit (k_f -Wert) der Schlacke, so braucht das Sickerwasser eine Zeit von ca. 35 Stunden, um den Deponiekörper zu durchsickern. Hinzu kommt, daß das Sickerwasser den Drainagekies durchlaufen muß, wozu es nochmals 3 bis 32 Stunden benötigt (je nach Entfernung zum Sickerwasserschacht). Dazu sei angemerkt, daß es sich bei der Deponie um keinen gesättigten Wasserleiter handelt, was die wahren Fließzeiten beträchtlich erhöht. Dieser geringe Zeitraum weist, wie die von den Wassergehaltssensoren gewonnenen Daten, auf das Vorhandensein bevorzugter Fließwege im Deponiekörper hin, wie sie auch in Hausmülldeponien bereits beschrieben sind [129]. Würde es sich um einen „piston-flow“ handeln, so müßte ein Anstieg der Sickerwasservolumina unmittelbar nach einem Starkregenereignis zu verzeichnen sein.

Der Zusammenhang zwischen den monatlichen Sickerwassermengen und dem Niederschlag ist in Abb. 10 gezeigt. Hierbei ist der direkte Zusammenhang dieser beiden Parameter gut erkennbar. Es zeigt sich, daß die Sickerwassermenge in Monaten mit hohem Niederschlag (Juni/Juli 1998, September bis November 1998) auch besonders hoch ausfällt. In niederschlagsarmen Perioden ist hingegen auch ein geringer Sickerwasseranfall zu verzeichnen.

Nach der Installation des Sickerwassersensors im Oktober 1999 zeigt sich das gleiche Bild, wobei die Sickerwasseranfänge besser aufzulösen waren (Abb. 11). So zeigt sich dort eine geringe zeitliche Verzögerung des Sickerwassers auf Niederschlagsereignisse. Diese liegt im beobachteten Zeitraum bei 1 – 2 Tagen.

Die hohe Verzögerung von 10 Tagen, die sich Ende 12/99 - Anfang 01/00 beobachten läßt, ist dadurch zu erklären, daß das Niederschlagsmeßgerät nicht beheizt ist und die großen Schneemengen dieser Tage am Sensor erst dann als Niederschlag registriert wurden, als sie wenige Tage später (07.01.00) abgeschmolzen sind. Auf der warmen Deponieoberfläche schmilzt der Schnee hingegen sofort und kann ohne Verzögerung dem Sickerwasser zugeführt werden.

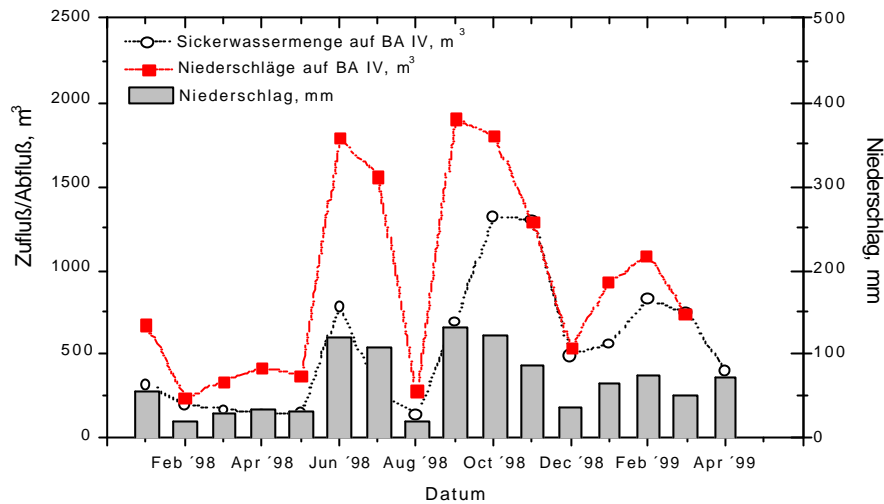


Abb. 10: Darstellung der monatlichen Sickerwassermengen sowie der dazugehörigen Niederschlagsmengen auf BA IV [124].

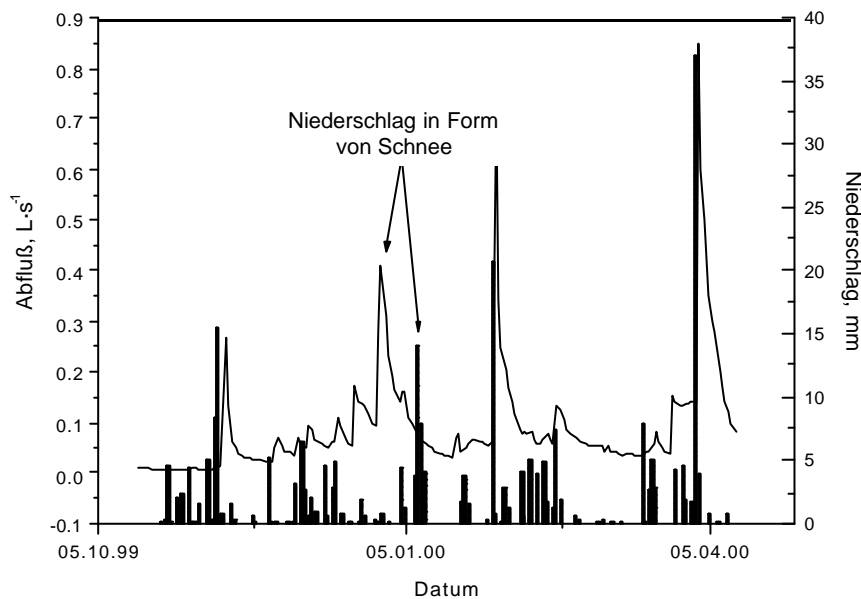


Abb. 11: Gegenüberstellung der Niederschlags- und Abflusssmengen auf und von BA IV/2 von Oktober 1999 bis April 2000 [124].

3.4.2 Evapotranspiration

Geht man bei der Schlacke von einem nicht bewachsenen, dunklen Boden aus, so ergibt sich für das Jahr 1999 eine potentielle Evapotranspiration von 7.860 m³ im BA IV. Dieser Wert, der zur Berechnung der Wasserbilanz verwendet wird, kann wegen der hohen Porosität der Schlacke in der Realität sicherlich zu hoch liegen und müßte zur genauen Bestimmung mittels eines Lysimeterversuchs verifiziert werden. Vergleicht man den errechneten Wert mit Werten für die mittlere Evapotranspiration in Süddeutschland auf unbewachsenen Böden (ca.

50 - 70 % des eingebrachten Niederschlages [127], so ergibt sich für den jährlichen Niederschlag von 730 mm eine potentielle Evapotranspiration von 6.004 bis 8.406 m³ im BA IV.

3.4.3 Wasserbilanzierung

Mit den gewonnenen Daten über den Niederschlag, die Evapotranspiration, den Sickerwasseranfall und die durchschnittliche Schlackefeuchte (für die Rechnung mit einem Mittelwert von 15 Gew.-%) läßt sich für die Deponie für das Jahr 1999 folgende Wasserbilanz aufstellen, wobei das jährliches Wasserdefizit somit bei 1.852 m³ liegt:

- Niederschlagsmenge von 12.008 m³/a,
- Sickerwassermenge von 6.000 m³/a,
- Potentielle Evapotranspiration von 7.860 m³/a.

Stellt man dies der mit der Schlacke eingebrachten Wassermenge von 14.000 m³ gegenüber, so ergibt sich ein rein rechnerisches Austrocknen der nicht abgedeckten Deponie in 7 bis 8 Jahren. Für die abgedeckte Deponie ergibt sich eine rechnerische Zeit von einem Jahr bis zur völligen Austrocknung der Schlacke. Da die Schlacke eine gewisse Menge an Restfeuchte kapillar halten kann, ist mit einer völligen Entwässerung über das Sickerwasser nicht zu rechnen. Es ist daher zu vermuten, daß die Sickerwassermenge bald nach der Abdeckung der Deponie auf Null zurückgehen wird, und eine Restfeuchte im Deponiekörper konserviert wird.

3.5 Stoffbilanz der Deponie

3.5.1 Stoffeintrag über Niederschläge

Im Rahmen der Forschungsprojekte E38 und F158 wurden die Niederschlagsmengen zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten (März 1999, September 1999 sowie März 2000) über eine Woche hinweg mit einem Trichter und einem Regenwassersammler erfaßt [124]. Daran wurde neben einer Ionenbestimmung eine Bestimmung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und des Redoxpotentials durchgeführt. Die Zusammensetzung des Regenwassers zeigt generell geringe Gehalte an den Hauptkationen und -anionen (Abb. 12).

Daraus ergibt sich der in Abb. 13 dargestellte mittlere niederschlagsbedingte jährliche Eintrag auf die offene Deponiefläche von BA IV.

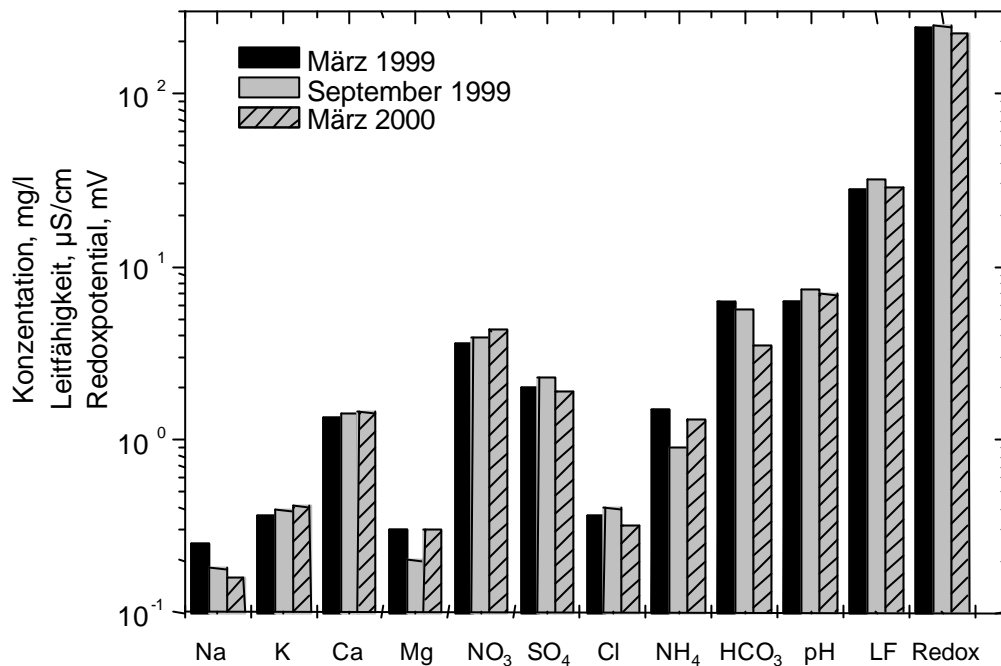


Abb. 12: Logarithmische Darstellung der über das Regenwasser eingebrachten Ionenkonzentrationen sowie pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential des Niederschlagswassers.

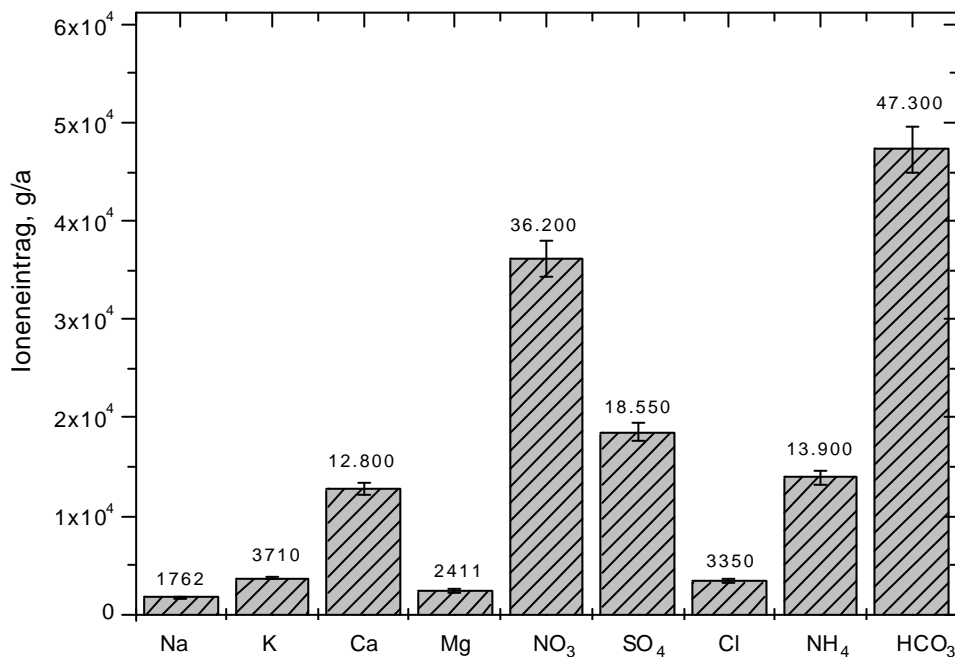


Abb. 13: Menge der über den Niederschlag jährlich eingebrachten Ionenkonzentrationen für den gesamten Bauabschnitt IV (BA IV).

3.5.2 Stoffaustrag über die flüssige Phase

Im bearbeiteten Projekt wurden zwischen März 1999 und Juni 2000 sechs Sickerwasserproben am Sickerwasserschacht von BA IV/2 gezogen und auf ihre stoffliche Zusammensetzung hin untersucht. Bei der Probenahme wurde darauf geachtet, daß der Abfluß am

Meßwehr immer einen ähnlichen Wert aufwies. Der Abfluß lag bei allen Messungen in einem Bereich von 0,03 – 0,05 L/s. Damit ist eine Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet.

Bei der chemischen Charakterisierung wurde neben den Ionenkonzentrationen auch der pH-Wert der Proben bestimmt. Dabei wurden Werte zwischen 6,4 und 8,7 gemessen.

Die Masse der Sickerwasserionen wird auf der Kationenseite von Natrium, Kalium und Calcium gebildet. Auf der Anionenseite dominiert Chlorid vor Sulfat, Nitrat und Hydrogencarbonat.

Tab. 2 zeigt die gemessenen Konzentrationen sowie die Sickerwassermenge während der Messung. Es ist zu erkennen, daß die Konzentrationen der gemessenen Ionen im Sickerwasser bis auf wenige Ausnahmen mit längerer Lagerungszeit der Schlacke auf der Deponie abnimmt. Leichte Anstiege lassen sich darauf zurückzuführen, daß während dem gesamten Beobachtungszeitraum ständig frische Schlacke auf der Deponie eingebaut wurde.

Tab. 2: Elementbestimmung der Sickerwasserproben der Deponie Großmehring (BA IV/2).

Probennahme	07.04.98	30.03.99	22.07.99	28.10.99	01.12.99	06.02.00	15.04.00
pH	7,75	8,04	6,4	7,11	8,7	6,4	7,3
Abfluß, L/s	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05
<u>Ionen, mg/L</u>							
Na ⁺	8200	7500	6630	6295	4305	4418	5270
K ⁺	6500	4350	1990	1743	1350	1341	1485
Ca ²⁺	480	455	418	577	416	368	434
SO ₄ ²⁻	2650	2430	2124	1719	1507.3	1740	1667
NO ₃ ⁻	2650	2540	2124	1719	562.3	456.2	473
Cl ⁻	10475	10380	10974	10824	7640	7569	7984
F ⁻	17,7	14,3	11,6	10,5	0,28	0,34	0,53
Mg ²⁺	149	58	23,3	34,7	26,2	24,1	28,5
Br ⁻	46,5	25,6	19,3	23,75	13,87	12,76	13,5
HCO ₃ ⁻	317	126	84	64,65	46,9	55,3	79,6

Berechnet man die daraus resultierenden Massen, die über die flüssige Phase aus der Deponie jährlich ausgetragen werden, so zeigt sich für das Jahr 1999 die in Tab. 3 gezeigte Situation. Zur Grundlage dieser Berechnung wurden die oben aufgelisteten Ionenkonzentrationen verwendet. Da die Konzentrationen bei höheren Abflußmengen erfahrungsgemäß niedriger

ausfallen, stellen die dabei angegebenen Werte lediglich einen Maximalwert dar, der in der Realität wohl nicht erreicht wurde. Sie geben aber einen guten Anhaltspunkt über die vom Sickerwasser ausgespülten Massen.

Tab. 3: Über die flüssige Phase aus BA/IV ausgespülten Massen für die einzelnen Monate 1999, Angaben in kg/Monat bzw. kg/Jahr (Summe).

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ³⁻	Cl ⁻	F ⁻	Mg ²⁺	Br ⁻	HCO ₃ ⁻
Januar	2.370	1.359	144	768	803	3.160	4	18	8	40
Februar	1.470	843	89	476	498	1960	3	11	5	25
März	1.230	705	75	399	417	1.640	2	10	4	21
April	1.035	593	63	335	351	1.380	2	8	3	17
Mai	1.043	598	63	338	353	1.390	2	8	3	11
Juni	5.148	1.560	326	1.638	1.657	7.800	9	18	15	62
Juli	1.756	532	111	559	565	2.660	3	6	5	21
August	884	268	56	281	285	1.340	1	3	3	8
September	4.347	1.173	398	1.173	1.186	6.900	7	24	16	41
Oktober	8.322	2.246	762	2.246	2.271	13.210	13	46	30	79
November	8.196	2.212	751	2.212	2.236	13.010	13	46	30	78
Dezember	3.068	828	281	828	837	4.870	5	17	11	29
Summe	38.869	12.916	3.119	11.252	11.457	59.320	64	215	134	433

Neben den gelösten Ionen wird vom Sickerwasser aber auch noch Energie aus dem Deponiekörper abgeführt. So lag seit der Installation eines Sickerwasser-Temperatursensors im Februar 2000 die Temperatur des Sickerwassers stets in einem Temperaturfeld von 18 – 23 °C (mit einem Durchschnittswert von 21,5 °C). Dadurch zeigt sich eine durchschnittliche Erwärmung des Niederschlagswassers (Durchschnittstemperatur von 10 °C) um 11,5 °C. Berechnet man daraus die nötige Energiemenge, die man benötigt um den Niederschlag um diesen Betrag zu erwärmen, so ergibt sich aus (1) folgender resultierende Energiemenge.

$$Q_{12} = m \cdot c \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad (1)$$

Q_{12} Energie, um einen Körper von T1 auf T2 zu erwärmen

m Masse des Körpers

c spezifische Wärmekapazität (für Wasser $c = 4182 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

ϑ_1 Ausgangstemperatur

ϑ_2 Endtemperatur

Um 1 L Wasser von 10 °C auf 21,5 °C erwärmen, benötigt man eine Energie von 48,01 kJ. Will man die jährliche anfallende Sickerwassermenge von 6000 m³ (1999) um diesen Wert erwärmen, muß eine Energie von $2,9 \cdot 10^8$ kJ aufgebracht werden. Dies entspricht einer Leistung (bezogen auf ein Deponievolumen von 90.000 m³ in BA IV) von 0,1 Watt/m³, die dem Deponiekörper von Sickerwasser entzogen wird.

3.6 Energiebilanz der Schlackedeponie Großmehring

Basierend auf den von KLEIN *et al.* [124] gewonnenen Temperaturdaten für Profil 1 und 2 wurde unter Berücksichtigung der Parameter Wärmestrom und Konvektion eine erste Energiebilanz für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Deponiekörper erstellt.

3.6.1 Wärmeleitung

Bei dem errechneten stationären Wärmestrom weisen positive Werte auf eine Wärmeabgabe des Referenzvolumens hin. Bei negativen Werten nimmt das Volumen Wärme von außen auf. Abb. 14 zeigt den im Profil 2 errechneten Wärmestrom.

Der unterste Schlackehorizont (D-Horizont) hat von Beginn an einen negativen Wärmestrom zum darüberliegenden E-Horizont. Zu diesem Zeitpunkt ist die Deponie nur bis zu einer Höhe von 6 m geschüttet. Mit dem Ausbau der Deponie zu ihrer Endhöhe von 10 m ändert sich dann auch die Abstrahlung in diesem Horizont. Zum darunterliegenden Drainagekies (B-Horizont) besteht seit Einbaubeginn ein positiver Strom, der bis zum 144. Tag der Lagerung von 0 W/m² auf 16,1 W/m² ansteigt und dann wieder fällt.

Der E-Horizont gibt bis zum 74. Tag zum darüberliegenden Horizont Wärme ab, wobei der Betrag der Wärmeflusses ständig abnimmt. Ab diesem Zeitpunkt wird dieser Horizont vom darüberliegenden F-Horizont aufgeheizt, wobei das Maximum mit 7,2 W/m² hier am 216. Tag erreicht war. Der oben beobachtete Sprung beim Einbau der restlichen Horizonte kommt in diesem Horizont ebenfalls zum Tragen.

Der nach oben gerichtete Wärmestrom zeigt sich im F-Horizont anfänglich (1. – 11. Tag) als sehr uneinheitlich, wobei er über den gesamten Beobachtungszeitraum den darüberliegenden G-Horizont aufheizt. Nach dem Einbau des nächsten Horizontes ändert sich dieser uneinheitliche Zustand. Die Werte sinken zunächst bis zum 60. Tag auf 0,18 W/m² ab und steigen dann auf 10,9 W/m² (277. Tag) an. Nach Erreichen dieses Maximums wird der positive Wärmestrom dann wieder geringer.

Auch der G-Horizont gibt zum darüberliegenden H-Horizont über den gesamten Beobachtungszeitraum Wärme ab. Dabei stieg die übertragene Wärmemenge bis zum 177. Tag (25,9 W/m²) an. Der große Sprung von 17 auf 27 W/m² läßt sich durch die zeitgleiche starke Abkühlung im H-Horizont erklären. Danach kommt es auch hier zu einem Rückgang.

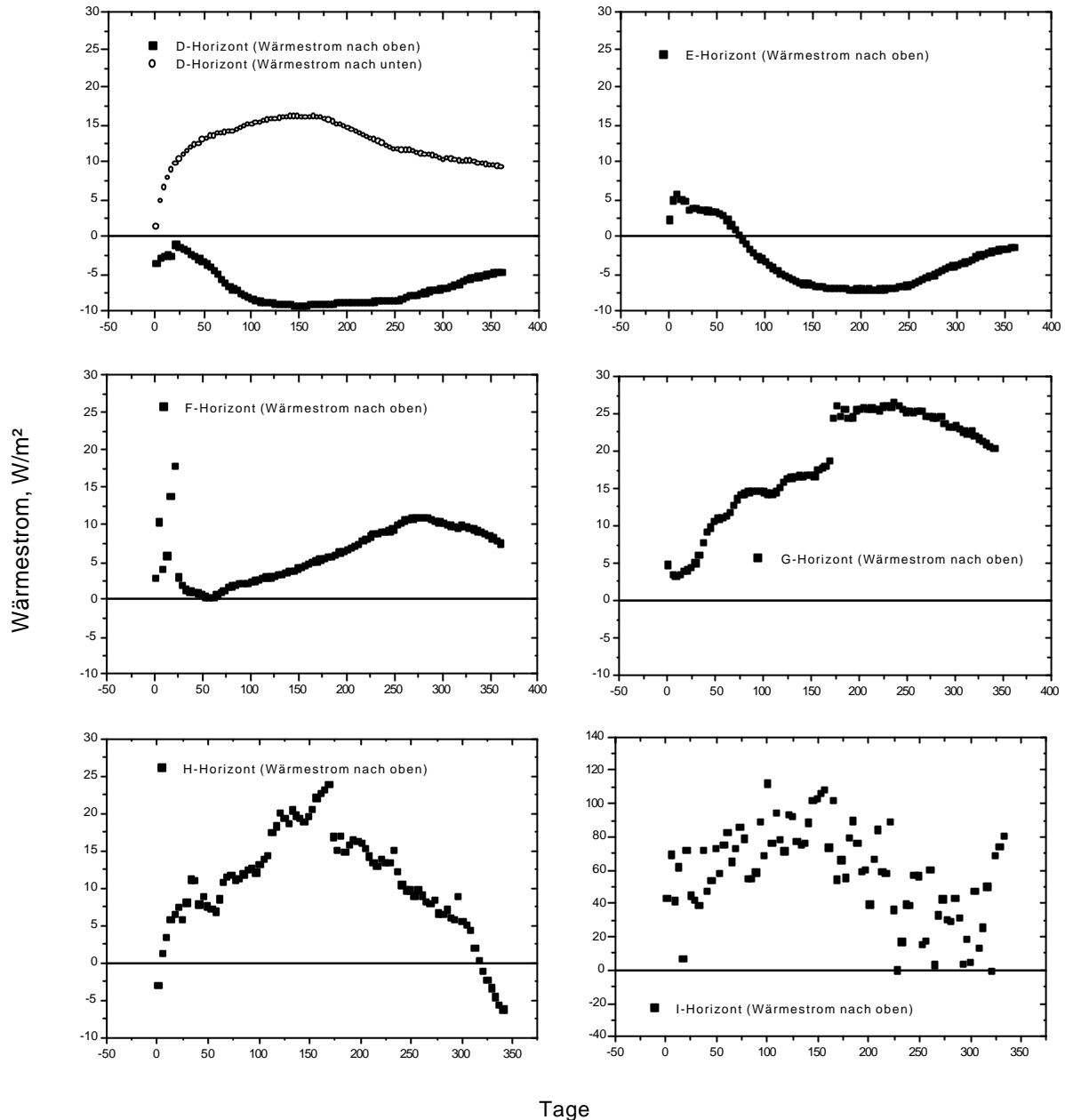


Abb. 14: Darstellung der errechneten Wärmeströme der einzelnen Schlackehorizonte. Positive Werte stellen eine Wärmeabgabe, negative Werte eine Wärmeaufnahme der Schlackehorizonte dar [124].

Im H-Horizont steigt der positive Wärmestrom zum darüberliegenden Horizont bis zum 170. Tag auf 24,1 W/m^2 an. Danach nimmt er negative Werte an, d.h. er wird von oben vom I-Horizont aufgeheizt.

Der I-Horizont zeigt einen nach oben gerichteten positiven Wärmestrom, d.h. er gibt Wärme in die Umgebungsluft ab. Dieser stark von der Umgebungstemperatur beeinflusste Wärmestrom bewegt sich zwischen -2,7 und 120 W/m^2 mit einem Mittelwert von 59 W/m^2 .

Neben den über Wärmestrom und Wärmeleitung verlorengangenen Energiemengen wurde die über das Sickerwasser aus dem Deponiekörper abgeführte Energiemenge berechnet. Die Temperatur des Sickerwassers lag seit der Installation eines Sickerwasser-Temperatursensors

im Februar 2000 stets bei 18 - 23 °C (mit einem Durchschnittswert von 21.5 °C). Dadurch zeigt sich eine durchschnittliche Erwärmung des Niederschlagswassers (Durchschnittstemperatur von 10 °C) um 11,5 °C. Um 1 Liter Wasser von 10 °C auf 21,5 °C zu erwärmen, benötigt man eine Energie von 48,01 kJ. Will man die jährliche anfallende Sickerwassermenge von 6000 m³ (1999) um diesen Wert erwärmen, muß eine Energie von $2,9 \cdot 10^8$ kJ aufgebracht werden. Dies entspricht einer Leistung (bezogen auf ein Deponievolumen von 90.000 m³ im gesamten BA IV) von 0,1 Watt/m³, die dem Deponiekörper durch das Sickerwasser entzogen wird.

3.6.2 Wärmeproduktion

3.6.2.1 Profil 1

Für die einzelnen Referenzvolumina ergeben sich die in Abb. 15 gezeigten Leistungen (angegeben in W/m³ Schlacke) der Schlacke in den einzelnen Horizonten.

Im C-Horizont nimmt die errechnete Anfangsleistung von 27 W/m³ innerhalb von 50 Tagen auf Werte von unter 5 W/m³ ab. Danach bleibt die Leistung in diesem schwach exothermen Bereich und erreicht nach 320 Tagen den Bereich der Vorherrschaft endothermer Reaktionen.

Der D-Horizont zeichnet sich durch eine dem oben geschilderte Verlauf sehr ähnlichen Leistungsentwicklung aus. Es kommt auch hier zu einer schnellen Abnahme der Leistung. Nach 75 Tagen geht sie in den negativen Bereich und liegt seit dem 250. Tag bei annähernd Null.

Im E-Horizont kommt es innerhalb von 200 Tagen zu einer Abnahme von anfänglichen 33 W/m³ auf etwa 0 W/m³. Die Leistung steigt zwar nochmals leicht an, bewegt sich aber immer in diesem Bereich.

Die Leistung der Schlacke im F-Horizont nimmt von anfänglichen 30 W/m³ innerhalb der ersten 60 Tage auf 45 W/m³ zu. Danach sinkt auch diese ab, wobei sich analog zum D-Horizont verhält.

Im G-Horizont kommt es zu einem völlig anderen Verlauf. Die Leistung fällt erst innerhalb weniger Tage auf Null ab. Danach steigt sie bis zum 125. Tag auf 30 W/m³ an und fällt schließlich langsam wieder bis auf Werte von 17 W/m³ nach 375 Tagen ab.

Auch der H-Horizont zeigt diesen anfänglichen Leistungsanstieg. Hier erfolgt ein Anstieg auf 40 W/m³ (nach 100 Tagen). Danach fällt sie schnell auf Werte zwischen 5 und 15 W/m³ ab.

Die starke Beeinflussung des I-Horizontes durch die Lufttemperatur und solare Einstrahlung (Wärmestrahlung) läßt eine Leistungsbilanzierung dieses Horizontes an dieser Stelle nicht zu. Der Wert für die solare Einstrahlung liegt im Mittel bei 167 W/m², jedoch stehen auf der Ausgabeseite nicht bilanzierte Energieverluste durch Rückstrahlung und Verdunstung. Je nach Jahreszeit, Einstrahlungswinkel, Bodenfarbe und –material, sowie Witterung wird ein Teil der Strahlung noch vor Absorption an der Schlackeoberfläche reflektiert.

In den unteren Deponiebereichen ist die Masse der exothermen Reaktionen bei dieser Einbauweise bereits nach 2 Monaten abgeklungen. Danach ist lediglich die Aufheizung durch die darüberliegenden Horizonte für den weiteren Temperaturanstieg an der Deponiebasis verantwortlich.

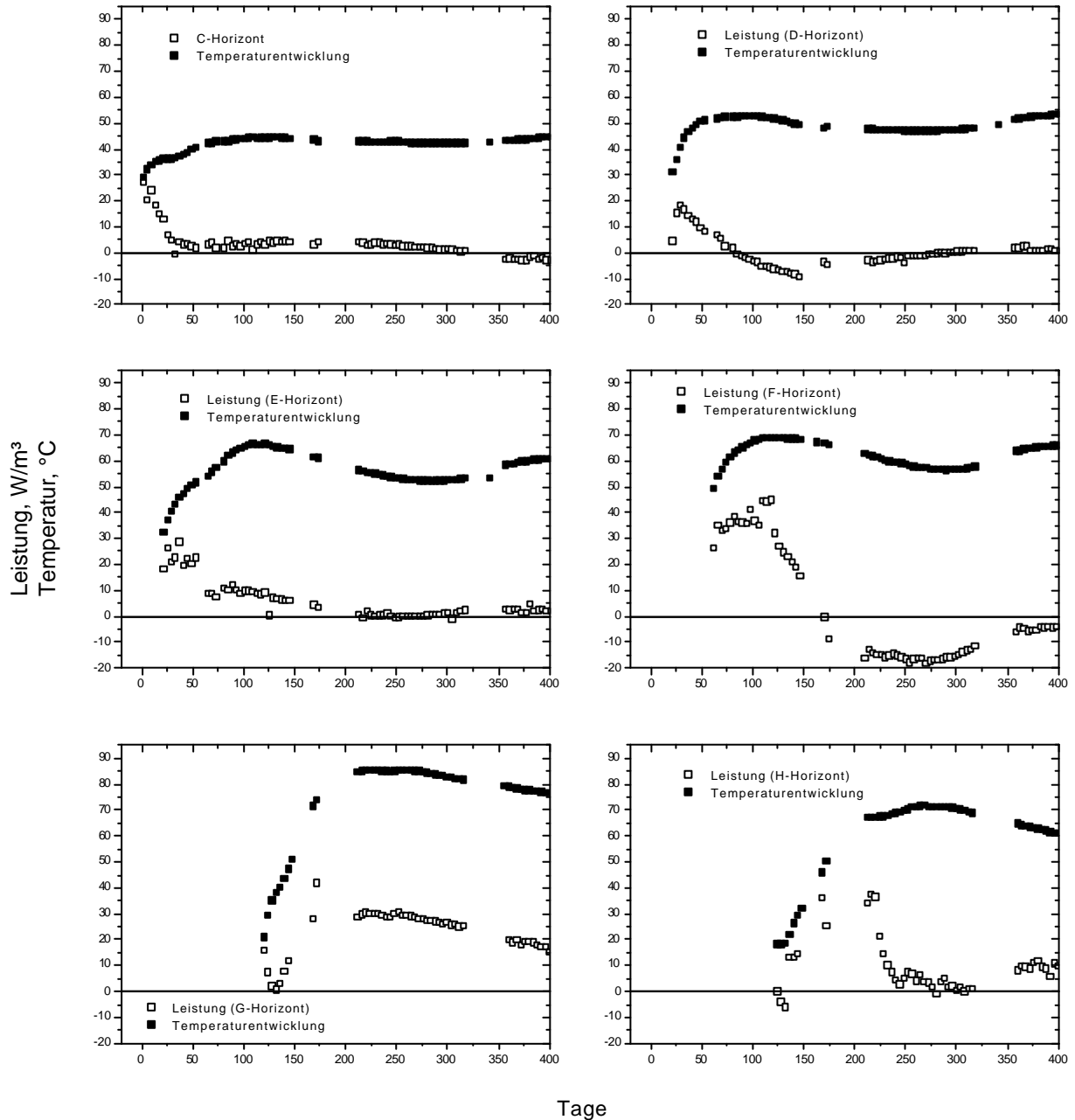


Abb. 15: Errechnete Leistung sowie Temperaturverläufe in den einzelnen Schlackehorizonten von Profil 1 [124].

3.6.2.2 Profil 2

Für die einzelnen Referenzvolumina von Profil 2 ergeben sich die in Abb. 16 gezeigten Leistungen (angegeben in W/m^3 Schlacke) der Schlacke zum Erreichen der gezeigten Temperaturverläufe in den einzelnen Horizonten. Es zeigt sich, daß zu Beginn der

Deponierung analog zu Profil 1 in allen Horizonten die exothermen Reaktionen bei weitem überwiegen.

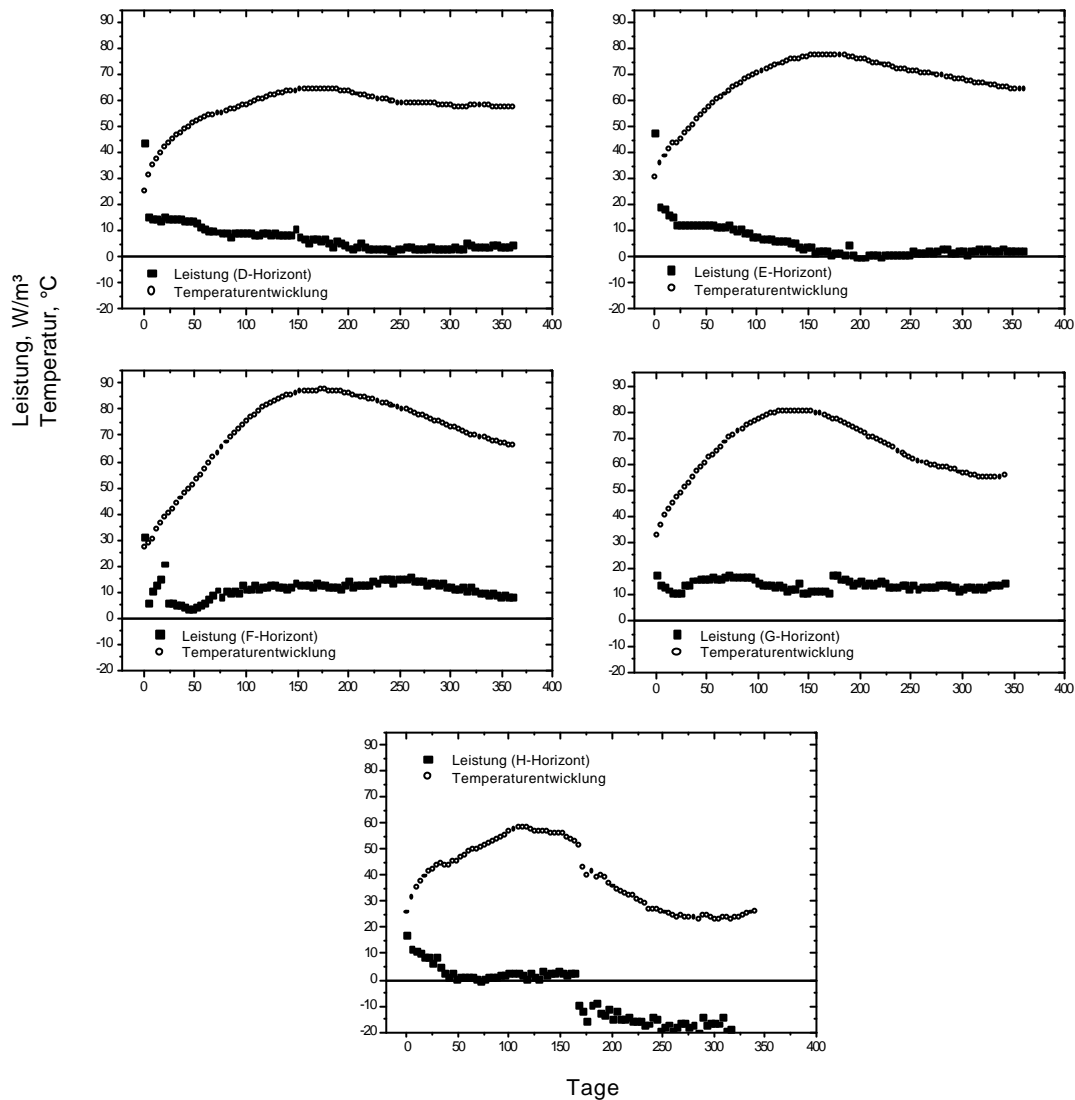


Abb. 16: Errechnete Leistung sowie Temperaturverläufe in den einzelnen Schlackehorizonten von Profil 2 [124].

Im D-Horizont geht der hohe Anfangswert von 20 W/m³ innerhalb 200 Tagen auf einen dann relativ konstanten Wert zwischen 2 und 5 W/m³ zurück.

Im E-Horizont nimmt die Anfangsleistung von 22 W/m³ innerhalb der ersten 3 Wochen auf 12 W/m³ ab. Danach kommt es zu einer längeren Stagnation, bevor die Leistung ab dem 50. Tag weiter absinkt. Hier ist das Leistungsminimum nach 180 Tagen mit etwa 0,5 W/m³ erreicht. Es kommt danach zu einem unwesentlichen Anstieg, wobei die Leistung im Bereich von 2 und 3 W/m³ zu stagnieren scheint.

Der F-Horizont zeigt zu Beginn der Beobachtung eine Leistungssteigerung von anfänglichen 4 auf 20,5 W/m³ innerhalb der ersten 3 Wochen. Danach gibt es einen steilen Leistungsabfall auf 5,6 W/m³ und einen weiteren leichteren Abfall auf 3,5 W/m³ (in 20 Tagen). Ab dem 50. Tag steigt die Leistung wieder an und erreicht nach 250 Tagen ihr Maximum bei ca. 15 W/m³. Ab dem 350. Tag fällt sie wieder bis auf einen Wert von 7 W/m³ ab.

Die Leistung im G-Horizont fällt von anfänglichen $17,5 \text{ W/m}^3$ innerhalb von 3 Wochen auf 10 W/m^3 ab. Danach steigt die Leistung bis zum 75. Tag wieder auf $17,5 \text{ W/m}^3$ an, um darauf wieder auf 10 W/m^3 abzufallen (bis 170. Tag). Hier kommt es dann zu einem steilen Leistungsanstieg auf $17,5 \text{ W/m}^3$ der von einem langsamen Leistungsabfall auf 12 W/m^3 gefolgt wird. Seit dem 300. Tag ist wieder ein leichter Anstieg zu verzeichnen.

Der H-Horizont weist einen anfänglichen Leistungsabfall von 17 W/m^3 auf 2 W/m^3 innerhalb der ersten 40 Tage auf. Dann stagniert die Leistung in diesem Bereich und fällt ab dem 168. Tag wieder stark auf bis zu -25 W/m^3 ab. Die Leistung liegt dann im negativen Bereich.

Die starke Beeinflussung des I-Horizontes durch die Lufttemperatur und solare Einstrahlung (Wärmestrahlung) läßt, wie bereits in Profil 1 geschildert, eine Leistungsbilanzierung dieses Horizontes hier noch nicht zu.

In den unteren Bereichen der Deponie (D- und E-Horizont) sind die exothermen Reaktionen nach 200 bis 250 Tagen weitgehend abgeklungen. Die Leistung bewegt sich hier in Bereichen von $2 - 5 \text{ W/m}^3$. Dieser Wert wird durch die Abstrahlung über die Oberfläche kompensiert. In den darüberliegenden zentralen Horizonten der Deponie scheinen die exothermen Reaktionen noch weiter anzuhalten. Jedoch ist die Abstrahlung bedingt durch den relativ hohen Temperaturgradienten zu den anderen Horizonten auch hier so hoch, daß die Temperaturen nicht mehr ansteigen. Bewegt sich die Leistung der Schlacke im negativen Bereich, so liegt ein Energieüberschuß vor.

Auch wenn diese Rechnung wegen der Parameter, die nicht berücksichtigt werden konnten, nur als Abschätzung zu betrachten ist, läßt sich vergleichend festhalten, daß die Leistung und somit auch die exothermen Reaktionen in Profil 1 schneller zurückgegangen sind als an Profil 2. Damit zeigt sich eine für die Deponiebasis energetisch günstigere Einbauweise bei Profil 1, bei der das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen über längere Zeiträume größer gehalten wurde.

Während des ersten Jahres der Deponierung wurde folgende in Tab. 4 dargestellte Energie pro m^3 Schlacke in den beiden Profilen umgesetzt.

Tab. 4: Energieumsatz in den einzelnen Horizonten der Schlacke bei Profil 1 und 2 nach einem Jahr Deponiezeit (Werte in Megajoule pro m^3 Schlacke und Jahr) [124].

Horizont	Energie, $\text{MJ/m}^3\text{a}$	
	Profil 1	Profil 2
D-Horizont (1,5 m)	35	220
E-Horizont (3,0 m)	165	161
F-Horizont (4,5 m)	35	342
G-Horizont (6,0 m)	355	394
H-Horizont (7,5 m)	352	45
I-Horizont (9,0 m)	nicht bilanzierbar	nicht bilanzierbar

4 Verwendete Methoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende analytische Methoden verwendet:

- Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
- Gaschromatographie (GC)
- Induktiv gekoppelte optische Elektronenemissionsspektroskopie (ICP/OES)
- Ionenchromatographie (IC)
- Polarisationsmikroskopie
- Ramanmikroskopie
- Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX)
- Röntgendiffraktometrie (XRD)
- Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (RFA)
- Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TRFA)

Die Einsatzbereiche der verschiedenen Methoden sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Die Untersuchungen der Schlackenfeststoffkomponenten mittels Polarisations- und Ramanmikroskopie, XRD und RFA erfolgten in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren. Zur Charakterisierung der Eluat- und Sickerwasserzusammensetzungen der untersuchten Schlacken mittels TRFA, AAS, IC, und ICP/OES, wie auch zur Untersuchung der Deponiegaszusammensetzung mittels GC, wurden neben Literaturquellen auch VDI-Richtlinien als Untersuchungsverfahren eingesetzt. Die ihnen zugrundeliegenden Analytikmethoden werden daher nur kurz vorgestellt.

Ein besonderer Schwerpunkt der vorliegenden Studie liegt auf der Charakterisierung der frischen und gealterten Schlackenphasen und der beobachteten Alterationsprozesse mittels REM/EDX. Basierend auf den qualitativen und quantitativen Elementanalysen mittels EDX erfolgte die Identifizierung der einzelnen Schlackenphasen. REM/EDX wird gewöhnlich als qualitatives Meßverfahren zur Charakterisierung von Feststoffproben eingesetzt, die energiedispersive Röntgenanalyse als semiquantitatives Meßverfahren gewertet. Gestützt auf ausgeklügelte und validierte Korrekturverfahren gewinnt SEM/EDX im Bereich der quantitativen Mikroanalytik jedoch immer mehr an Bedeutung [29, 48, 130 - 136]. Schlacken bestehen zum großen Teil aus elektronenstrahlempfindlichen Phasen, wie Gläsern, Salzen, Calcium(silikat)hydraten. Aufgrund ihrer geringen Korngröße (nm - μm) sind sie optisch und analytisch schwer faßbar. Die materialspezifischen Eigenschaften der Schlackenphasen machten daher eine Optimierung der Probenpräparation und des Analytikverfahrens notwendig. Für ein Verstehen dieser Optimierung sind die theoretischen Grundlagen unumgänglich und werden daher im folgenden ausführlicher vorgestellt.

Tab. 5: Verwendete Analysemethoden zur Schlackencharakterisierung.

Methode	Probenmaterial	Einsatzbereich
AAS	Eluat Sickerwasser	<ul style="list-style-type: none"> • Magnesium
Flammenspektroskopie	Eluat Sickerwasser	<ul style="list-style-type: none"> • Natrium, Kalium
GC	Deponiegas	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂, CH₄, H₂
IC gemäß DIN EN-ISO 10304-2	Sickerwasser	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat, Phosphat
ICP-OES	Eluat	<ul style="list-style-type: none"> • Calcium, Aluminium
Infrarotspektroskopie	Feststoff	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂, H₂O
Photometrie gemäß DIN 38405 E5	Sickerwasser	<ul style="list-style-type: none"> • Ammonium
Polarisationsmikroskopie	Feststoff	<ul style="list-style-type: none"> • Struktur- und Gefüge, Morphologie • Phasencharakterisierung, -identifizierung
Ramanmikroskop	Feststoff	<ul style="list-style-type: none"> • Phasencharakterisierung
REM/EDX	Feststoff	<ul style="list-style-type: none"> • Struktur- und Gefüge, Morphologie • Elementzusammensetzung (qualitativ, quantitativ) • Phasencharakterisierung, -identifizierung
RFA	Feststoff	<ul style="list-style-type: none"> • Elementzusammensetzung (qualitativ, quantitativ) • für Elemente Z < 18 nur bedingt geeignet
Titration gemäß DIN 38405 D8	Sickerwasser	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrogencarbonat, Carbonat
TRFA	Eluat Sickerwasser	<ul style="list-style-type: none"> • Elementzusammensetzung (qualitativ, quantitativ) • für Elemente Z < 18 nur bedingt geeignet
XRD	Feststoff	<ul style="list-style-type: none"> • Phasenidentifizierung • Phasenquantifizierung

4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

4.1.1 Methodik der Rasterelektronenmikroskopie

Das **R**asterelektronen**m**ikroskop (REM, bzw. engl.: **S**canning **e**lectron **m**icroscopy SEM) besteht aus einem elektronenstrahlerzeugendem System, dem Linsensystem, aus Detektoren

zur Registrierung der durch Elektronenbeschuß erzeugten Sekundärsignale, der signalverarbeitenden und signalbeeinflussenden Verstärkerkette und aus einem Beobachtungs- und Photosystem. Abb. 17 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [137, 138]. Das elektronenerzeugende System besteht aus einer Anode, einem Wehneltzylinder und einer Kathode. Durch Anlegen eines elektrischen Stromes an eine Wolfram- oder LaB_6 -Kathode können Elektronen emittieren und die Kathode verlassen. Die emittierten Elektronen werden über eine zwischen Kathode und Anode angelegte Hochspannung (10 - 40 kV) in der Säule beschleunigt. In der Mikroskopsäule wird der Elektronenstrom über ein elektronenoptisches System gebündelt und fokussiert (Strahldurchmesser: 2– 10 nm). Mit Hilfe eines Ablenkgenerators wird die Probenoberfläche durch den Primärelektronenstrahl zeilenweise abgetastet. Auf der Probe entstehen durch die Wechselwirkung der Primärelektronen PE mit der Probenmaterie Sekundärsignale, die von geeigneten Detektoren erfaßt werden. Die Wechselwirkungsprozesse erzeugen eine Vielzahl verschiedener Signale: Rückgestreute Elektronen (**Rückstreuelektronen**: RE, bzw. engl. **Backscattered Electrons**: BSE), **Sekundärelektronen** (SE), Auger-Elektronen, **absorbierte Elektronen** (AE), elektromagnetische Strahlung (charakteristische Strahlung, Bremsstrahlung und Lichtwellen verschiedener Wellenlänge (Photonen)) und Wärme (Abb. 18).

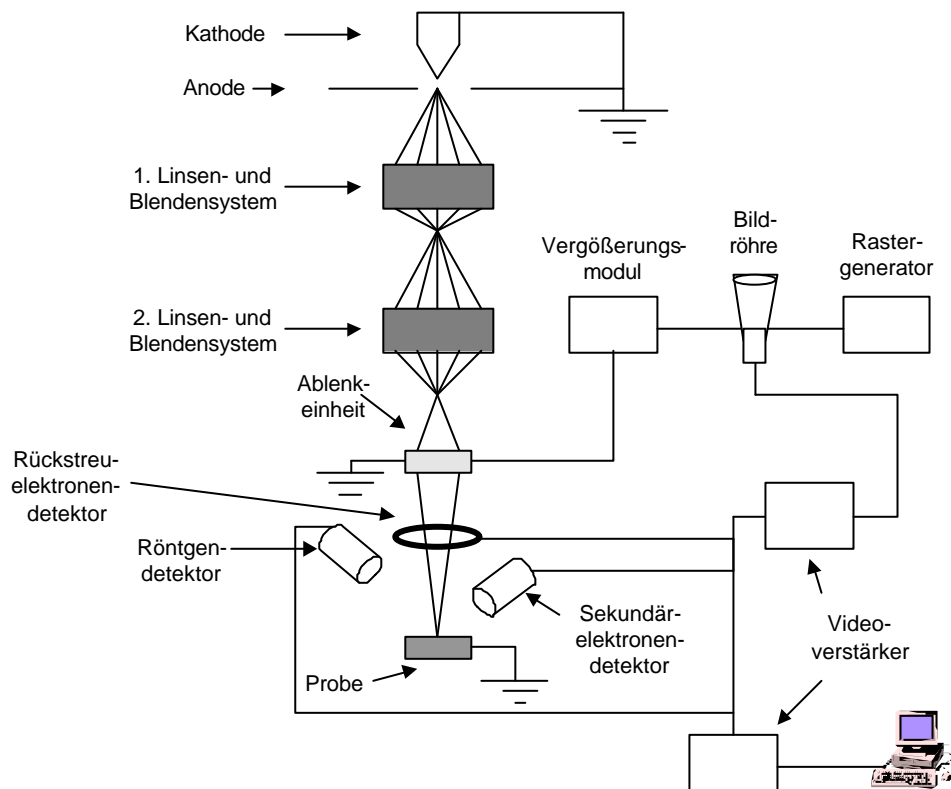


Abb. 17: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

Diese Signale sind die Grundlage für unterschiedliche Kontrastdarstellungen in einem REM (Relief- bzw. Topographiekontrast, Materialkontrast, usw.), die Auskunft geben über Eigenschaften der untersuchten Objekte. Die im Detektor registrierten Signale werden nach entsprechender Verstärkung in einem Video-Verstärker zur Helligkeitsmodulation der Bildschirmröhre verwendet.

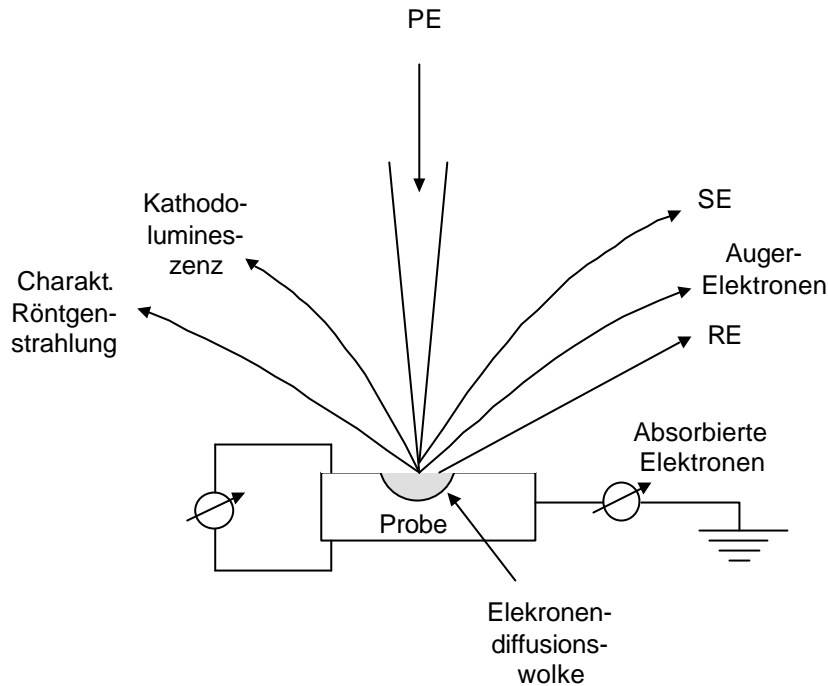


Abb. 18: Darstellung verschiedener Signale, ausgelöst infolge von Wechselwirkungen der PE mit der Probe [137].

4.1.2 Wechselwirkung des Elektronenstrahls

4.1.2.1 Elastische Streuung

Treffen beschleunigte Elektronen (Primärelektronen PE) auf die Probenoberfläche, so können die Primärelektronen durch die positiv geladenen Atomkerne abgelenkt werden. Sie erfahren dabei eine Bewegungsänderung ohne Energieverlust. Man spricht von einer elastischen Streuung. Die elastisch gestreuten Elektronen verlassen nach einer Einfach- bzw. Mehrfachstreuung die Probe als sogenannte „Rückstreuetelektronen (RE, bzw. engl. **B**ackscattered **e**lectrons BSE)“. Die Energie der RE liegt zwischen 50 eV und der Primärelektronenenergie. Die Signale der RE werden im Rasterelektronenmikroskop von einem speziellen Detektor, dem Rückstreuetelektronendetektor erfaßt. Der Detektor erfaßt nur Elektronen mit einer Energie > 50 eV, die nachfolgend in Bildpunkte transformiert werden. Aufgrund ihrer hohen Energie können auch RE aus tieferen Schichten die Probenoberfläche erreichen und vom Detektor erfaßt werden. Dementsprechend ist die Tiefenauflösung rauher Oberflächen und stark strukturierter Proben mittels Rückstreuetelektronenbildern sehr gut. Die räumliche Auflösung von Rückstreuetelektronendetektoren liegt zwischen 80 - 100 nm.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der zwischen PE und Atomkern ein Streuprozess stattfinden kann, läßt sich mit Hilfe des „Wirkungsquerschnittes Q “ beschreiben. Je größer der Wirkungsquerschnitt Q ist, um so eher erfolgt eine Streuung. Die Wegstrecke, die sogenannte „freie Weglänge λ “, die ein PE zurücklegen kann, ohne im Probenmaterial gestreut zu werden, nimmt mit zunehmendem Wirkungsquerschnitt Q ab. Somit gilt:

$$\lambda = \frac{A}{N_0 \rho Q} \quad (2)$$

- λ : Mittlere freie Weglänge eines Elektrons
 A : Atomgewicht
 N_0 : Avogadrozahl
 ρ : Dichte des Probenmaterials
 Q : Atomarer Wirkungsquerschnitt

Bei gleichbleibender Beschleunigungsspannung E nimmt mit zunehmender Ordnungszahl Z des Probenmaterials die Reichweite der PE und damit die Größe des Wechselwirkungsvolumens ab.

Der atomare Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung ist nach EVANS [139] wie folgt definiert:

$$Q = 1,62 \cdot 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \cot^2 \frac{\phi_0}{2} \quad (3)$$

- Q : Atomarer Wirkungsquerschnitt für austretende Elektronen
 ϕ_0 : Austrittswinkel der gestreuten Elektronen aus der Probe
 Z : Ordnungszahl der streuenden Atome
 E : Elektronenenergie

Der Wirkungsquerschnitt Q , d. h. die Wahrscheinlichkeit eines Streueignisses, ist stark abhängig von der Ordnungszahl Z der Atome sowie von der Primärelektronenenergie E .

Da die mittlere freie Weglänge λ der Primärelektronen in einem Festkörper umgekehrt proportional zum atomaren Wirkungsquerschnitt ist, steigt diese mit abnehmender Ordnungszahl der Atome, sowie mit zunehmender Energie der Primärelektronen. In Tab. 6 sind die nach Formel (1) berechneten mittlere freien Weglängen von Primärelektronen in einigen Materialien bei unterschiedlicher Energie der Primärelektronen nach GOLDSTEIN [140] und HEINRICH [141] aufgelistet.

Schon bei geringen Anregungsspannungen (≤ 20 kV) liefern Matrices mit schweren Elementen brauchbare Rückstreusignale. Bei Materialien niedriger Ordnungszahl Z sind Anregungsspannungen < 25 kV notwendig. Das Verhältnis der Zahl der von der Oberfläche

ausgehenden RE (η_{RE}) bzw. des RE-Stromes (I_{RE}) zu der Zahl der auf die Oberfläche auftreffenden PE (η_{PE}) bzw. zu dem Strahlstrom I_{PE} ist der Rückstreukoeffizient η :

$$\eta = \frac{\eta_{RE}}{\eta_{PE}} = \frac{I_{RE}}{I_{PE}} \quad (4)$$

Der Rückstreukoeffizient ist somit stark abhängig von der Ordnungszahl des Probenmaterials. Diese Abhängigkeit erlaubt es, RE zur Abbildung von Materialunterschieden (Materialkontrast) zu verwenden. Je höher die Ordnungszahl eines Materiales ist, desto größer ist der Rückstreukoeffizient η ; d. h. die Helligkeit der entsprechenden Strukturen ist abhängig von der Ordnungszahl der jeweiligen Phase.

Tab. 6: Mittlere freie Weglänge von Elektronen [nm] bei unterschiedlicher Anregungsenergie und in unterschiedlichen Materialien [141, 142].

Element	10 keV	20 keV	30 keV	40 keV	50 keV
C	5,50	22,00	49,00	89,00	140,00
Al	1,80	7,40	17,00	29,00	46,00
Fe	0,30	1,30	2,90	5,20	8,20
Ag	0,15	0,60	1,30	2,30	3,60
Pb	0,08	0,34	0,76	1,40	2,10
U	0,05	0,19	0,42	0,75	1,20

Infolge der Streuprozesse besitzen die PE eine endliche Eindringtiefe und Ausbreitung in dem Objektmaterial. Die Tiefe, aus dem PE durch Streuprozesse als reflektierte Elektronen wieder an die Oberfläche der Probe gelangen können, wird als „Austrittstiefe T“ bezeichnet und beträgt bei Materialien niedriger Ordnungszahl etwa die Hälfte der Reichweite der Primärelektronen PE: $T \approx 1/2R$; bei Beschleunigungsspannungen > 20 kV und Materialien hoher Ordnungszahl ist $T < 1/2R$.

Da die Größe des Wechselwirkungsvolumens und damit die Reichweite der PE von der Primärelektronenenergie (Beschleunigungsspannung) und dem Probenmaterial abhängig ist, hängt auch die Austrittstiefe T der RE von der PE-Energie und vom Probenmaterial ab (Tab. 7). Mit zunehmender Beschleunigungsspannung nimmt die Austrittstiefe der RE zu. Je höher die Ordnungszahl des Probenmaterials ist, um so größer wird die Eindringtiefe der PE, und um so größer wird damit die Austrittstiefe der RE.

Mittels Rückstreuelektronenbilder erhält man somit infolge der verschiedenen Rückstreukoeffizienten erste Informationen über die Elementverteilung im Probenmaterial (Materialkontrast). Infolge der großen Austrittstiefe liefern die RE Informationen über Probenstrukturen unterhalb der Oberfläche. Dabei werden mit speziellen Segmentdetektoren

Abbildungen der Topographie mit Unterdrückung des Materialkontrastes gewonnen [138, 143, 144].

Tab. 7: Reichweiten R der Primärelektronen PE und Austrittstiefen T der Rückstreuelektronen RE für verschiedene Beschleunigungsspannungen und Materialien [138].

Element	PE Reichweite R in [μm]				RE Austrittstiefe T in [μm]			
	5 keV	10 keV	20 keV	30 keV	5 keV	10 keV	20 keV	30 keV
C	1,00	2,69	7,25	13,00	0,33	0,97	2,82	5,27
Al	0,37	1,00	2,69	4,80	0,12	0,36	1,05	1,95
Cu	0,11	0,30	0,81	1,46	0,04	0,11	0,32	0,59
Ag	0,10	0,26	0,69	1,23	0,03	0,09	0,27	0,50
Au	0,05	0,14	0,38	0,67	0,02	0,05	0,15	0,27

4.1.2.2 Unelastische Streuung

Verlieren die Primärelektronen bei einer Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen oder mit den Atomkernen der Objektmaterie einen Teil ihrer Energie, so handelt es sich um eine unelastische Streuung. Die unelastische Streuung führt zu der Erzeugung von Sekundärelektronen (SE), die eine Energie < 50 eV (70 % der SE < 15 eV) haben, sowie zu elektromagnetischer Strahlung (Kathodenlumineszenz) und zur Röntgenstrahlung (Charakteristische Röntgenstrahlung). Durch Abbremsung der PE durch das Coulombfeld der Atomkerne entsteht die Röntgen-Bremsstrahlung. Aus der Oberfläche austretende Sekundärelektronen werden sowohl von den auf die Oberfläche treffenden PE als auch von den aus der Oberfläche tretenden RE ausgelöst.

Entlang der gesamten PE-Bahn und den RE-Bahnen werden Sekundärelektronen erzeugt. Aber nur jene SE innerhalb einer bestimmten Tiefe (Austrittstiefe t) können die Probe verlassen. Die Austrittstiefe t beträgt etwa das 5fache der freien Weglänge der SE. Beispielsweise beträgt bei Metallen λ_{max} ca. 1 nm und somit t_{max} ca. 5 nm, für Isolatoren liegt λ_{max} bei ca. 10 nm, wobei sich für t_{max} ein Wert von ca. 50 nm ergibt (Abb. 19).

Eine maximale SE-Ausbeute wird, in Abhängigkeit von den Präparaten, bei Beschleunigungsspannungen von einigen hundert Volt erreicht. Im Gegensatz zu der Zunahme der RE-Ausbeute mit ansteigender Ordnungszahl Z zeigt die SE-Ausbeute diese Abhängigkeit von Z nur für leichte Elemente. Die erzeugten SE werden über eine positive Absaugspannung zwischen Probe und Detektornetz abgeleitet. Über eine im Detektor angelegte Spannung von 10 kV erhalten die detektierten SE eine genügend hohe Energie, um zur Bildentstehung verwendet werden zu können. Sekundärelektronen liefern wegen ihrer geringen Austrittstiefe und ihrer Erzeugungsdichte vornehmlich Informationen über Konturen- und Oberflächenstrukturen. Die Auflösungsgrenze üblicher Sekundärelektronendetektoren liegt zwischen 5 bis 10 nm [138, 145].

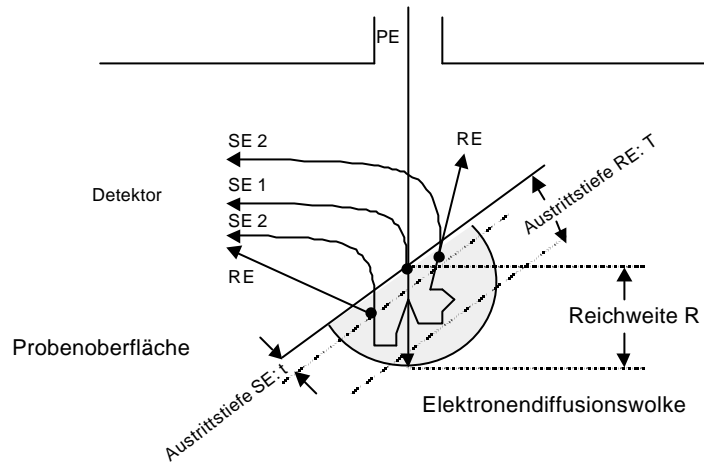


Abb. 19: Austrittstiefe und Austrittsbereich der Rückstreu (RE)- und Sekundärelektronen (SE); PE Primärelektronen [138].

4.1.3 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung ist definiert als kurzwellige elektromagnetische Strahlung, die durch Abbremsen hochenergetischer Elektronen oder durch Elektronenübergänge in den inneren Orbitalen der Atome entsteht. Der Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlung liegt etwa zwischen 10^{-9} m bis 10^{-12} m. Wenn ein gebündelter, stark beschleunigter Elektronenstrahl (Primärelektronen) auf eine Probenoberfläche trifft, so tritt er mit der Materie in Wechselwirkung. Besitzen die Primärelektronen dabei genügend Energie, dann können sie Elektronen aus den inneren Schalen der Probenatome ausschlagen. Die entstehenden Lücken werden mit Elektronen aus höheren Schalen besetzt. Jeder Platzwechsel bedeutet eine Energieänderung. Die beim Übergang frei werdende Energie macht sich nach außen durch die Emission eines Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons bemerkbar. Bei Anregung mit Elektronen setzt sich ein Röntgenspektrum aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen: Kontinuierliches und charakteristisches Röntgenspektrum [138, 143, 145, 146].

4.1.3.1 Kontinuierliches Röntgenspektrum (Bremsstrahlung, kontinuierliche Strahlung)

Bei der Wechselwirkung mit der Probenmatrix werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die einfallenden Primärelektronen an den Atomkernen elastisch gestreut. Elektronen, die in diesem Fall in das Coulombfeld der Kerne gelangen, werden bei dem Verlassen des Feldes abgebremst und verlieren einen Teil ihrer Energie, die in Röntgenstrahlung umgewandelt wird. Die Größe des Energieverlustes hängt von der zufälligen Entfernung des Primärelektrons vom Kern ab, so daß es zu einer statistischen Verteilung der Energieverluste kommt. Es entsteht ein kontinuierliches Spektrum mit Energien, die zwischen 0 keV und der Primärelektronenenergie liegen. Die kürzeste Wellenlänge λ_{\min} des kontinuierlichen Röntgenspektrums ist durch die Beschleunigungsspannung U gegeben:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{U(\text{kV})}(\text{nm}) \quad (5)$$

- h : Planck'sches Wirkungsquantum
 c : Lichtgeschwindigkeit
 e : Elementarladung

Die Strahlung bildet den kontinuierlichen Untergrund eines jeden Röntgenemissionspektrums. Es liefert wenig analytische Informationen über die Probe und ist daher als störender Untergrund zu betrachten. Der Verlauf des Bremsuntergrundes mit der Spannung folgt in etwa der Kramer'schen Regel [138]:

$$N(E) = k \cdot \bar{Z} \cdot \frac{(U_0 - U)}{U} \quad (6)$$

- N : Anzahl der zum Bremsuntergrund gehörenden Röntgenquanten
 \bar{U} : Mittlere Ordnungszahl
 k : Konstante
 U₀ : Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls

4.1.3.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Durch die Wechselwirkung eines Primärelektrons mit einem Elektron einer inneren Schale eines Atoms kann dieses Elektron von einer inneren Schale herausgelöst werden. Diese Ionisation einer inneren Elektronenschale führt zu einem angeregten Zustand des Atoms mit einer Lücke in der Elektronenschale. Zur Stabilisierung des Atoms füllt ein Elektron auf einer äußeren Schale die Lücke auf. Die dabei überschüssige Energie wird in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt. Die Energie kann auch an ein anderes Schalenelektron übertragen werden, das das Atom verläßt (Augerelektron). Die Röntgenquanten bzw. die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist für das jeweilige Atom charakteristisch. Man spricht daher auch von der sogenannten charakteristischen Röntgenstrahlung. Der Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl Z des Elementes und der Wellenzahl bzw. Frequenz der emittierten Strahlung ist quadratisch und folgt dem Moseley'schen Gesetz [138]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = K \cdot (Z - 1)^2 \quad (7)$$

- K : Konstante

$\bar{\nu}$: $\frac{\nu}{c}$ = Wellenzahl

λ : Wellenlänge

Die Intensität I der durch Elektronen angeregten charakteristischen Röntgenstrahlung eines bestimmten Elementes wird etwa beschrieben durch folgende Gleichung [138]:

$$I = K_z \cdot (U - U_k)^{5/3} \quad \text{mit } U > U_k \text{ für konstantes } Z \quad (8)$$

U_k : Kritische Anregungsspannung, unterhalb der keine Anregung mehr erfolgt.

4.1.4 Detektion der Röntgenstrahlen

Der Nachweis der Elemente erfolgt entweder durch die wellenlängendispersive (engl. **W**avelength **d**ispersive **X**-ray spectroscopy, WDX) oder durch die energiedispersive Röntgenstrahlendetektion (engl. **E**nergy **d**ispersive **X**-ray spectroscopy, EDX).

4.1.4.1 Wellenlängendispersive Spektrometer

Das wellenlängendispersive Spektrometer besteht im wesentlichen aus einem Analysator-kristall, an dessen Netzebenen gemäß der Bragg'schen Gleichung (9) Beugung stattfindet:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda \quad (9)$$

n : Ordnung der Interferenz, ganzzahlig

λ : Wellenlänge der reflektierten Strahlung

d_{hkl} : Netzebenenabstand

ϑ_{hkl} : Glanzwinkel

$2\vartheta_{hkl}$: Winkel zwischen dem einfallenden und reflektierten Strahl

Wenn eine ebene Röntgenwelle einen Kristall durchdringt und unter einem Winkel ϑ_{hkl} auf eine Netzebenschar hkl mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} trifft, dann wird an jeder Netzebene hkl ein gewisser Teil der Intensität der einfallenden Welle spiegelnd reflektiert. Die an den einzelnen Netzebenen hkl reflektierten Wellen überlagern sich und löschen sich durch Interferenz im Allgemeinen aus.

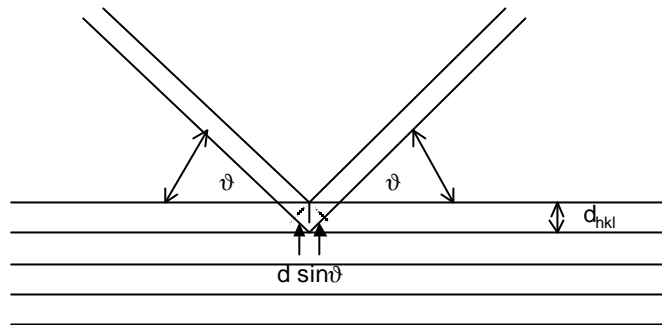


Abb. 20: Bragg'sche Bedingungen für die Beugung an den Netzebenen hkl [177].

Eine konstruktive Interferenz, bei der sich die reflektierten Wellen phasenrichtig addieren, findet nur dann statt, wenn der Gangunterschied zwischen den an benachbarten Netzebenen reflektierten Wellen jeweils ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt.

Für eine bestimmte Neigung des Kristalls (Glanzwinkel) gegen die einfallende Röntgenstrahlung wird nur eine ganz bestimmte Wellenlänge reflektiert. Dadurch wird nur ein enger Spektralbereich aus dem divergierenden Primärbündel der Strahlung herausgegriffen und so gebündelt, daß er in einer feinen Linie konvergiert. Zur Detektion werden die gebeugten Strahlen auf einen Kristallmonochromator fokussiert, der meist in Form eines zylindrisch gebogenen Einkristalls eingebaut ist und an dessen Konkavseite die Reflexionen stattfinden. Neuerdings verwendet man auch Vielschichtkristalle aus Sandwichschichten aus Wolfram und Silizium [147]. Der Nachweis der Röntgenphotonen erfolgt meist mit Hilfe eines Proportionalzählrohrs. Wird ein Kristallspektrometer an eine elektronenoptische Säule angeflanscht, dann wird das gesamte Gerät zum Elektronenstrahl-Mikroanalysator, auch Mikrosonde genannt. Die meisten Mikrosonden sind mit mehreren Spektrometern ausgestattet, die auf bestimmte Wellenlängen eingestellt werden können, so daß der gesamte Wellenlängenbereich der charakteristischen Strahlung von leichten bis zu schweren Elementen erfaßt werden kann [148, 149].

Die wellenlängendispersive Röntgenanalyse besitzt eine hohe spektrale Auflösung (wenige Elektronenvolt); jedoch ist die Intensität recht gering, da die meiste Intensität bei der Reflexion am Kristall verlorengeht. Die Photonenausbeute ist stark abhängig von den Fokussierungsbedingungen (Unebenheiten der Probenoberfläche). Daher können unebene Proben nur sehr schwer wellenlängendispersiv analysiert werden.

Die Kristallspektrometer vermögen mit Hilfe von Spezialkristallen den Bereich der leichten Elemente zwischen Be und F analytisch zu erfassen.

4.1.4.2 Energiedispersive Spektrometer

Das energiedispersive Verfahren arbeitet ohne Analysatorkristall. Die Röntgenstrahlung wird nicht nach Wellenlängen sortiert, sondern das gesamte Röntgenspektrum wird simultan erfaßt.

Im Vergleich zu den wellenlängendispersiven Spektrometern ist die spektrale Auflösung der energiedispersiven Spektrometer mit 110 eV bis 140 eV deutlich schlechter [150]. Jedoch können mit der energiedispersiven Methode auch raue Oberflächen, größere Flächen oder partikuläres Material ohne Intensitätsabnahme und Verringerung der Auflösung analysiert werden.

Die moderne energiedispersiven Röntgenanalysesysteme der Rasterelektronenmikroskope detektieren fast ausschließlich mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Silizium-Halbleiterdetektor, der Röntgenquanten im Energiebereich von etwa 1 – 50 eV registriert. Der Detektor ist eine in Sperrichtung gepolte Diode, deren Grundmaterial aus Si besteht. Durch Eindiffundieren von Li wird eine hochohmige (halbleitende) p-i-n- Zone erzeugt, in der die einfallenden Röntgenquanten absorbiert werden und Ionisierungen hervorrufen. Für jeden Ionisierungsprozeß, d. h. für die Bildung eines Elektron-Loch-Paares, werden in Silizium 3,8 eV Energie benötigt. Der große Vorteil dieses Materials ist die relativ geringe Bildungsenergie für Elektronen-Loch-Paare und das damit geringe Eigenrauschen des Detektors. Über ein am Detektor angelegtes elektrisches Feld werden die im Ionisierungsprozeß erzeugten Elektronen gesammelt und einem Verstärker zugeführt. Der dadurch gewonnene Spannungsimpuls ist streng proportional der Zahl der Elektronen pro Ionisierungsvorgang und damit der jeweiligen Energie des Röntgenquanten. Über einen Impulshöhenanalysator werden die zunächst analog vorliegenden Signale mit einem Analog-Digital-Converter (ADC) digitalisiert. Er sortiert die Impulse, die innerhalb der Integrationszeit (100 s bis 400 s) am Detektor ankommen, entsprechend ihrer Energie, indem aus der Zeit, die vom Beginn der Registrierung eines Impulses bis zur völligen Entladung verstreicht, die Impulsenergie berechnet wird. Anschließend werden die Impulse einem Vielkanalanalysator zugeleitet [151, 152]. Nach der Ankunft eines Impulses wird ein elektrisches Signal, das proportional zur Impulsenergie ist, gespeichert. Hat der Impuls das Energiemaximum erreicht, wird der Speicher durch einen konstanten Strom entladen. Das entstandene Spektrum kann während der gesamten Meßzeit an einem angeschlossenen Monitor beobachtet werden, wobei horizontal die Quantenenergie E_s und vertikal die Zahl der Impulse im Intervall $E_s \pm \Delta E_D/2$ aufgetragen wird⁴. Während der Zeit zwischen Impulsmessung und vollständiger Entladung können keine weiteren Impulse gespeichert werden. Diese Zeit nennt man auch Detektor-Totzeit [153, 154].

4.1.5 Quantitative energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Die Intensität I_k der charakteristischen Strahlung eines Elementes x nimmt mit steigender Konzentration c_x in der zu messenden Probe zu. Wäre I_k proportional zu c_x , so würde mit einem Standard (Index st) folgende Beziehung gelten (E = einfallender Elektronenstrom) [138]:

$$c_x = c_{x,st} \cdot (I_x / I_{x,st}) \cdot (E / E_{st}) \quad (10)$$

⁴ E_s = Quantenenergie ΔE_D = Kanalbreite

I_x ist aber nur näherungsweise proportional zu c_x , da alle Elemente einen Einfluß auf I_x haben. Gewöhnlich muß das Intensitätsverhältnis korrigiert werden, da die materialspezifischen Unterschiede zwischen Probe und Standard (z. B. Rückstreu faktor, Targetdichte) berücksichtigt werden müssen. Diese Unterschiede sind einerseits in der elementaren Zusammensetzung der Probe und damit im Atomgewicht der einzelnen in der Probe vorhandenen Elemente begründet (Ordnungszahlkorrektur k_Z), andererseits in der Vernichtung von Röntgenquanten durch Absorption im Probenmaterial (Absorptionskorrektur k_A) und im Auftreten von Röntgenfluoreszenzstrahlung (Fluoreszenzkorrektur k_F) [138, 144, 150, 151, 155].

Die klassische Methode der quantitativen Röntgenmikroanalyse – die sogenannte ZAF-Korrektur (Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz) - wurde von CASTAING 1951 entwickelt [155].

$$c_x = c_{x,st} \cdot (I_x / I_{x,st}) \cdot (E / E_{st}) \cdot k_Z \cdot k_A \cdot k_F \quad (11)$$

Ordnungszahlkorrektur k_Z , Absorptionskorrektur k_A und Fluoreszenzkorrektur k_F werden im folgenden diskutiert.

4.1.5.1 Ordnungszahlkorrektur k_Z

Der sogenannte Ordnungszahleffekt wird durch die elastische Streuung der Primärelektronen und durch die Abbremsung der Primärelektronen im Targetmaterial verursacht. Die Größenordnung beider Faktoren hängt maßgeblich von der mittleren Ordnungszahl des Targets ab. Dieser Effekt verursacht, daß schwere Elemente gegenüber leichten Elementen unterbestimmt, leichte Elemente in einer Matrix aus schweren Elementen hingegen überbestimmt werden. Wenn sich Probe und Standard in der mittleren Ordnungszahl unterscheiden, ist eine Ordnungszahlkorrektur nötig. Nach DUNCUM *et al.* [156] lautet diese Korrektur wie folgt:

$$Z_i = \frac{R_i^{st} \int_{E_c}^{E_0} (Q/S^{st}) dE}{R_i^p \int_{E_c}^{E_0} (Q/S^p) dE} \quad (12)$$

- Z_i : Ordnungszahlfaktor für Element i
 R^{st}, R^p : Rückstreukoeffizient für Standard st und Probe p
 E_0 : Primärenergie

- E_c : Kritische Anregungsenergie für eine bestimmte Linie des Elementes i
 Q_{st} : Atomarer Wirkungsquerschnitt
 S^{st}, S^p : Elektronenabbremsfaktor

Der Faktor S ist folgendermaßen definiert:

$$S_i = (\text{const}) \frac{Z}{A} \cdot \frac{1}{E} \ln\left(\frac{C_i E}{J}\right) \quad (13)$$

- C_i : Dimensionslose Konstante
 J : Mittleres Ionisierungspotential
 E : Primärelektronenenergie

Die Rückstreuoeffizienten R liegen zwischen 0,5 und 1. Für niedrige Ordnungszahlen gehen sie gegen 1 [156, 157].

4.1.5.2 Absorptionskorrektur k_A

Die erzeugten Röntgenquanten können infolge von Wechselwirkungen mit Atomen in der Probe absorbiert werden. Die Intensität I der Röntgenstrahlen nimmt beim Durchgang durch Materie exponential ab [141]:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (14)$$

- I : Intensität
 I_0 : Intensität der erzeugten Röntgenphotonen
 μ : Linearer Absorptionskoeffizient
 x : Schichtdicke des Targets

Bei gleicher chemischer Zusammensetzung ist der lineare Absorptionskoeffizient proportional zur Dichte ρ des absorbierenden Stoffes. Als Größe, die vom Aggregatzustand eines Materials unabhängig ist, verwendet man deshalb oft den Massenabsorptionskoeffizienten μ_M , der das Absorptionsvermögen der verschiedenen Elemente zum Ausdruck bringt. Der Massenschwächungskoeffizient steigt mit der Ordnungszahl der Elemente und für ein gegebenes Element mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung [158 - 161]. Für den Massenschwächungskoeffizienten gilt:

$$\frac{\mu}{\rho} = \mu_M \quad (15)$$

- μ : Linearer Schwächungskoeffizient
 ρ : Dichte
 μ_M : Massenschwächungskoeffizient

Nach CASTAING gilt daher für die Intensität [155]:

$$\Gamma = \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp\{-[\mu_M \cdot (\rho z) k \psi]\} d(\rho z) \quad (16)$$

- Γ : Reduzierte Intensität
 $\phi(\rho z)$: Verteilung der charakteristischen Linien (mit Tiefe z bei einer Targetdicke ρ)
 μ_M : Massenschwächungskoeffizient für die entsprechende Linie
 $\rho z k \psi$: Absorptionsweglänge (Betrag der durch Absorption reduzierten Weglänge)
 ψ : Winkel zwischen austretendem Röntgenphoton und Probenoberfläche

Unter der Annahme, daß $\phi(\rho z)$ für Standard und Probe gleich sind, wird Γ von dem Term $(\mu/\rho) k \psi$ bestimmt, wodurch für den Absorptionsfaktor A_i eines Elementes gilt, wenn $(\mu/\rho) k \psi$ durch χ substituiert wird:

$$A_i = \frac{f(\chi)^{st}}{f(\chi)^p} \quad (17)$$

- A_i : Absorptionsfaktor für Element i
 $f(\chi)^{st}$: Funktion von χ im Standard st
 $f(\chi)^p$: Funktion von χ in der Probe

Da $f(\chi)$ vom Massenschwächungskoeffizient μ_M , dem Winkel ψ , der Anregungsspannung E_0 , der kritischen Anregungsenergie E_c für eine Ionisation in der entsprechenden Schale des Elementes i , sowie der mittleren Ordnungszahl Z und dem mittleren Atomgewicht des Targets abhängt, gilt [161 - 163]:

$$f(\chi) = f\left[(\mu_M)k\psi, E_o, E_c, \bar{Z}, \bar{A}\right] \quad (18)$$

4.1.5.3 Röntgenfluoreszenzkorrektur k_F

Durchlaufen die durch Elektronenbeschuss erzeugten Röntgenphotonen die Probe in Richtung der Oberfläche, so erzeugen sie mit einer gewissen statistischen Wahrscheinlichkeit weitere elastische und unelastische Streuprozesse. Die Folge ist ein Energieverlust der Röntgenphotonen und dadurch eine Absorption von Strahlung durch die Probe. Die Röntgenphotonen schlagen Elektronen aus der inneren Schalen der streuenden Atome heraus und erzeugen somit weitere Röntgenphotonen. Die durch die primäre Röntgenstrahlung erzeugten Röntgenphotonen nennt man „Röntgenfluoreszenzstrahlung“ oder auch „sekundäre Röntgenstrahlung“, der Vorgang heißt „Röntgenfluoreszenz“. Der Energietransfer von Photonen in andere strahlende Prozesse werden allgemein auch als „photoelektrische Absorption“ bezeichnet [164].

Röntgenfluoreszenzstrahlung kann im Rasterelektronenmikroskop sowohl von den Röntgenphotonen der Bremsstrahlung als auch von den Röntgenphotonen der charakteristischen Linien induziert werden. Bei der Detektion von Röntgenstrahlen ist eine Unterscheidung von primärer und sekundärer Röntgenstrahlung nicht möglich. Die Korrektur des Röntgenfluoreszenzeffektes bei der Quantifizierung von Elementkonzentrationen erfolgt daher auf der Basis von physikalisch-mathematischen Grundlagen.

Der Fluoreszenzkorrekturfaktor kann folgendermaßen formuliert werden:

$$F_i = \left(1 + \sum_j \frac{I_{ij}^f}{I_i}\right)^S + \left(1 + \sum \frac{I_{ij}^f}{I_i}\right)^* \quad (19)$$

F_i : Fluoreszenzkorrektur-Faktor für Element i

I_{ij}^f / I_i : Strahlungsintensität von Element i , erzeugt durch Fluoreszenz von Element j im Verhältnis zur Intensität der Primärstrahlung, wobei $j \neq i$

Der Faktor I_{ij}^f / I_i läßt sich somit durch Gleichung (18) folgendermaßen beschreiben:

$$I_{ij}^f / I_i = C_i Y_n P_{ij} \quad (20)$$

C_i : Konzentration des Elementes, das die Fluoreszenz verursacht

Y_n : Term (mittlere freie Weglänge der erzeugten Fluoreszenzphotonen)

P_{ij} : Term (Art der Fluoreszenzstrahlung)

Die Fluoreszenzstrahlung wird nicht nur durch höherenergetische charakteristische Strahlung benachbarter Elemente ausgelöst, sondern auch durch die Untergrundstrahlung. Der Effekt der Kontinuumsstrahlung als Auslöser von Fluoreszenzstrahlung ist besonders zu berücksichtigen bei Proben, die sich aus einer Matrix leichter Elemente mit einem Gehalt an Schwermetallen $\geq 1\%$ zusammensetzt. Dieser Effekt kann nach folgendem Zusammenhang mathematisch beschrieben werden:

$$I_c = f(\bar{Z}, \omega, r, \mu_M, \psi) \quad (21)$$

I_c	:	Kontinuumsinduzierte Fluoreszenzstrahlung
\bar{Z}	:	Mittleres Atomgewicht des Targets
ω	:	Statistische Fluoreszenzausbeute
r	:	Absorptionskantenverhältnis
ψ	:	Austrittswinkel der erzeugten Röntgenstrahlung

4.1.5.4 Zusammenfassung ZAF-Korrektur

Für die Bestimmung einer Elementkonzentration in einer Probe mittels der energiedispersiven Mikroanalyse ergibt sich somit durch die ZAF-Korrektur folgende Beziehung:

$$\frac{I_p}{I_{st}} = k_i = k \cdot k_Z \cdot k_A \cdot k_F \quad (22)$$

I_p	:	Strahlungsintensität in der Probe
I_{st}	:	Strahlungsintensität im Standard
k_i	:	Intensitätsverhältnis
C_i	:	Elementkonzentration
k_Z	:	Ordnungszahlkorrektur
k_A	:	Absorptionskorrektur
k_F	:	Fluoreszenzkorrektur

Bei dem im Rahmen der vorliegenden Studie genutztem REM/EDX-System werden zur Quantifizierung der leichten Elemente (z. B. $Z < 11$) die mittels ZAF-Korrektur bestimmten Elementverhältnisse für $Z \geq 11$ als „interner Standard“ verwendet [165].

4.1.6 Berechnung der chemischen Formel der Mineralphasen

Basierend auf den mittels EDX gewonnenen Daten wird die chemische Formel der analysierten Phase berechnet [166]. Dazu werden in einem ersten Schritt die Konzentrationen der einzelnen Oxidkomponenten durch das Molekulargewicht des jeweiligen Oxides geteilt. Das Ergebnis ist die molekulare Verteilung der verschiedenen Oxide. Im zweiten Schritt wird die atomare Sauerstoffverteilung jedes einzelnen Moleküls, und anschließend die Summe der Verteilungen bestimmt. Im letzten Schritt wird die Anzahl der Anionen basierend auf den in der angenommenen Phase enthaltenen Sauerstoffatomen ermittelt und die chemische Formel der untersuchten Phase erstellt.

4.1.7 Vergleich Mikrosonde-Rasterelektronenmikroskop

In Tab. 8 sind einige spezifische Parameter für die Mikrosonde mit wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalytik und für die Rasterelektronenmikroskopie REM mit energiedispersiver Röntgenmikroanalytik zusammengestellt.

Tab. 8: Vergleich Mikrosonde/WDX und REM/EDX [138].

	REM/EDX	Mikrosonde/WDX
Strahlstrom	$10^{-9} - 10^{-11}$ A	$10^{-6} - 10^{-8}$ A
Strahldurchmesser	1,5 – 7 nm	100 – 500 nm
Röntgenspektrometer	nein	bis zu 6 Stück
Spektrale Auflösung	110 – 140 eV	ca. 10 eV
Signal/Rauschverhältnis	niedrig (ca. 100)	hoch (ca. 1000)
Zählrate/Probenstrom	hoch (ca. 10^{10} A)	niedrig (ca. 10^{-7} A)
Spektrumentstehung	Simultan	sequentiell
Analysenzeit	Kurz	lang
Elementbereich	B – U	Be – U
Abnahmewinkel	Variabel	fest
Geometrie der Probe	beliebig rau	nur polierte Anschliffe
Genauigkeit	2 – 10 %	1 – 2 %

Die spektrale Auflösung, d. h. die Fähigkeit des Systems, die Linien zweier benachbarter Elemente noch einwandfrei zu trennen, ist bei der wellenlängendispersiven Methode mit wenigen eV weitaus besser als bei der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse; jedoch ist die Intensität recht gering, da die meiste Intensität bei der Reflexion am Kristall verlorenght. Verbunden mit dem geringeren spektralen Auflösungsvermögen liefern die energiedispersiven Systeme auch einen höheren Rauschuntergrund (Hauptanteil: Bremsstrahlung), so daß das Signal/Rauschverhältnis und damit die Nachweisgrenze der Elemente deutlich schlechter ist als bei Mikrosonden mit Kristallspektrometern. Die einfallende Primärstrahlung

erfährt infolge der Bragg'schen Beugung am Kristall des Spektrometers eine starke Intensitätsschwächung (bis zu 99 %) [138]. Daher erhält man bei den energiedispersiven Systemen bei gleichem Strahlstrom höhere Zählraten. Die Zählrate kann bei den energiedispersiven Spektrometern durch Variation des Abnahmewinkels bzw. Detektorabstandes gesteigert werden, was bei den Kristallspektrometern infolge der starren Geometrie nicht möglich ist.

Durch das Wegfallen der Fokussierungsbedingungen bei der energiedispersiven Methode können auch bei sehr niedrigen Vergrößerungen noch Verteilungsbilder gewonnen werden, bei denen man sonst an den Rändern schon einen Intensitätsabfall beobachten würde. Ein weiterer Vorteil ist das Wegfallen aller Linien höherer Ordnung, die bei der Reflexion am Kristall entstehen und zu störenden Interferenzen führen können. Aufgrund der hohen Zählrate kann bei der energiedispersiven Methode daher durch Verringerung des Probenstromes auf $10^{-9} - 10^{-11}$ A die Belastung strahlenempfindlicher Proben (z. B. Hydratphasen) deutlich herabgesetzt und so thermische Schädigungen und Strahlenschäden vermieden werden. Der Strahlstrom bei der Mikrosonde liegt mit $10^{-7} - 10^{-8}$ A deutlich höher. Das Arbeiten mit geringerem Strahlstrom bewirkt ferner eine Verminderung der Probenkontamination. Im Gegensatz zu den wellenlängendispersiven Systemen können bei den energiedispersiven die gesamten Elementspektren simultan erhalten werden, woraus kurze Analysenzeiten resultieren. Bei Kristallspektrometern muß vergleichsweise jedes Element am Spektrometer gesondert eingestellt werden. Leichte Elemente mit niedrigen Konzentrationen können bei der energiedispersiven Methode daher auch übersehen werden. Ein großer Vorteil liegt in der Probengeometrie. Für die Rasterelektronenmikroskopie können die Proben beliebig rauh sein. In der Mikrosonde können nur polierte Proben untersucht werden. Ein wesentlicher Vorteil der energiedispersiven Rasterelektronenmikroskopie liegt ferner in ihrer räumlichen Auflösung. Sie liegt für die üblichen Rasterelektronenmikroskope bei 40 nm, für die Mikrosonde hingegen bei 100–500 nm. Mit einer Feldemissionskathode kann mit dem REM sogar eine räumliche Auflösung von 1,5 nm erzielt werden [138].

Tab. 9: Elementanalysen mit dem REM/EDX verschiedener Standards (diese Studie) im Vergleich zu den Referenzdaten mit der Mikrosonde/WDX [167].

	SiO ₂ g/kg	CaO g/kg	Al ₂ O ₃ g/kg	FeO _{total} g/kg	TiO ₂ g/kg	MgO g/kg	K ₂ O g/kg	MnO g/kg
Fayalite USNM85276								
EPMA/WDX	292.2	190.9	--	677.2	0.4	--	--	21.4
SEM/EDX	297.1±6	194.9±4	--	679.5±13.4	0.3±0.1	--	--	21.3±70
Anorthite USNM137041								
EPMA/WDX	440.0	190.9	360.3	6.2	0.3	< 0.2	0.3	--
SEM/EDX	452.7±12	191±8	344.1±35	--	--	--	--	--
Diopside USNM117733								
EPMA/WDX	548.7	256.3	1.1	2.4	--	183	--	--
SEM/EDX	530.9±20	263±9	3±2	1.2±1	--	171.7±7	--	--
Garnet USNM 87375								
EPMA/WDX	394.7	143.9	222.7	165.3	3.9	65.5	--	5.9
SEM/EDX	384±5	143±27	225±39	173.5±18	4.8±3	57±2	--	--

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Standards verschiedener Zusammensetzungen mit dem REM/EDX gemessen. In Tab. 9 sind die Analysendaten dieser Standards zusammengefaßt und den Referenzdaten, die mit der Mikrosonde/WDX ermittelt wurden, gegenübergestellt [167]. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen sehr gut innerhalb der Fehlerbereiche überein.

4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die **Röntgenfluoreszenzanalyse** (RFA, engl.: **X-ray fluorescence XRF**) basiert auf der Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlung [168 - 173]. Die dabei angeregten Probenatome emittieren eine sekundäre Röntgenstrahlung, die in Form eines charakteristischen Linienspektrums über energiedispersive oder wellenlängendispersive Detektoren aufgenommen werden (siehe Detektion der Röntgenstrahlen, Kap. II 4.1.4).

Die gewonnenen Linienspektren sind charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente, unabhängig vom Bindungszustand. Diese Analytikmethode umfaßt alle Elemente mit Ordnungszahlen größer als 12 (O). Die Elemente H, Li, Be, C, N und O werden nicht erfaßt. Oberflächenschichten von ca. 100 µm Dicke können schnell und zerstörungsfrei analysiert werden. Die Methode besitzt einen großen Arbeitsbereich von ca. 10 – 50 µg/g (ppm) bis g/g(%). Direkt an Pulvern oder Pulverpreßlingen angewandt, können die Gehalte leichtflüchtiger Elemente, wie Cl, S und F, und einiger Schwermetalle, wie Co, Cu, As, Mo, W und Pb, ohne großen Aufwand bestimmt werden. An Glabletten (mittels Schmelzaufschluß) erfolgt die Bestimmung der Haupt- und Nebenelemente. Die Nachweisgrenzen sind bei diesem Verfahren mit Pulverpreßlingen tiefer als bei der Technik mit Glasschmelzen, da die Proben nicht verdünnt werden müssen, und außerdem auch keine Gefahr der Verflüchtigung von Schwermetallen besteht. Die relative Abweichung der Resultate liegen in der Regel für die Hauptelemente bei ca. 10 % und für die Spurenelemente bei maximal 30 %. Für Elemente mit Konzentrationen in der Nähe der Nachweisgrenze kann der relative Fehler in Ausnahmefällen mehr als 50 % betragen. Dieses Verfahren eignet sich vor allem für die Bestimmung der Haupt- und Nebenelemente und der leichtflüchtigen Elemente, jedoch nicht für leichtflüchtige Elemente und Schwermetalle im Spurenbereich. Es wird auch für die Analyse von geologischen Proben oder Zement eingesetzt.

Ein Nachteil der RFA ist neben der Nichterfassung der leichten Elemente die zu geringe Nachweisstärke für Schwermetalle, wie z. B. Hg, Cd, Tl oder Se, welche in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 10 mg/g (ppm) vorliegen können.

4.3 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)

Die **Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalytik** (TRFA; engl.: **Total-reflection X-ray fluorescence TXRF**) ist eine Methodik, die zur Mikro- und Spurenanalyse bzw. zu Oberflächenuntersuchungen verwendet werden kann, und die sich von der klassischen

Röntgenfluoreszenzanalyse insbesondere durch die Probenvorbereitung unterscheidet. Die Röntgenstrahlen werden an der Grenzfläche zwischen zwei homogenen Phasen genau wie Licht reflektiert und gestreut. Im Gegensatz zur klassischen RFA, bei der der Einfallswinkel der anregenden Strahlung ca. 40 - 45 ° beträgt, liegt er bei der TRFA im Bereich weniger Bogenminuten. Die Anregungsstrahlung wird dadurch total reflektiert und dringt daher nur einige Nanometer tief in das reflektierende Medium ein [169, 171, 174]. Die Streustrahlung wird am Probenträgermaterial wesentlich reduziert, und die einfallende und reflektierte Strahlung regt die Probe praktisch mehrfach an. Im Falle einer Totalreflexion ist daher eine Vervielfachung der Intensitäten der Fluoreszenz zu beobachten. Somit können mit der TRFA absolute Nachweisgrenzen im Bereich von ng bis pg erreicht werden [174]. Das entstehende Fluoreszenzspektrum wird mit einem Si(Li)-Detektor aufgenommen.

Ein TRFA-Gerät besteht aus einer Röntgenröhre, einem Filter, einem Spiegel, einer Blende, einem Probenhalter, einem Si(Li)-Detektor und einem Multichannel-Analysator. Als Probenträgermaterial wird gewöhnlich Quarzglas, Plexiglas, glasartiger Kohlenstoff und Bornitrid verwendet.

Anwendung findet die TRFA u. a. in der Umwelt- und Prozeßanalytik und in der technischen Industrie [172, 174, 175]. Für dieses Verfahren werden nur geringe Probenmengen (wenige mL bis nL) benötigt. Die Quantifizierung erfolgt durch interne Ein-Element-Standardisierung ohne Kalibrierung, da diese Matrix-unabhängig ist und daher nur einmal erstellt werden muß.

4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugungsverfahren, zu der auch die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl.: **X-ray diffraction**) zählt, dienen zur Bestimmung von Kristallstrukturen von Festkörpern. Eine Röntgenanlage besteht aus einer evakuierten Glasröhre (Röntgenröhre), in welcher emittierte Elektronen (Glühkathode) - infolge einer angelegten Spannung (30 –60 kV) - beschleunigt auf eine schräg gestellte Anodenplatte (Target) treffen. Die so erzeugten Röntgenstrahlen (siehe Röntgenstrahlung, Kap. II 4.1.3) können durch seitliche Fenster austreten. Die Fenster bestehen aus Beryllium oder aus einem speziellen Li-Be-Boratglas, um die Absorption möglichst gering zu halten. Treffen nun die erzeugten Röntgenstrahlen auf die Probe, so werden die Strahlen an den Netzebenen gebeugt [176 - 178].

Ein dreidimensionales, periodisches aus Materie bestehendes Muster kann einen Wellenzug beugen, falls die Wellenlänge in der Größenordnung der Musterperioden liegt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung entspricht in etwa der Größenordnung der Atomabstände, so daß daher Beugungseffekte erzielt werden. Eine periodische, lineare Anordnung von Atomen streut in der Weise, daß Beugungsmaxima entlang der Erzeugenden eines koaxialen Kegelsystems, Lauekegel genannt, auftreten; die Atomreihe selbst bildet die Kegelachse. Die Beugungsrichtungen sind durch eine Gleichung festgelegt, die als Laue-Bedingungen bekannt sind. Im Fall einer dreidimensionalen gitterartigen Anordnung von Atomen muß gleichzeitig für drei nicht komplanare lineare Atomreihen je eine Laue-Bedingung erfüllt sein. Die Laue-Gleichungen lauten wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \overline{\cos \mu_a} + \overline{\cos \nu_a} &= h\lambda/a \\
 \overline{\cos \mu_b} + \overline{\cos \nu_b} &= k\lambda/b \\
 \overline{\cos \mu_c} + \overline{\cos \nu_c} &= l\lambda/c
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

h, k, l : Miller'sche Indizes, ganzzahlig

a, b, c : Basisvektoren

$\overline{\mu_a}, \overline{\mu_b}, \overline{\mu_c}$: Winkel zwischen einfallendem Strahl und den betreffenden Basisvektoren

$\overline{\nu_a}, \overline{\nu_b}, \overline{\nu_c}$: Winkel zwischen Normale und der gebeugten Welle

Zu einer den Laue-Gleichungen (Gleichung 23) gleichwertigen Beziehung gelangt man auch nach BRAGG und gemäß der sogenannten Bragg'schen Gleichung (9).

Es gibt eine ganze Reihe an verschiedenen Verfahren, die sich in erster Linie durch die Strahlungsart und die Art der Proben, die untersucht werden sollen, unterscheiden. Für die Untersuchung von Einkristallen werden u. a. neben der Laue-Methode, die Drehkristallmethode und die Weissenbergmethode angewandt. Die Laue-Methode ist dabei die einzige Methode, bei der das Röntgenbremsspektrum benutzt wird; die Drehkristall- wie auch die Weissenbergmethode verwenden monochromatisches Röntgenlicht. Neben den Einkristallen kann auch polykristallines Probenmaterial röntgenographisch untersucht werden. Bei den sogenannten Pulvermethoden wird monochromatisches Röntgenlicht verwendet. Die Variation des Glanzwinkels ϑ_{hkl} wird dadurch erzielt, daß ein möglichst feinkörniges Pulver durchstrahlt wird, bei dem die einzelnen Kriställchen beliebig orientiert sind, meistens wird das Präparat außerdem noch gedreht (Spinner). Zur röntgenographischen Charakterisierung von pulvrigen Proben werden u. a. neben der Debye-Scherrer-Methode die sogenannten fokussierenden Pulvermethoden (z. B. Seemann und Bohlin), aber auch die Methode nach Bragg und Brentano bzw. die Guinier-Methode eingesetzt. Bei den bisherigen besprochenen röntgenographischen Methoden wurde die abgebeugte Röntgenstrahlung durch die photographische Erfassung der erzeugten Reflexe registriert. Mit solchen Aufnahmen können einfache Probleme der Kristallstruktur, wie z. B. Identifizierung des Kristallgitters oder allgemeine Symmetriebetrachtungen (u. a. Auslöschungsregeln, Translationsgitter, Raumgruppe), durchgeführt werden [177].

Zur Strukturanalyse des zu untersuchenden Festkörpers ist aber die Ermittlung der einzelnen Atompositionen innerhalb der Elementarzelle notwendig. Die Lage der Atome in der Zelle wird über die Strukturamplitude F_{hkl} des erzeugten Reflexes h, k, l ermittelt. Für eine resultierende Streuwelle in einer Elementarzelle gilt folgende Beziehung:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp [i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]
 \tag{24}$$

f_j : Streuvermögen des Atoms j

x_j, y_j, z_j : Koordinaten des Atoms

Der im allgemeinen komplexe Ausdruck F_{hkl} eines Reflexes wird auch als Strukturamplitude bezeichnet; das Quadrat seines Betrages $|F_{hkl}|^2$, eine reelle Größe, heißt Strukturfaktor [177]. Der Strukturfaktor ist wiederum direkt proportional zum integralen Reflexionsvermögen bzw. zur integralen Intensität I_{hkl} einer Reflexion; sie entspricht dem Inhalt des Flächenstückes zwischen der Intensitätskurve und dem Untergrund im Bereich des Glanzwinkels ϑ und ist somit wiederum eine direkte Meßgröße.

Die Intensitätsmessungen der Reflexe können entweder mit einer der Standardmethoden zur Schwärzungsmessung des Beugungsflecks auf Filmaufnahmen bestimmt werden. Diese Methode ist relativ ungenau. Für die exakte Intensitätsmessung und als empfindlicher Nachweis kann aber auch das Ionisationsvermögen der Röntgenstrahlen ausgenutzt werden. Die Ionisation wird mit Ionisationskammern oder Zählrohren gemessen. Die Intensitätsmessungen erfolgen dabei über die Messung der Entladungsströme (Ionisationskammer) bzw. der Zählung der einzelnen Stromstöße (Zählrohr).

Eine andere Möglichkeit der Intensitätsmessung stellt der Szintillationszähler dar. Dabei werden mit Hilfe eines geeigneten Kristalldetektors und einer nachgeschalteten Photokathode erzeugte Photoelektronen erfaßt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (engl.: Multiplier) verstärkt. Die elektrischen Impulse der genannten Intensitätsmeßverfahren werden elektronisch aufbereitet und in geeigneter Weise registriert [177, 178]. Die Zählrohrgoniometermethode bzw. Röntgendiffraktometrie, die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist den photographischen Methoden sowohl hinsichtlich der Intensitätsmessungen als auch des Winkelauflösungsvermögens überlegen, und sie bietet die Möglichkeit zur Automatisierung sowohl der Aufnahmeverfahren als auch der Datenauswertung.

Die wichtigste Anwendung der Pulvermethode ist das Identifizieren der Kristallarten des Phasengemisches. Die Identifizierung erfolgt durch den Vergleich der betreffenden Aufnahmen mit den Aufnahmen bekannter Substanzen oder auf der Grundlage der aus den Aufnahmen ermittelten d -Werte. Es gibt umfangreiche Datenbanken, wobei die Bekannteste die JCPDS-PDF (engl.: Joint Comitee on Powder Diffraction Standards-Powder Diffraction File [179]) ist, die auch im Rahmen dieser Arbeit herangezogen wurde.

Die beschriebene Methode der Röntgendiffraktometrie wird neben der Strukturanalyse von Festkörpern auch zur quantitativen Phasenanalyse von Pulvergemischen eingesetzt [180]. Die quantitative Phasenanalyse in dieser Arbeit bedient sich der „Full Pattern“-Methode. Jede einzelne Komponente (Phase) eines Pulvergemisches liefert ihr eigenes Pulverdiagramm, wobei es möglich ist, durch Messen der Intensitäten kennzeichnender Interferenzlinien den Anteil X eine Phase am Gemisch zu bestimmen. Die theoretischen Grundlagen dieser Methode seien kurz aufgezeigt:

$$I_g = \sum_{i=1}^n (I_i^0 \cdot X_i \cdot RIR_i) \quad (25)$$

I_g	:	Intensitäten, gemessen
I_i^o	:	Relative Intensitäten der Phase i an der Stelle h, k, l
X_i	:	Gewichtsanteil der Phase i
n	:	Anzahl der koinzidierenden Linien (Phasen)
RIR_i	:	R eference I ntensity R atio der Phase i

Der RIR-Wert ist für jede Phase eine Konstante und ist folgendermaßen definiert:

$$\frac{I_{i,g} \cdot I_s^o \cdot X_s}{I_{s,g} \cdot I_i^o \cdot X_i} = RIR_i \quad (26)$$

$I_{i,g}$:	Intensitäten der Phase i, gemessen,
$I_{s,g}$:	Intensitäten der Standardphase, gemessen
I_s^o	:	Relative Intensität der Standardphase an der Stelle h, k, l
X_s	:	Gewichtsfraction der Standardphase

Die RIR-Werte können als Produkt aus Massenabsorptionskoeffizient (Massenschwächungskoeffizient) und Strukturfaktor der Phase berechnet werden. Der Massenabsorptionskoeffizient gibt das Absorptionsvermögen der verschiedenen Elemente zum Ausdruck und wächst mit zunehmender Ordnungszahl [178].

Wenn alle Phasen einer Mischung bekannt sind und ebenso der RIR-Wert jeder beteiligten Phase, dann gilt zusätzlich:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (27)$$

Jetzt kann man für jede gemessene Interferenz eines Diffraktogrammes die Gleichung (26) formulieren. Dadurch entsteht eine Schar linearer Gleichungen

$$\begin{aligned}
 I_{g,1} &= \sum_{i=1}^n (I_i^o \cdot X_i \cdot RIR_i) \\
 I_{g,2} &= \sum_{i=2}^n (I_i^o \cdot X_i \cdot RIR_i) \\
 &\vdots \\
 I_{g,z} &= \sum_{i=2}^n (I_i^o \cdot X_i \cdot RIR_i)
 \end{aligned}$$

mit den bekannten Parametern $I_{g,z}$ (gemessene Intensität), I_i^o (relative Intensität der Phase i) und RIR_i (RIR-Werte der Phase i). Die Unbekannten X_i (Gleichgewichtsanteil der Phase i) werden dann aus der obigen Schar von Gleichungen berechnet.

4.5 Ionenchromatographie (IC)

Unter dem Begriff *Ionenchromatographie* (IC) werden moderne, effiziente Methoden zur Trennung und Bestimmung von Ionen an Ionenaustauscharzen zusammengefaßt. Ein IC besteht aus einer Ionenaustauscher-Trennsäule mit einer sogenannten Suppressorsäule und einem Leitfähigkeitsdetektor. Nach Injektion der Probe in eine Probenschleife gelangt sie über einen Eluenten in die Trennsäule, wo sie mit Hilfe eines Ionenaustauschers (z. B. Kationen- und Anionentauscher) in ihre Komponenten getrennt wird. Die nachgeschaltete Suppressorsäule ist mit einem zweiten Harz (z. B. sulfonierte Polyethylenhohlfasern) gepackt, das die Ionen des Lösungsmittels effektiv in eine molekulare Form geringer Ionisierung überführt, ohne die Analyten zu beeinflussen. CO_3^{2-} und HCO_3^- gehen dabei in CO_2 über, das eine Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge hat. Infolge der Behandlung liegen die Anionen nun mehr in Form ihrer dissoziierten Säuren in der Lösung vor und können so mittels Leitfähigkeitsdetektoren erfaßt werden [168, 173].

4.6 Gaschromatographie (GC)

Zur Bestimmung von flüchtigen, unzersetzt verdampfbaren Stoffen ist die Gaschromatographie (GC) die verbreitetste Methode [181 - 184]. Dabei ist die Methode durch die Temperaturen, mit denen das Teilsystem belastbar ist, und durch die Verwendung der Substanzen, die temperaturlabil sind, begrenzt. In der allgemeinen Gaschromatographie spricht man bei der Verteilung der zu analysierenden Substanzen von einer festen oder flüssigen, stationären Phase und einer gasförmigen, mobilen Phase. Die zu analysierende gasförmige Probe wird mit einer Injektionsspritze eingebracht und mit einem inerten Trägergas (H_2 , N_2 , He, Ar) durch eine Trennsäule transportiert. Das Säulenmaterial liegt dabei entweder als gepackte Säule oder bei der Quantifizierung geringer Probenmengen und Konzentrationen als Kapillarfilm unterschiedlicher Polarität und Kapazität vor. Üblicherweise

werden in der Gaschromatographie Quarzkapillarsäulen auf Dimethylsilikonbasis verwendet. Solche Säulen sind sehr temperaturbeständig und inert [183, 185]. Aber auch die Temperatur, bei der die Trennung durchgeführt wird, hat einen großen Einfluß. Je nach gestellten Anforderungen sind auch die Injektionsart und das Trägergas zu variieren. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung der zu analysierenden Substanz kommen in der Gaschromatographie verschiedene Detektoren zum Einsatz. Für die Analyse halogenhaltiger Verbindungen ist ein Elektroneneinfangdetektor geeignet. Stickstoff- und phosphorhaltige Verbindungen können mit dem Stickstoff/Phosphor-selektiven Detektor (NPD) bestimmt werden. Als Universaldetektor für Kohlenwasserstoffe eignet sich der Flammenionisationsdetektor. Die Kombination des GC mit der Massenspektrometrie (MS) vereint die hohe Trennleistung der GC mit der hohen Selektivität der MS.

4.7 Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Aufgrund der erhöhten Empfindlichkeit und der Störungsfreiheit werden in der optischen Emissionsspektroskopie häufig induktiv gekoppelte (Hochfrequenz-)Plasmen verwendet (ICP-OES, engl.: **I**nductively **c**oupled **p**lasma **o**ptical **e**mission **s**pectroscopy). Ein Plasma ist eine elektrische leitende gasförmige Mischung von Kationen und Elektronen mit signifikanter Konzentration. In einem ICP wird dieses Plasma durch Ionisierung eines Plasmagases (Argon) in einer wassergekühlten Induktionsspule eines Hochfrequenzplasmagenerators gebildet. Kommerzielle Hochfrequenzgeneratoren arbeiten typischerweise bei einer Leistung von 2 kW, bei etwa 27 MHz. Der Probeneintrag (Flüssigproben) erfolgt gewöhnlich über eine Zerstäuberkammer, in der die Probe durch den Argongasstrom in feinverteilte Tröpfchen zerstäubt werden. Die so erzeugten Aerosole wandern anschließend in einen Plasma-Brenner, der aus drei konzentrisch angeordneten Quarzrohren besteht. Das Proben-Aerosol wird im innersten Rohr transportiert, im mittleren Rohr wird Argon als Hilfsgas mit geringer Strömungsgeschwindigkeit (nur bei organischen Proben notwendig) und im äußeren Rohr das Plasma-Argon zugeführt. Es bildet sich ein ringförmiges Plasma, in dessen Mitte ein gerichteter Gasstrom (Probenaerosol) eingeführt wird. Im Zentrum dieses Plasmas herrschen Temperaturen zwischen 6000 – 8000 K. Die Verweilzeit des Probenaerosols liegt bei ca. 1 ms, so daß eine äußerst effiziente Energieübertragung vom ionisierten Gas auf die Analyt- atome erfolgen kann.

Als Detektion werden in der ICP-Technik häufig leistungsstarke Échelle-Monochromatoren verwendet, die durch starke Beugung und hohe Auflösung gekennzeichnet sind. Die dreidimensionale Bewegung des dabei eingesetzten Échelle-Gitters erlaubt es, Strahlung von 190 nm bis 900 nm auf den Detektor zu fokussieren. Es ist dadurch möglich, die Daten im gesamten erfaßbaren Spektralbereich jeder gegebenen Ordnung abzutasten und aufzuzeichnen. In einem simultan messenden Vielkanalgerät, wie es im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, können 50 bis 60 Elemente simultan gemessen werden. Die Auflösung liegt bei wenigen ppm, bei natürlichen Linienbreiten von 1,5 – 6 ppm [168, 170, 186, 187].

4.8 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Bei der Atomabsorptionsspektroskopie werden mittels einer geeigneten thermischen Behandlung die Bestandteile einer Probe in einzelne gasförmige Atome oder Elementionen zerlegt (Atomisierung). Die Absorption durch die neutralen, nichtangeregten Atome des resultierenden Gasgemisches dient dann zur qualitativen und quantitativen Bestimmung eines oder mehrerer in der Probe vorhandenen Elemente(s).

Das Atomverhältnis α im angeregten Zustand (N_a) und Grundzustand (N_0) folgt einer Boltzmann-Verteilung und ist folgendermaßen definiert:

$$\alpha = \frac{N_a}{N_0} = g \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (28)$$

- g : Statistischer Faktor
- E_a : Anregungsenergie
- K : Boltzmann-Konstante
- T : Abs. Temperatur

Da α bei normaler Flammentemperatur (2000 - 3000 °C) sehr klein ist, kann N_0 als konstant betrachtet werden, so daß die Lichtabsorption bei der Resonanzfrequenz nur von der Konzentration abhängt. Nur kontinuierliche Lichtquellen ermöglichen eine genaue Einhaltung der Resonanzfrequenz, so daß die gebräuchlichsten Quellen der Atomabsorptionsspektroskopie sogenannte Hohlkathodenröhren (400 V, 100 mA) sind. Dieser Lampentyp besteht aus einer Wolframkathode und einer zylindrischen Anode, die in einer mit Neon oder Argon gefüllten Glasröhre bei Drücken von 1 bis 5 Torr versiegelt sind. Die Absorptionsspektren gasförmiger atomarer Partikel setzen sich aus definierten schmalen Linien zusammen, die von Elektronenübergängen der äußersten Elektronen herrühren. Die Messung erfolgt im Prinzip nach dem Lambert-Beer-Gesetz:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (29)$$

- I : Intensität des austretenden Lichtes
- I_0 : Intensität des eintretenden Lichtes
- ϵ : Molarer spektraler Absorptionskoeffizient
- c : Konzentration des absorbierenden Stoffes
- l : Schichtdicke

Die Genauigkeit beträgt etwa 2 %, die Empfindlichkeit mindestens 1 ppm, in Einzelfällen bis 5 ppb (0,005 ppm). Das Verfahren ist für alle Metalle einschließlich der Halbmetalle (B, Si, As, Se, Te) anwendbar.

Die flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie arbeitet mit einem elektrisch beheizten Graphitrohr, das eine längere Verweilzeit der Probe im Strahlengang erlaubt.

Bei den meisten Geräten erfolgt die Detektion über Photomultiplier, in denen das modulierte Signal der Quelle und das gleichbleibende Signal der Flamme elektronisch differenziert wird. Mikrocomputersysteme kontrollieren die Geräteparameter und verarbeiten die gewonnenen Daten [168, 188, 189].

4.9 Flammenphotometrie

Bei der Flammenphotometrie werden thermisch freie Atome angeregt, die durch Dissoziation des Salzes in die Elemente entstehen. Die thermische Anregung führt zu Emission von sogenannten Linienspektren, von denen jeweils eine charakteristische Frequenz ausgefiltert wird. Daneben treten Molekül- und Radialspektren auf, ferner emittiert auch die Flamme selbst. Bei der Flammenphotometrie werden meist ausschließlich Resonanzlinien beobachtet, die dem Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand entsprechen. Zur Auswertung werden dadurch die „letzten“ Linien herangezogen, d. h. die Linien größter Intensität, die bei allmählicher Konzentrationsabnahme des betreffenden Elementes zuletzt wegfallen. Die Methode eignet sich wegen der geringen erforderlichen Substanzmengen und hohen Empfindlichkeit (Verdünnung bis 0,05 ppm, günstiger Bereich 5–10 ppm) auch zur Spurenanalyse. Die normale Leuchtgas/Luft-Flamme mit einer Temperatur von 1700–1900 °C reicht nur zur Anregung von etwa 15 Elementen aus. Mit Knallgas oder Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Gemischen lassen sich wesentlich höhere Flammentemperaturen erzielen, bei denen über 50 Elemente bestimmt werden können. Zur Erhöhung der Selektivität bei Stoffgemischen dienen Interferenzfilter oder Monochromatoren [170, 190, 191].

4.10 H₂O/CO₂-Bestimmung

Die H₂O/CO₂-Bestimmung erfolgt gewöhnlich an Pulverproben nach dem Prinzip der Infrarotspektroskopie mittels eines mikroprozessorgesteuerten Analysesystems (Carbon Water Analyser). Das infolge thermischer Dissoziation (ca. 1000 °C) freigesetzte CO₂ und H₂O wird über ein inertes Trägergas in einen Katalyseofen transportiert, der sicherstellt, daß ein eventuell zu CO reduziertes CO₂ wieder in oxidierter Form vorliegt. Mittels eines Infrarot-Gasanalytators werden schließlich die H₂O- und CO₂-Anteile der Probe ermittelt. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,02 Gew.-%.

4.11 Ramanmikroskop

Raman-Spektren erhält man, wenn eine Probe mit monochromatischer Strahlung im sichtbaren oder im IR-Bereich mittels starker Laser angeregt wird. Zum Einsatz kommen dabei gewöhnlich Helium-Neon-Laser, Argonlaser oder Nd-YAG-Laser. Ein Raman-Spektrum besteht aus drei Arten gestreuter Strahlung: Stokes- und anti-Stokes-, sowie Rayleigh-Strahlung. Letztere ist signifikant intensiver als die beiden ersteren und besitzt genau die Wellenlänge der anregenden Quelle. Die Intensitäten der anti-Stokes-Linien sind generell geringer als die der korrespondierenden Stokes-Linien. Aus diesem Grund wird meist nur der Teil der Spektren gemessen, der die Stokes-Linien enthält. Eine Ausnahme herrscht bei fluoreszierenden Proben. Die erzeugte Fluoreszenz stört die Messung der Stokes-Verschiebung, nicht jedoch die der anti-Stokes-Linien, so daß bei fluoreszierenden Proben daher trotz niedrigerer Intensität die anti-Stokes-Signale bessere Resultate liefern [192, 193]. In einem Ramanmikroskop wird über einen Notch-Filter die erzeugte Rayleigh-Strahlung herausgefiltert. Zur Beobachtung wird ein nachgekoppeltes optisches Linsensystem der Laserstrahl auf die Probe fokussiert, wobei die maximale Vergrößerung zwischen 1000 bis 1200 –fach liegt. Während der Bestrahlung wird das Spektrum der Streustrahlung mit einem geeigneten Spektrometer in einem bestimmten Winkel gemessen.

Aufgrund der Entwicklung von leistungsstarken Lasersystemen hat die Ramanspektroskopie im Bereich der Materialforschung in den letzten Jahren immer mehr an Beutung gewonnen [194 - 205].

III Experimenteller Teil

1 Geräte und Materialien

1.1 Instrumentierung

Carbon Water Analyser Model LECO CS25	LECO Corporation, Michigan, USA
Ceran-Heizplatte (Ø 16 cm)	Schott Glas, Mainz
Flammen-AAS Perkin Elmer 3300	Perkin Elmer, Überlingen
Gaschromatograph HP 5890 Series II	Hewlett Packard, Böblingen
Atom Emission Detector (AED) HP 5921 A	Hewlett Packard, Böblingen
Gefriertrockner Finn-Aqua LYOVAC GT2	Santosolo-Sohlberg, Hürth
Ionenchromatograph Series 4500i	Dionex, Idstein
IC-Anionentrennsäule AS4A	Dionex, Idstein
IC-Vorsäule AG4A	Dionex, Idstein
ICP-OES Perkin Elmer Optima 3000	Perkin Elmer, Überlingen
Mikroskop Olympus Mikroskop BX 60	Leica, Wetzlar
Muffelofen MR 170 E	Heraeus, Heidelberg

Pulverdiffraktometer PW 1710 mit Cu-Feinfocus-Röhre	Philips, Kassel
Ramanmikroskop RAMANSCOPE Ramanspektrometer Serie 100 Software IR-Search GRAMS/32, 386 Leica DMLP	Renishaw, Gloucestershire, UK Renishaw, Pliezhausen Renishaw, Pliezhausen Leica, Wetzlar
REM Leica Cambridge Instruments S 360 mit UHV Dewar X-flash Detektorsystem EDX-Softwaresystem Easy Use/DER288M Kathode Wolfram A052	Leica, Bensheim Röntec, Berlin Röntec, Berlin AGAR Scientific, Oxford, UK
RFA Model PW 1404 Sputter-Coater-Anlage SCD 004 TXRF Extra II	Philips, Kassel Baltec, Schalksmühle Atomika Instruments, Oberschleißheim

1.2 Glas- und Kleingeräte

Achatschale (Ø 120 mm)	Plano, W. Plannet GmbH, Marburg
Antistatische Tygon-Schläuche	Norton, Akron, USA
Exsikkator (Ø 270 mm)	Roth, Karlsruhe
Gasuhr G4	Elster, Kiel
Membranpumpe VDE MW63/4	Neuberger, Freiburg
Mikropipetten (variabel: 1- 10 µl, 10 – 100 µl, 100 – 1000 µl)	Socorex, Lausanne, Schweiz
pH-Meßgerät pH 330/Set-2	WTW, Weilheim
Prüfsiebe (0,2 mm, 1 mm, 4 mm, 20 mm)	Siebtechnik, Bremerhaven
Ultraschallbad	Bandelin, Berlin
Waage ST-200	Bender & Hobein, München

1.3 Verbrauchsmaterial

Cellulose-Acetat-Filter, Ø 14.2 cm, Porendurchmes- ser 0.45 µm	Sartorius, Göttingen
Diamantpaste, Körnung: 1 µm, 3 µm, 9 µm	Plano, W. Plannet GmbH, Marburg
Ethanol p.a.	Aldrich, Deisenhofen

Flüssigstickstoff	Klinikum Großhadern, Hausversorgung, München
Folien-Target Au DN 54x0.2 mm, Bestellnr. B801007221	Baltec, Schalksmühle
Gasbeutel Platigas®	Roth, Karlsruhe
Kohlenstofftape G3939	Plano, W. Plannet GmbH, Marburg
Meßbecher 250 ml, 500 ml	Roth, Karlsruhe
Petrischalen Polystyrol, Ø 15 cm	Bender & Hobein GmbH, München
Pinzettensatz	Plano, W. Plannet GmbH, Marburg
Plastikflaschen, 2 L	Roth, Karlsruhe
Präzisionsschere Dunot	Plano, W. Plannet GmbH, Marburg
2- Propanol p.a.	Aldrich, Deisenhofen
Quarzglaspobenträger, Ø 30 mm, Dicke 3 mm	GE Quartz Europe, Westdeutsche Quarzschmelze, Geesthacht
REM-Probenteller G301	Plano, W. Plannet GmbH, Marburg
Saphir-Pobenträger, Ø 30 mm, Dicke 3 mm	Litzenberger, Idar-Oberstein
Schleifpapier Buehler-Met™ Metallographic Grinding Paper	Suckfüll, München
Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm, reinst	Merck, Darmstadt

1.4 Gase, Chemikalien

Araldit	Fluka, Buchs, Schweiz
Argon 4.6	Messer Griesheim, Krefeld
Beschleuniger DY062	Fluka, Buchs, Schweiz
CaO 99.9 %	Fluka, Buchs, Schweiz
CaCO ₃ 99.95-100.05 %	Fluka, Buchs, Schweiz
Härter HY905	Fluka, Buchs, Schweiz
Lithiumtetraborat 99.9 +%	Merck, Darmstadt
Mineralstandard:	
Fayalite USNM85276, Anorthite USNM137041, Diopside USNM117733, Garnet USNM87375	National Museum of Natural History, Smithsonian, USA
Polyvinylalkohol 99 +% hydrolysiert	Merck, Darmstadt
Salpetersäure, puriss. p.a., min. 65 %	Merck, Darmstadt
Stickstoff 4.6	Messer Griesheim, Krefeld

2 Durchführung der Messungen

2.1 Charakterisierung der Schlackefeststoffproben

2.1.1 Probenahme und Aufbereitung des Schlackematerials

2.1.1.1 Probenahme von frischen Schlacken

Probenahme vor dem Naßentschlacker (S-Nqu)

Die Probenahme der Schlacke vor dem Naßentschlacker (trockengequenchte Schlacke, S-Nqu) erfolgte während der Revision unmittelbar im Verbrennungsofen, die Probenmenge betrug ca. 5 kg. Die gesamte beprobte Ofenschlacke wurde aufbereitet (u. a. Backenbrecher), die Metallfragmente manuell abgetrennt. Stichprobenartig wurden geeignete Handstücke ausgewählt und davon Dünn- und Anschliffe angefertigt. Das übrige Ofenschlackenmaterial wurde mechanisch aufbereitet und mit einem Probenteiler auf eine Restmenge von ca. 100 g reduziert.

Probenahme nach dem Naßentschlacker (S-Qu)

Die zweite Probenahme der frischen Schlacke erfolgte direkt nach dem Naßentschlacker (naßgequenchte Schlacke, S-Qu). Dabei wurden ca. 200 kg Schlacke (ohne Überkorn und Grobschrott) beprobt und bei 105 °C ca. 8h im Trockenschrank getrocknet. Die gesamte Probenmenge wurde mit der Hand makroskopisch in ihre verschiedene Stoffgruppen getrennt (siehe Makroskopische Beschreibung, Kap. IV 2.1). Anschließend wurde das jeweilige Probenmaterial mittels eines Probenteilers gemischt bzw. homogenisiert und eine Mischprobe von ca. 100 g entnommen. Die restliche homogenisierte Schlacke wurde in fünf verschiedene Siebfraktionen (< 0,2 mm, 0,2 – 1 mm, 1 – 2 mm, 4 – 20 mm und > 20 mm) aufgetrennt. Anschließend erfolgte mit dem Probenteiler eine Reduzierung der jeweiligen Siebfraktionen auf eine Restmenge von ca. 100 g. Von jeder Siebfraktion wurde auf diese Weise eine homogene Probe gewonnen und den einzelnen chemischen und mineralogischen Untersuchungen unterzogen.

2.1.1.2 Probenahme von gealterten Schlacken

Probenahme vom Schlackeberg

Zur Klärung der Abläufe der Korrosionsprozesse in Abhängigkeit der Lagerungsdauer wurde auf dem Deponiegelände ein Hügel (ca. 20 t) mit ca. drei Wochen zwischengelagerter und entschrotteter Schlacke aufgeschüttet. In regelmäßigen Zeitabschnitten wurden stichprobenartig Proben (ca. 5 kg) vom Inneren des Hügels (wenige cm unter der Oberfläche) entnommen und nach Trocknung mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem Röntgendiffraktometer untersucht.

Probenahme mittels Kernbohrung

Auf der Deponie Großmehring wurden zwei Bohrkampagnen (BK) durchgeführt. Dabei wurden im August 1999 (23.-26.8) und Juni 2000 (18./19.6) Kernbohrungen im Rammkernbohr-Verfahren von der Firma E + M Bohr GmbH (Hof, Bayern) durchgeführt. Die Bohrungen von BK 1 wurde im Bereich von Profil 1 abgeteuft, die von BK 2 im Bereich von Profil 2. Bei den Bohrungen wurde ohne Spülflüssigkeit gearbeitet, um die Bohrkerne chemisch, mineralogisch und ingenieurgeologisch unverfälscht untersuchen zu können.

Jede Bohrung erstreckte sich über eine Gesamtmächtigkeit von ca. 8 m. Die Bohrkerne wurden in einem Schutzrohr gewonnen, sofort luftdicht verpackt und gekühlt bis zur Aufbereitung gelagert. Pro Bohrmeter wurden Proben (ca. 300 g) entnommen. Das entnommene Probenmaterial wurde bei 105 °C ca. 8 h getrocknet und anschließend mit dem Probenteiler auf eine Restmenge von ca. 100 g reduziert. Bei den Proben aus BK1 wurde zusätzlich die Abhängigkeit der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung von der Korngröße untersucht. Die Korngrößenfraktionierung erfolgte wie in Kap. III 2.1.1.1 beschrieben.

Alle Festproben (frisch und gealtert) wurden vor der Analyse in einer Wolframcarbid-Scheibenschwingmühle 4 Minuten homogenisiert und gemahlen.

2.1.2 Polarisationsmikroskopie

Von den Schlackeproben wurden polierte Dünnschliffe von 25 µm bis 30 µm Dicke angefertigt und mikroskopisch im Durchlicht und Auflicht untersucht. Bezüglich der Probeneinbettung soll hier auf die ausführliche Beschreibung zur Anfertigung der REM-Proben verwiesen werden (siehe Kap. III 2.1.3.1). Die angefertigten Probenschliffe wurden an einem Olympus-Mikroskop bei einer 80- bis 240-fachen Vergrößerung untersucht, die Bestimmung der Phasen erfolgte nach den Handbüchern zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale [206, 207].

2.1.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX)

2.1.3.1 Präparation

Für die elektronenmikroskopische Charakterisierung der Schlackenphasen und ihrer Alterationsvorgänge wurden Anschliffe, wie auch Bruchproben untersucht. Für die Anfertigung der Anschliffe wurden vorgetrocknete Schlackebruchstücke (< 15 mm) in einer Mischung aus 10 ml Araldit F[®] (Fluka, Buchs, Schweiz), 10 ml Härter HY905[®] (Fluka, Buchs, Schweiz) und 4- 5 Tropfen Beschleuniger DY062[®] (Fluka, Buchs, Schweiz) getränkt. Aufgrund der Porosität der Schlacke wurden die getränkten Proben zuerst kalt ca. 30 - 40 Minuten unter Vakuum ($7 \cdot 10^{-3}$ Pa) und anschließend bei 60 °C entgast, bis die Blasenbildung beendet war. Anschließend wurden die Proben bei einer Temperatur von ca. 90 °C in einem Trockenschrank ca. 20 h gehärtet. Diese Art der Einbettung verhindert eine Zerstörung des

makroskopischen Gefüges der Porenproben bei den nachfolgenden Präparationsschritten. Die eingebetteten Schlackenstücke wurden anschließend mit Schleifpapier verschiedener Körnung (Buehler-MetTM, Metallographic Grinding Paper, grit 180, grit 240, grit 500, P 800, P 1200) trocken mit Hand poliert, wobei auf einen gleichförmigen Anschliff zu achten war. Die Reinigung der Anschliffe erfolgte nur mit Ethanol (p. a., Aldrich, Deisenhofen, Deutschland). Die Politur wurde so lange fortgesetzt, bis mikroskopisch keine oberflächlichen Schleifspuren mehr zu erkennen waren. Die Abschlußpolitur erfolgte unter schwachem Druck mit einer Diamantpaste (9 µm, 3 µm und 1 µm) für jeweils 2 - 3 Minuten. Nach der Probenpräparation wurden die jeweiligen Rasterelektronenmikroskoppräparate mit einer ca. 15 - 20 Nanometer dicken Goldschicht belegt. Die Proben müssen aufgrund der reaktiven Eigenschaften der Schlackenphasen zwischen den verschiedenen Untersuchungsschritten, geschützt gegen atmosphärische Einflüsse, in Exsikkatoren aufbewahrt werden. Ein Handling der Proben mit Handschuhen ist zwingend notwendig.

2.1.3.2 Analytik

Die Untersuchung der so präparierten Proben erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop Modell Cambridge Typ S 360 mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Betriebsparameter für die durchgeführten Mikroanalysen sind im folgenden aufgeführt:

REM	Cambridge S 360
Si (Li) Detektor	Röntec GmbH UHV Dewar Xflash, energiedispersiv
Arbeitsabstand	25 mm
Anregungsspannung	20 kV
Strahlstrom	1 nA mit ca. 1300 cps
Strahldurchmesser	1,5 – 7 nm
Laterale Auflösung	ca. 50 nm
Spektrale Auflösung	135 eV
Meßdauer	400 s

2.1.3.3 Quantitative Abschätzung des Phasenumsatzes mittels REM/EDX

Für die Eisen- und Aluminiumkorrosion erfolgte die Ermittlung des Phasenumsatzes durch eine rasterelektronenmikroskopische Abschätzung der Mächtigkeiten der Korrosionssäume. Diese Korrosionssäume setzen sich gewöhnlich aus einem feinkörnigen Phasengemisch, bestehend aus Oxiden, Hydroxiden und Salzen, zusammen. Infolge der daraus resultierenden unterschiedlichen Rückstreukoeffizienten resultieren in den Rückstreuelektronenbildern Zonen verschiedener Grauabstufungen (siehe Rasterelektronenmikroskopie, Kap. II 4.1) (Abb. 19, links). Anhand dieser BSE-Aufnahmen lassen sich Altkorn (Kern) und

Reaktionssaum sehr gut differenzieren und ermöglichen so eine Abschätzung der Korrosionssäume, wie es in Kap. V 1 vorgestellt wird.

Da die Dicke der Korrosionssäume mit der Alterungsdauer zunimmt, kann die Mächtigkeit der Säume daher als Maß für die beobachteten Umsetzungsprozesse herangenommen werden. Für die Erfassung der Daten wurden für die Fe- und Al-Korrosion jeweils 41 Körner bearbeitet. Zur Vereinfachung der jeweiligen Volumenermittlung des unreaktierten Kerns und des Gesamtkorns (Reaktionssaum + unreaktierter Kern) wurde von einer Kreisform ausgegangen. Das Saumvolumen ergibt sich dann aus der Differenz des Korn-Gesamtvolumens und des unreaktierten Kerns.

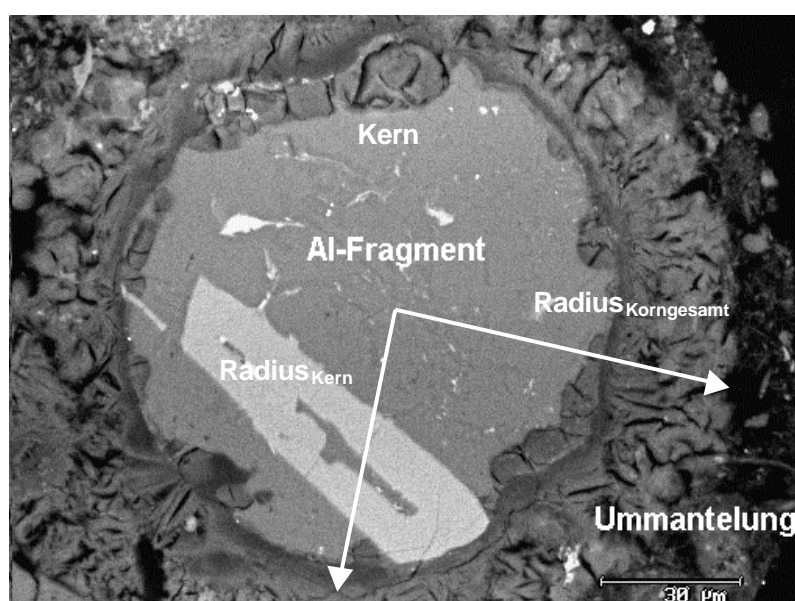


Abb. 21: Korrosionssaum um Al-Fragment, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

2.1.4 Ramanmikroskopie

Zur Charakterisierung des Feststoffmaterials wurden einseitig abgedeckte Dünnschliffproben (siehe Polarisationsmikroskopie, Kap. III 2.1.2) und unbesputterte rasterelektronenmikroskopische Anschliffproben (siehe Rasterelektronenmikroskopie, Kap. III 2.1.3) verwendet. Schlackenphasen weisen oft aufgrund ihrer Genese ungewöhnliche Elementverteilungen bzw. Zusammensetzungen (erhöhte Schwermetallgehalte) auf, natürliche Vorkommen sind weitgehend unbekannt. Fehlstellen in der Struktur erschweren zusätzlich die Berechnung der chemischen Strukturformel anhand der rasterelektronenmikroskopisch erhaltenen Analysedaten. Mit Hilfe einer zusätzlichen Charakterisierung mit dem Ramanmikroskop konnten viele dieser „kritischen“ Phasen trotz ihrer ungewöhnlichen Zusammensetzung eindeutig als Silikate (wie Pyroxene, Melilite oder Monticellite) und Carbonate identifiziert werden. Ein wesentlicher Vorteil liegt auch in der Erfassung von elektronenstrahl-empfindlichen Phasen, wie Chloriden und Hydroxiden (siehe Metallkorrosion, Kap. IV 3.3.2). Die Geräte- und Meßparameter sind im folgenden zusammengestellt:

Ramanmikroskop	Renishaw
Anregung	Argon-Laser, Wellenlänge: 514,5 nm Helium-Neon-Laser, Wellenlänge: 633 nm Nd-YAG-Laser, Wellenlänge: 780 nm
Meßdauer	100 – 200 s
Meßpower	10 %

2.1.5 H₂O/CO₂-Bestimmung

Die H₂O/CO₂-Bestimmungen wurden am Lehrstuhl für Allgemeine, Angewandte und Ingenieur-Geologie der Technischen Universität München (Arcisstr. 21, 80333 München) durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Gerät des Typs Carbon Water Analyser CWA 5003.

Carbon Water Analyser	CWA 5003
Probenmenge	100 mg
Meßtemperatur	1000 °C
Detektion	Infrarotgasanalysator

2.1.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Zur Untersuchung kamen Pulverpreßlinge und Glasschmelztabletten verschiedenen Schlackenmaterials. Die Probenpräparation erfolgte gemäß folgender Beschreibung:

2.1.6.1 Präparation von Pulverpreßlingen

8 g der getrockneten und aufbereiteten Schlackenprobe (Korngröße < 63 µm, siehe Kap. III 2.1.1) wurden mit 2 g Polyvinylalkohol (Bindemittel) versetzt, homogenisiert und unter einem Druck von 400 kg/cm² zu einem Preßling geformt. Bestimmt wurden mit dieser Methode die Gehalte leichtflüchtiger Elemente, wie Cl, S und F, und einiger Schwermetalle, wie Co, Cu, As, Mo und Pb.

2.1.6.2 Präparation von Glstabletten

0,8 g der aufbereiteten (Kap. III 2.1.1) und anschließend ausgeglühten Probe (ca. 1 Stunde bei 1050 °C) wurde mit 5,6 g Schmelzmittel Lithiumtetraborat (Li₂B₄O₇) versetzt, 10 Minuten bei 1200 °C in der Schmelze gelöst und in einer runden Platinform zu einem Glas erstarrt. Es ist darauf zu achten, daß die so gewonnenen Glstabletten keine Schlieren aufweisen. Verursacht wird dieser Effekt gewöhnlich durch feine Metallfragmente im Probenmaterial, die zu Entmischungen in der Glasmatrix führen. In diesem Fall muß die schlierige Glstablette zu

feinem Pulver aufbereitet werden und eine neue Glastablette hergestellt werden. Diese Prozedur wird so oft wiederholt bis eine schlierenfreie und klare Glastablette vorliegt.

2.1.6.3 Analytik

Die Proben wurden von der Firma Activation Laboratories LTD. (1336 Sandhill Drive, Ancaster, Ontario Canada L9G 4V5) an einem sequentiellen wellenlängendispersiven Spektrometer PW 1404 der Firma Philips untersucht. Nachfolgend sind die Geräte- und Meßparameter angeführt:

RFA	Philips PW 1404
Röntgenröhre	50W – Pd Endfensterspektroskopie-Röntgenröhre
Anregungssystem	Mo-Sekundärtarget, Al ₂ O ₃ -Polarisationstarget
Detektion	Sequentielle wellenlängendispersive Methode
Spannung	25 kV
Meßdauer	400 s

2.1.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

2.1.7.1 Präparation

Zur röntgenographischen Untersuchung werden ca. 3 – 4 Spatelspitzen trockenes und feingemahltes Probenmaterial (siehe Kap. III 2.1.1) nochmals in einer Achatschale ca. 5 min gemörsert. Anschließend werden die Proben mit einem Lack-Ethanol (wasserfrei)-Gemisch auf Glasplättchen (Dicke etwa 1,5 mm, Durchmesser 2 cm) fixiert.

2.1.7.2 Analytik

Die Messungen erfolgten auf dem Diffraktometer PW1710 am Lehrstuhl für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München (Theresienstr. 41, 80333 München), die Meßparameter sind nachfolgend aufgeführt. Die so ermittelten Diffraktogramme wurden anschließend mit Hilfe des Softwareprogrammes ADM Version 3.9 (Wassermann Software, Kempten) ausgewertet und mittels der JCPDS-PDF-Datenbank die entsprechenden Phasen bestimmt. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe des Unterprogrammes PADS Version 2.0. Außerdem wurden Präparate während des Meßvorgangs gedreht („Spinner“).

XRD	Philips PW1710
Goniometereinheit	Philips PW1771/00
Röntgenröhre	Philips PW2273/20
Probenwechslervorrichtung	Philips PW2775
Target	Kupfer
Anregungsspannung	40 kV
Meßmodus	Kontinuierlich
Meßbereich 2θ	5 – 70°
Goniometerschrittweite	0,02°
Meßzeit	2 s (qualitativ), 5 s (quantitativ)

2.2 Elutionsversuche

2.2.1 Elution nach DIN 38414-S4

Als genormtes Elutionsverfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit die Methode nach DIN 38414-S4 durchgeführt. Dazu wurde 100 g unzerkleinertes getrocknetes Schlackenmaterial mit 1 L dest. H₂O 24 h lang über Kopf geschüttelt. Danach wurde das Probenmaterial abfiltriert. Nach Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (DIN 38402 C8) und des pH-Wertes (DIN 38404 C5) wurden die Proben mit 5 molarer HNO₃ angesäuert.

2.2.2 Kinetikversuche

Zur Untersuchung der Freisetzungskinetik erfolgte desweiteren die Durchführung eines erweiterten S4-Tests. Auch hier wurde 100 g unzerkleinertes, getrocknetes Schlackenmaterial mit 1 L dest. H₂O über Kopf geschüttelt. Die Versuchsdauer belief sich auf 72 h, wobei in adäquaten Zeitschritten 2 mL der flüssigen Phase abpipettiert und 2 mL dest. H₂O hinzupipettiert wurden. Die Abpipettierung erfolgte mit einer 2 mL Spritze mit vorgeschalteten Filtersystem (Spritzenfilter). Bei jeder entnommenen Probe wurde die der pH-Wert (DIN 38404 C5) bestimmt. Anschließend wurden die Proben jeweils mit einer 5 molaren HNO₃ angesäuert.

Die Untersuchung der Eluatproben erfolgte mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), mit der Ionenchromatographie (IC), mit der induktiv gekoppelten Plasmaspektroskopie (ICP-OES), wie auch mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TRFA). Teils wurde auch die Flammenphotometrie als Methode eingesetzt. Die verschiedenen Probenpräparationen, wie auch Geräte- und Meßparameter sind im folgenden aufgeführt.

2.2.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Bestimmung der Magnesiumgehalte im Sickerwasser erfolgt an einem Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 4100. Die Geräte- und Meßparameter sind im folgenden zusammengestellt.

Flammen-AAS	Perkin-Elmer 3300
Meßzeit	ca. 5 s
Probenmenge	ca. 0,5 mL
Detektor	Photomultiplier

2.2.4 Ionenchromatographie (IC)

Zur Analyse der Eluatproben diente ein Ionenchromatograph mit Anionentrennsäule AS4A und Vorsäule AG4A der Firma Dionex (Series 4500i). Die Geräte- und Meßparameter sind im folgenden zusammengefaßt:

IC	Dionex Serie 4500i
Anionensäule	Dionex AS4A
Vorsäule	AG4A
Supressor	Eluentensupressorsäule
Detektor	Leitfähigkeitsdetektor

Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgte über die Kalibration mit Standardlösungen.

2.2.5 Induktiv gekoppelte Plasmaspektroskopie (ICP-OES)

Die ICP-OES-Messungen wurden von der Bayerischen Landesanstalt für Wald- und Forstwissenschaft (Am Hochanger 13, 85354 Freising) durchgeführt. Zur Analyse der Proben diente ein Gerät der Firma Perkin Elmer Model Optima 3000 mit radialer Plasmabeobachtung, Echelle-Polychromator und CCD-Detektion. Die Betriebsbedingungen und Meßparameter finden sich in folgender Tabelle.

ICP/OES	Perkin Elmer Optima 3000
Probenaufnahme	1 mL/min
Plasmaenergie	1200 W
Gas	Argon
Zerstäuber	1 L/min
Hilfs-Ar-Strom	0,7 L/min
Anzahl der Messungen	2

Zur Sicherstellung ausreichender Probenrepräsentanz und zur Erkenntnis und Korrektur von Verschleppungseffekten erfolgte für jede Probe eine echte Zweifachbestimmung, die relative Standardabweichung zwischen den beiden Resultaten darf vorgegebene Toleranzen nicht überschreiten. Diese Toleranzen sind konzentrations- und elementspezifisch und betragen zwischen 3– 10 %.

2.2.6 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TRFA)

Die Probenpräparation für die TRFA-Analysen wurde wie folgt durchgeführt. Für Standardanwendungen in der TRFA werden Probenträger aus poliertem Quarzglas verwendet, die mit einer dünnen hydrophoben Silikonölschicht überzogen sind. Durch eine zentrale Auftragung einer geringen Menge verdünnter Flußsäure (1 %) wird die hydrophobe Silikonschicht an dieser Stelle weggeätzt; der dann aufgebraute Tropfen mit der Probenlösung kann somit zentral fixiert werden. Die Proben wurden anschließend nach dem Eintrocknen unter den angegebenen Betriebsparametern untersucht.

TRFA	Atomika Instruments Extra IIA	
Detektor	Si(Li)-Detektor, 80 mm ²	
Anregung	Mo-K-Linie	[Filter: 50µm Mo/1000 µm Al]
	W-Bremsstrahlung	[Filter: 100 µm Ni]
Beschleunigungsspannung	50 kV	
Max. Elektronenstrom	38 mA	
Meßzeit	1000 s	
Energiebereich	Mo:	0 - 20 keV
	W:	0 - 40 keV

3 Untersuchungen des Deponiegases

3.1 Gasentnahme

Drei der Bohrungen von Bohrkampagne 1 wurden mit PE-Rohren verrohrt. An diesen wurden an der Außenseite im Abstand von je einem Meter Teflonschläuche angebracht, die bis zur Oberfläche führen. Die Bohrung wurde anschließend wieder völlig verfüllt. An den Teflonschläuchen (Innendurchmesser von 0,3 mm) wurden im Abstand von ca. 6 Monaten (November 1999 und Mai 2000) mit einer Membranpumpe (Fa. Neuberger, Freiburg) Deponiegasproben aus den unterschiedlichen Tiefen genommen. Bei den Messungen wurde in jedem Horizont vor der Probennahme 5 Minuten mit einem Volumenstrom von 1 L/min vorgepumpt. Die Deponiegase wurden in speziellen Gasbeuteln (Platigas®, Fa. Roth,

Karlsruhe) gesammelt und im Labor mittels Gaschromatographie auf ihren Gehalt an CO₂, CH₄ und H₂ untersucht.

3.2 Analytik

Die Untersuchung des beprobten Deponiegases wurde mittels der Gaschromatographie an einem HP 5890 Series II durchgeführt, die Geräte- und Meßparameter im Folgenden zusammengefaßt.

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Atomemissionsdetektor	HP 5971 A
Trägergas	He 5.6
Reagenzgas	O ₂ 5.5
Säulenvordruck:	
CO ₂ -Bestimmung	85 kPa
CH ₄ - und H ₂ -Bestimmung	35 kPa
Trennsäule	CP Carboplot P7, 10 x 0.53 mm i.D., Filmdicke 25 µm
Temperaturprogramm:	
CO ₂ -Bestimmung	100 °C, isotherm
CH ₄ - und H ₂ -Bestimmung	40 °C (0.5min), 10 °C/min – 55 °C (0 min), 25 °C/min – 100 °C (2 min)

IV Resultate und Diskussion

1 Physikalische Kenndaten von Schlacken

1.1 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung ist einerseits ein aussagekräftiges Kriterium zur Charakterisierung des Schlackenmaterials, andererseits zeigte sich in den röntgenographischen Untersuchungen der fraktionierten Proben ein Zusammenhang zwischen Phasenbestand und Korngröße [7].

Die Korngrößenverteilung zeigt eine gleichmäßige Verteilung auf die Korngrößenfraktion von 0,06 bis 100 mm, vom Feinsand- zum Grobkiesbereich (Abb. 23). Die Schlacke ist somit sehr schlecht sortiert und sehr ungleichförmig zusammengesetzt. Daneben zeigt sich, daß sich das Spektrum mit längerer Lagerzeit auf der Deponie zu feineren Korngrößen hin verschiebt. Dieser Effekt macht sich im ersten Lagerungsjahr sehr stark bemerkbar, im folgenden Jahr tritt er nur noch stark abgeschwächt auf. Ähnliche Beobachtungen werden auch in der Studie von BURG [40] zum Alterungsverhalten von Schlacken beobachtet.

Einerseits führen die Korrosionsprozesse (Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen, Carbonaten, Metallhydroxiden) zu einer zunehmenden Mineralisation auf den Oberflächen bzw. in den Blasen Hohlräumen der Schlacken (siehe Alterationsprozesse, Kap. IV 3). Besonders in der Feinfraktion nimmt der Carbonatanteil mit der Lagerung bei ausreichender CO₂-Zufuhr zu.

Andererseits werden aufgrund der Glaskorrosion die in der Glasmatrix fixierten Mineralphasen allmählich freigesetzt und führen zu einem allmählichen Zerfall der Schmelzprodukte. Bei der Siebung wird die oben beschriebene Mineralisation durch die Schüttelbewegungen abgerieben. Beide Alterationsvorgänge – Mineralisation, wie auch Zerfall der Schmelzprodukte - führen zu einer Erhöhung des Feinanteils besonders in den ersten Lagerungsmonaten. Nach ca. einem Jahr Lagerung (siehe Phasenumsatz, Kap. VI 1) beginnen die Alterungsprozesse zu stagnieren, was sich durch eine Verringerung des Feinanteils auswirkt.

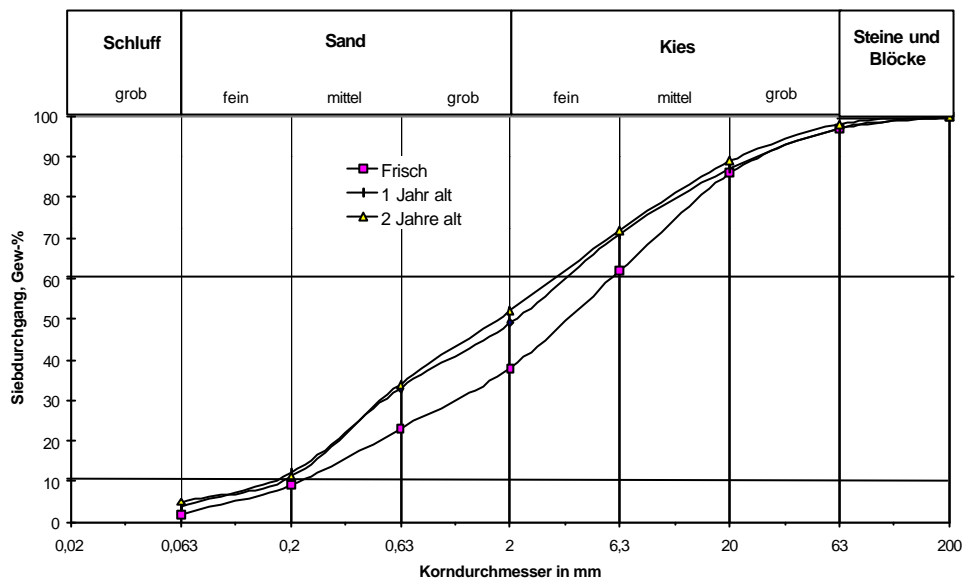


Abb. 22: Korngrößenverteilung der MVA-Schlacken Ingolstadt bei Ablagerung auf der Deponie.

1.2 Dichte der Schlacke

Die Dichte der Schlacke der MVA Ingolstadt wurde an 15 getrockneten Proben [208] mit einem Luftpyknometer bestimmt [16]. Die Dichte der Schlacke beträgt $2,2 (\pm 0,1) \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.3 Wärmeleitfähigkeit der Schlacke

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Schlacke der MVA Ingolstadt erfolgte nach dem Vollraum- und Halbraumverfahren [16]. Sie beträgt für trockene Schlacke etwa $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und für nasse Schlacke etwa $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und wird im wesentlichen vom Luftporenanteil und vom Wassergehalt bestimmt. Im Vergleich dazu besitzen Metalle eine Wärmeleitfähigkeit von ca. $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, Gesteine ca. $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und isolierendes Material ca. $0,01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Die Schlacke kann daher als Isolationsmaterial angesehen werden.

2 Geochemische und mineralogische Charakterisierung frischer Schlacken

2.1 Makroskopische Beschreibung einer „Schlacke“

Die entnommenen Schlacken sind ein heterogenes Phasengemisch. Makroskopisch lassen sich vier Stoffgruppen erkennen: Aschen, Schmelzprodukte, unverbrannter Restmüll und Metalle (Eisen, Aluminium, Kupfer). Mit Hilfe der petrographischen Untersuchungen konnte die volumetrische Verteilung der verschiedenen Stoffgruppen abgeschätzt werden. Das Ergebnis ist in Abb. 23 dargestellt. Die Schlacken der MVA Ingolstadt setzen sich hauptsächlich aus Aschen (42 %), Schmelzprodukten (40 %) und Metallen (8 %) zusammen. Der restliche Anteil von 10 % besteht aus Altglas, Steinen, Keramik und organischem Material.

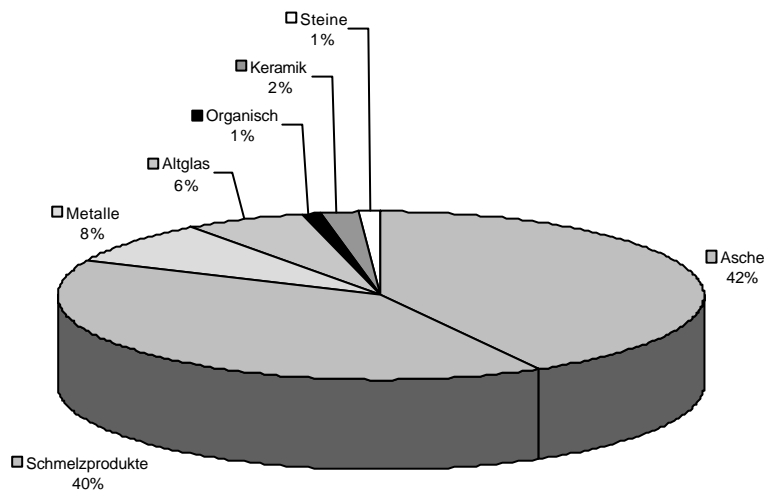


Abb. 23: Stoffgehalte in frischen Schlacken der MVA Ingolstadt.

Aschen (Feinkorn < 2 mm) und Schmelzprodukte bilden zusammen die Schlackenmatrix. Die Asche umfaßt die Größenbereiche der Tone (< 0,002 mm), Schluffe (bis 0,063 mm) und Sande (bis 2 mm). Sie sind ein Gemisch aus verschiedenen Partikeltypen: Glasabrieb, anorganische und organische Rückstände (Kunststoff, Papier, Karton, Metall), Ruß- und Staubpartikel. Die Schmelzprodukte treten als mm- bis cm-große, unregelmäßig geformte Klumpen auf. Der Restbereich besteht aus Keramik, Altglas, Steinen und organischen Resten. Es handelt sich hier um Durchläufermaterial, das nahezu unbeschadet den Brennprozess durchlaufen hat und aufgrund seines inerten Zustandes bei den geochemischen und mineralogischen Untersuchungen unberücksichtigt geblieben ist.

Für die ermittelten Anteile der Materialgruppen zeigen sich ähnliche Wichtungen, wie sie bei LICHTENSTEIGER [6], ZELTNER [36] und BACCINI [35] ermittelt wurden. Deutliche Unterschiede zeigen sich nur im Metallgehalt der verschiedenen Schlacken. Mit 8 % weisen

die Schlacken deutlich höhere Gehalte auf, die bei LICHTENSTEIGER [6], ZELTNER [36] und BACCINI [35] bei ca. 5 % liegen.

2.2 Chemische Zusammensetzung frischer Schlacken

Die ermittelte chemische Zusammensetzung ist in Anhang 1 und 2 zusammenfassend dargestellt. Die Hauptkomponenten (> 100 g/kg) sind SiO_2 , CaO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 . Na_2O , K_2O , MgO und TiO_2 bilden die Nebenbestandteile (4 - 50 g/kg). Ba, Zn, Cl, Mn und Pb sind als Spurenelemente vertreten (< 10 g/kg = 10000 mg/kg = 10000 ppm). Die hohen Chloridgehalte in den Schlacken sind im wesentlichen auf die Verbrennung von organischen Chloridverbindungen, wie PVC, zurückzuführen [209]. S tritt nur in den feinen Kornfraktionen < 1 mm als Nebenbestandteil auf, in den anderen Fraktionen ist S nur in Spuren enthalten.

Für einige Hauptkomponenten konnte eine Korrelation zwischen den jeweiligen Konzentrationen und der Korngröße festgestellt werden (Abb. 24). So nehmen die CaO-, MgO-, P_2O_5 - und TiO_2 -Konzentrationen mit steigender Korngröße ab. Die Gehalte an Fe_2O_3 und Al_2O_3 hingegen steigen mit zunehmender Korngröße an.

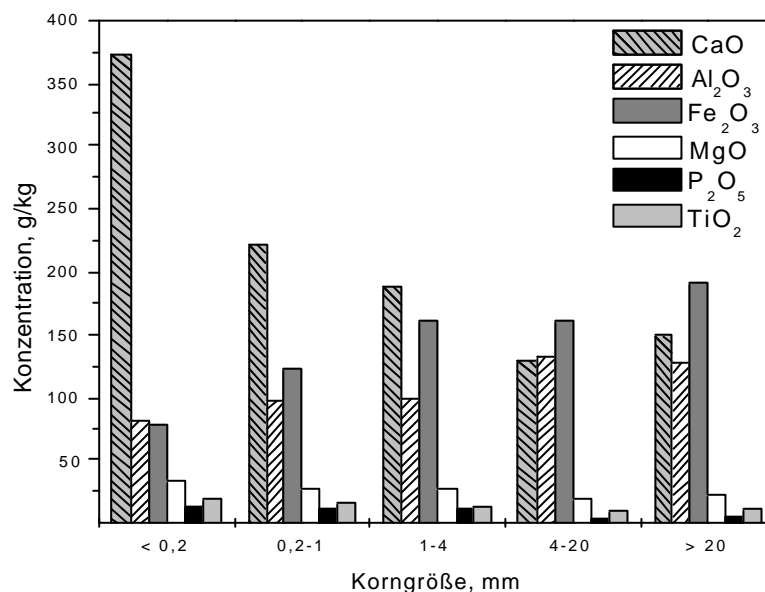


Abb. 24: Hauptkomponenten der frischen Schlacke der MVA Ingolstadt; fraktioniert.

Bei den Gehalten der Spuren- und Nebenelemente zeigen sich nur für Pb, Cl und S eine Korrelation zwischen den Konzentrationen und der Korngröße (Abb. 19). Sie nehmen mit steigender Korngröße ab.

Für die anderen Haupt-, Spuren- und Nebenelemente kann kein signifikanter Trend zwischen den Elementkonzentrationen und den Korngrößen im untersuchten Probenmaterial beobachtet werden.

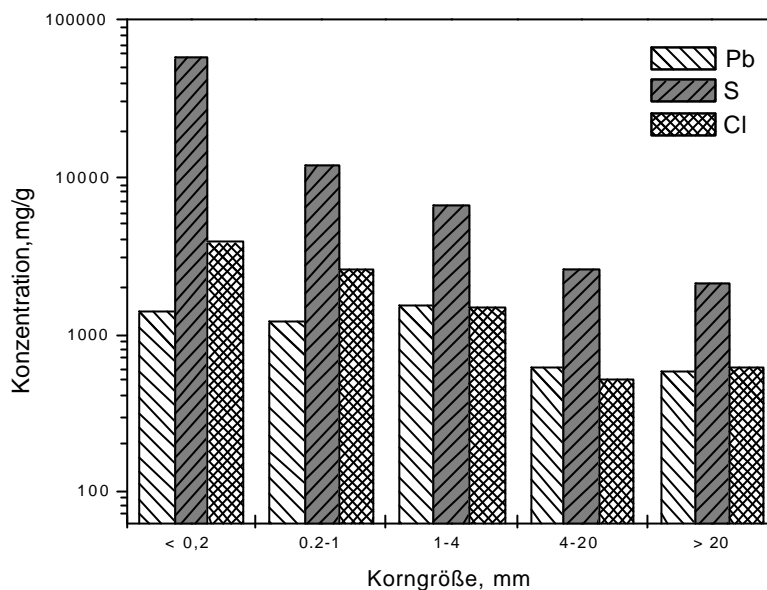


Abb. 25: Spuren- und Nebenelemente der frischen Schlacke der MVA Ingolstadt; fraktioniert.

In Tab. 10 sind die Elementkonzentrationen der frischen Schlacke der MVA Ingolstadt mit Literaturdaten gegenübergestellt. Die Konzentrationen der Hauptelemente liegen mit Ausnahme von Schwefel in vergleichbaren Größenordnungen. Für Cu, Pb und Zn konnten im Vergleich zu den Daten der anderen Schlacken deutlich niedrigere Konzentrationen nachgewiesen werden.

Tab. 10: Elementzusammensetzung frischer Schlacken der MVA Ingolstadt im Vergleich zu Literaturdaten.

	MVA-I ^a g/kg	S1 ^b g/kg	S2 ^c g/kg	S3 ^d g/kg	S4 ^e g/kg	S5 ^f g/kg
Si	179,8	168-240	253-281	190	182-233	222,01
Al	60,2	80-180	12-21	50	37-42	37,18
Ca	133,4	25-100	74-85	120	71-107	73,8
Na	21,3	10-60	12-22	k.A.	k.A.	20,00
Fe	103,4	40-230	86-87	100	70-83	106,34
Mg	15,2	6-18	k.A.	k.A.	k.A.	12,31
K	7,6	5-20	k.A.	k.A.	k.A.	8,5
Cl	1,4	3-6	2-3	20	0,004-0,067 als Cl ⁻	3,06
Cr	0,6	1-10	0,5-0,6	k.A.	0,36-0,74	k.A.
Cu	0,4	1-4	2-4	2	0,003-0,004	2,3
Pb	1	1-17	0,4-5	k.A.	0,002	1,57
S	11,46	6-12	0,17-1,2	2	0,0058-0,01 als SO ₄ ²⁻	5,75
Zn	3	4-15	2-5	3	0,004-0,005	5,62
Ni	0,1	k.A.	0,05-0,11	k.A.	0,11-0,15	k.A.

^a MVA-Schlacke Ingolstadt ^b KRÄUCHI *et al.* [33] ^c HIRSCHMANN *et al.* [34] ^d BELEVI [30]

^e REICHELDT [1996] ^f MEIMA *et al.* [1997]

2.3 Mineralogische Charakterisierung frischer Schlacken

Schlacken sind ein vorwiegend graues Gemisch aus Aschen, größeren Schmelzprodukten und unverbrannten Rückständen. Die Matrix der Schlacke zeigt sich im Dünnschliff stark porös, teils mit kreisrunden Entgasungsbläschen (Abb. 26).

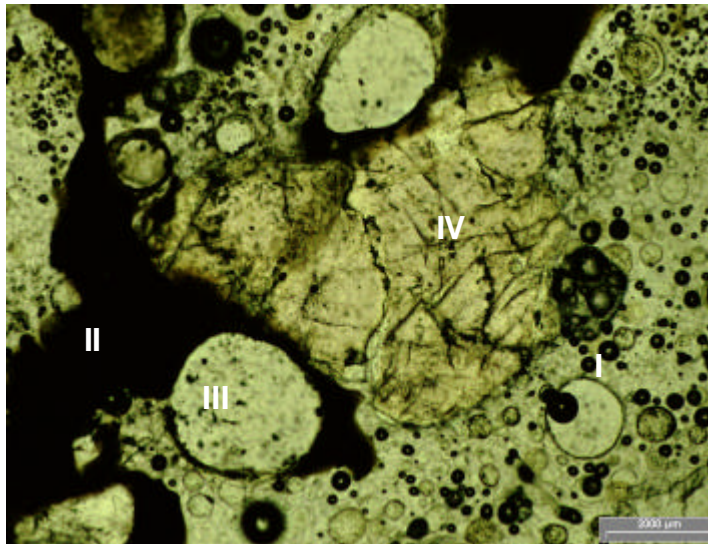


Abb. 26: Glasige Matrix mit Entgasungsbläschen; I: Glasige Matrix mit kreisrunden Entgasungsbläschen (<100 µm); II: Mafisch erscheinende metallische Schmelzen; III: Zementfragmente (Durchläufermaterial); IV: Quarzrelikt. Schlacken der MVA Ingolstadt; Dünnschliff.

Die Schmelzphasen bestehen in der Hauptsache aus einer glasigen bzw. feinkörnigen (aschigen) Matrix, in der neben stoffspezifischen Fragmenten (unverbrannte Rückstände: u. a. Gesteine, Altglas, Keramik, Metallbruchstücke), auch kristalline Phasen und Phasenaggregate zu beobachten sind. Die kristallinen Anteile bestehen aus klastischen Gesteins- und Mineralfragmenten (sogenannte kristalline Relikte, u. a. Quarz, Feldspat, Zement) und Mineralneubildungen. Neubildungen und Fragmente werden an Hand der Mikrostrukturen unterschieden. Die kristallinen Neubildungen werden im wesentlichen von Pyroxenen, Melilithen, Monticelliten und Spinellen gebildet. Untergeordnet beobachtet man Feldspat, Olivin, Wollastonit und Sulfide.

2.3.1 Glasige Matrix

Ähnlich den vulkanischen Aschen setzen sich die Verbrennungsschlacken hauptsächlich aus glasigen und kryptokristallinen Phasen zusammen [37, 210]. Die glasige Matrix weist über große Bereiche schlierige Fließgefüge auf (Abb. 27). Die Schlieren erscheinen als schmale und breite Bänder; zum Teil durchziehen sie gleichmäßig die Matrix in wellenähnlichen Strukturen oder sie beschreiben turbulente Muster. Sie halten die Fließbewegung einer zähen Schmelze fest.

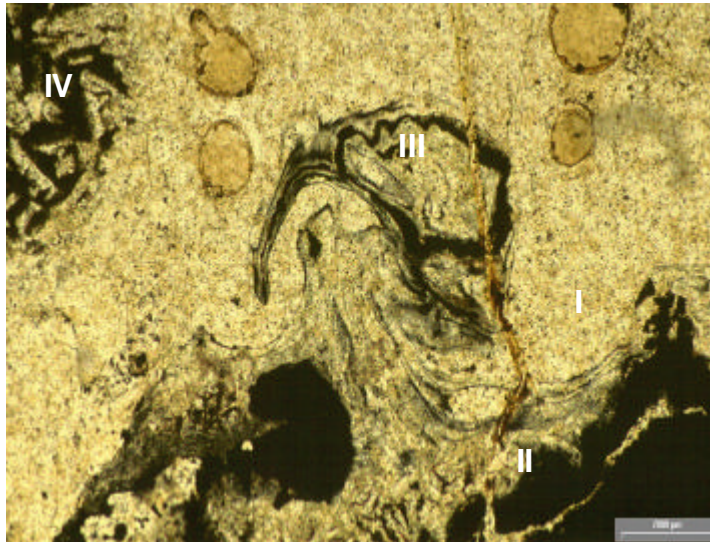


Abb. 27: Schlieriges Glasgefüge in feinkörniger Matrix; I: Glasige Matrix mit Entgasungsbläschen; II: Angeschmolzenes Metallfragment; III: Fließtextur; IV: Glasiges Schmelzprodukt mit Melilithen als Neukristallite. Schlacken der MVA Ingolstadt, Dünnschliff.

Abhängig von den Mikroinhomogenitäten (u. a. Größe, Verteilung, Chemismus), aber auch von Chromophoren (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Mn, Cr, Cu, Pb) in der glasigen Matrix selbst erscheint die Matrix grau, braun, grün, rot, in manchen Bereichen ist sie aber auch farblos. Die dunkelgrüne Färbung der glasigen Matrix ist vermutlich auf Fe^{2+} , Fe^{3+} und Cr^{3+} zurückzuführen [211]. Mit abnehmenden Fe- und Cr-Gehalten erscheinen die Gläser heller. Die rötliche Färbung ist hingegen auf erhöhte Cu-Konzentration zurückzuführen. Die dunkle Färbung der Gläser nimmt mit zunehmender Anzahl an Kristalliten und Tröpfchen in der Glasmatrix zu. Die meist kompliziert aufgebauten Fließstrukturen bilden sich in Folge turbulenter Strömungen in der Schlackenschmelze während dem Austrag und im Kontakt mit Wasser im Naßentschlacker. Durch die kalten Außentemperaturen entstehen Konvektionsströmungen von innen nach außen [36]. Die Schlieren selbst sind auf Mikroinhomogenitäten (u. a. Kristallite, Tröpfchen, Fragmente) und auf Chromophoren in der erstarrten Schmelze zurückzuführen. Durch die Strömungsphänomene ergibt sich eine Vielzahl von Abkühlungsbedingungen und damit auch unterschiedliche Struktureffekte.

Die Schlieren lassen sich in folgende vier Typen einteilen:

- Schlierenbereiche unterschiedlicher Zusammensetzung mit Inhomogenitäten eines Phasentyps (z. B. Magnetit),
- Schlierenbereiche unterschiedlicher Zusammensetzung mit Inhomogenitäten verschiedener Phasen (z. B. Magnetit, Pyroxen),
- Schlierenbereiche gleicher Zusammensetzung mit Inhomogenitäten eines Phasentyps (z. B. Magnetit),
- Schlierenbereiche gleicher Zusammensetzung mit Inhomogenitäten verschiedener Phasen (z. B. Magnetit, Pyroxen).

Diese Schlierentypen sind in gleichen Anteilen in den Schlacken anzutreffen.

Abb. 28 zeigt die Rückstreuелеktronenaufnahme eines schlierigen Glases mit kreisrunden Entgasungsbläschen. Dunkelgraue Schlieren bilden ein turbulent erstarrtes Strömungsmuster in einer heller erscheinenden Glasmatrix. Die Elementverteilungsbilder dieser Schlieren zeigen eine Anreicherung von Fe in den helleren Bereichen. Die Bewegungsmuster der Schlieren werden durch feine Magnetitketten bzw. -bänder Fe_3O_4 (weiß) in den hellen Schlieren optisch verstärkt. Markant zeichnet sich im linken unteren Teil der Aufnahme ein feines Band aus Magnetitkristallen Fe_3O_4 (weiß) ab.

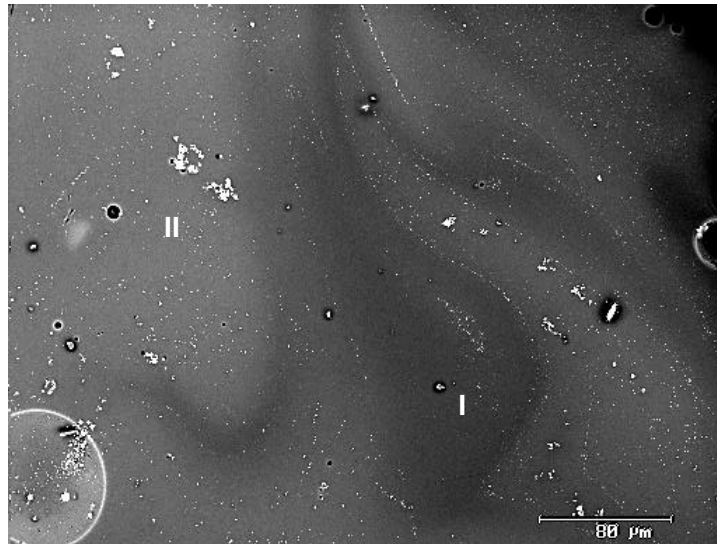


Abb. 28: Mikroinhomogenitäten in Schlackegläser; I: Dunkelgraue Schlieren in glasiger Silikat-schmelze; II: Magnetitkristalle (weiß); REM/BSE.

In Abb. 29 sind die Glaszusammensetzungen der MVA-Schlacken Ingolstadt im Vergleich zu anderen Schlackegläsern aus der Literatur und zu Industriegläser im ternären Dreistoffsystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dargestellt. Die Zusammensetzung der Schlackegläser zeichnen sich durch niedrige SiO_2 – Gehalte (28 - 56 Gew.-%) und hohe CaO -Gehalte (7 – 27 Gew.-%) aus (Anhang 3).

In den Pulverdiffraktometeraufnahmen bewirkt die Glasphase eine meist buckelförmig verlaufende Untergrund-Intensität. Das Maximum des meist asymmetrisch verlaufenden Buckels liegt bei Streuwinkeln (2θ) von 25 – 30 °. Der Buckel wird auf die fehlende Fernordnung und auf eine spezifische Nahordnung der Atome (Kationen-Sauerstoff-Abstände) der in der Glasstruktur zurückgeführt [211]. Die Lage der Buckelmaxima stehen im direkten Zusammenhang mit dem Chemismus des Glases. Mit zunehmenden Gehalten an Netzwerkwandlern (u. a. Ca, Na, K) und abnehmenden Gehalten an Netzwerkbildnern (v. a. Si) in der Glasstruktur ist eine Verschiebung der Maxima zu höheren Streuwinkeln zu beobachten [36, 214, 215]. Der Volumenanteil der Glasphase in der frischen Schlacke beträgt ca. 40 Vol.-%.

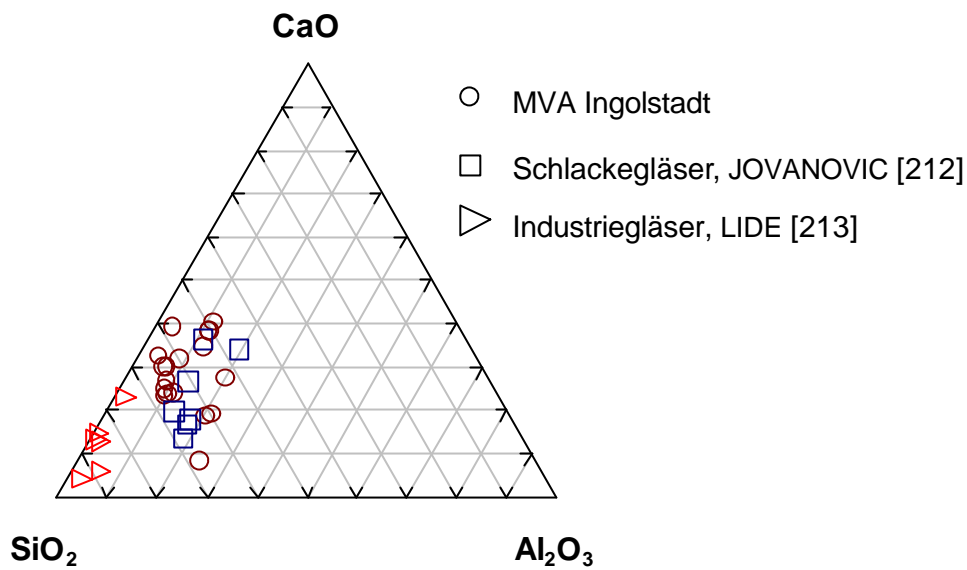


Abb. 29: Darstellung der Glaszusammensetzungen der MVA-Schlacken Ingolstadt im Vergleich zu anderen Schlackegläser aus der Literatur [212] und zu Industriegläsern [213] im ternären System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

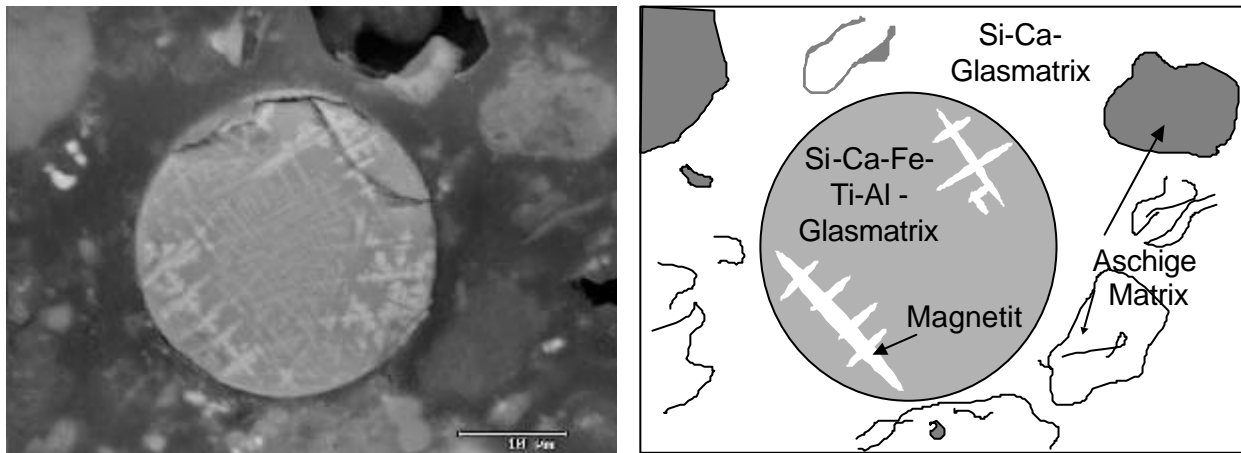


Abb. 30: Entmischungen von Schmelzphasen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Die Schmelzen des heterogenen Ausgangsmaterials sind chemisch sehr unterschiedlich und daher zum Teil nicht mischbar. Infolge unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen (SiO_2 , Metallgehalte) der Glasschmelzen kommt es in den abkühlenden Schlacken aufgrund thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten zu Entmischungen. Oft bilden sich Tröpfchensuspensionen in den erstarrenden Schmelzen aus. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 30. In einer Si-Ca-reichen Glasmatrix ist eine kreisrunde, glasig erstarrte Tröpfchensuspension ($< 25 \mu\text{m}$) zu erkennen. Der Tropfen setzt sich aus einer Si- und Ca-führenden Glasmatrix, angereichert an Fe, Al und Ti, zusammen, in der winzige Dendriten aus Magnetit Fe_3O_4 ($< 2 \mu\text{m}$) zu erkennen sind.

2.3.2 Kristalline Anteile

2.3.2.1 Fragmente

Die stoffspezifischen Fragmente (u. a. Altglas, Keramik, Metalle) und die kristallinen, klastischen Mineral- und Gesteinsfragmente (u. a. Quarz, Feldspat, Calcit, Dolomit, Zement) besitzen gewöhnlich kantige Umrisse. Abb. 31 zeigt eine Rückstreuenaufnahme einer aschig-glasigen Matrix, in der verschiedene Fragmente zu erkennen sind. Neben einem Quarzfragment (dunkelgrau) ist ein Altglasbruchstück zu sehen, das im unteren Bereich Entglasungserscheinungen (weiße Kristalle) zeigt. Zwischen diesen Fragmenten liegt eine Calciumphosphatreiche Phase (weißgrau), bei der es sich um ein Zahnfragment handelt. Daneben sind eine Reihe anderer Fragmente zu beobachten, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Der rechte Teil der Aufnahme wird von einem Ziegelfragment beherrscht, in dem selbst, zahlreiche Silikatfragmente (nm - μm) eingebettet sind.

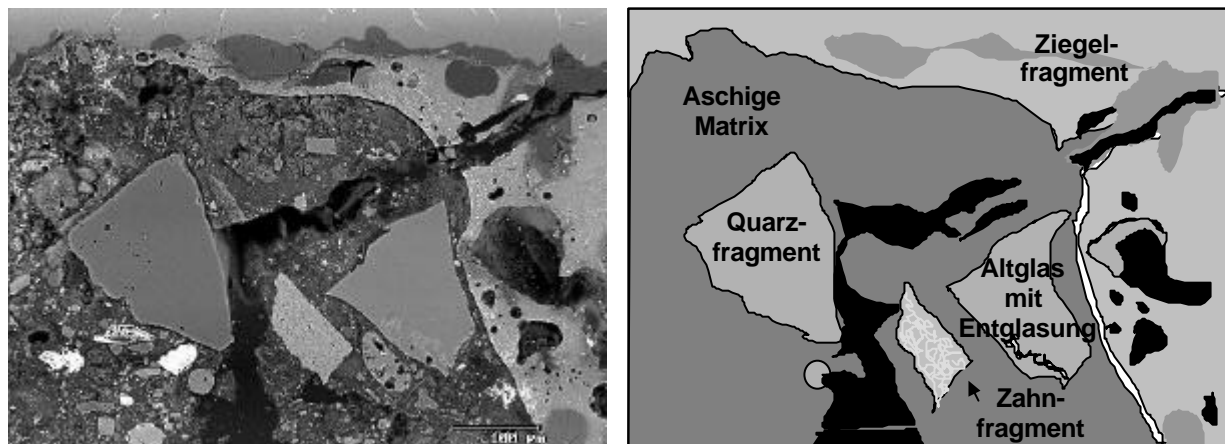


Abb. 31: Gesteins- und Mineralfragment in aschig-glasiger Matrix einer Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Die Fragmente (Relikte) grenzen sich in der Regel scharf von der umliegenden Matrix ab (Abb. 31). Nur in den Fällen, in denen die Fragmente (gewöhnlich Metallfragmente) während des Verbrennungsprozesses angeschmolzen wurden, und die erstarrende Schmelze das gelöste Material einbauen konnte, sind Elementaustauschvorgänge zwischen glasiger Matrix und Fragment zu beobachten. Die Elementaustauschvorgänge sind gewöhnlich als feine Säume (μm bis wenige mm) um die jeweilige Phase bzw. den Schlackepartikel zu erkennen.

2.3.2.2 Stoffspezifische Komponenten

Die stoffspezifischen Komponenten, wie Altglas und Keramik, überstehen relativ unbeschadet als sogenanntes „Durchläufermaterial“ den Verbrennungsprozeß. Die Metallfragmente sind zum Teil aufoxidiert, zeigen Risse, Spalten und Löcher. Manche Metallfragmente erscheinen teilweise angeschmolzen, kleinere Metallfragmente können vollständig aufgeschmolzen werden. Die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zeigen jedoch,

daß ca. 30 % der metallischen Komponente nach dem Verbrennungsprozeß noch immer als elementares Metall vorliegt.

Unter entsprechenden chemischen Bedingungen werden die gelösten Metallionen in der erstarrenden Glasschmelze und in den verschiedenen Neukristallisaten eingebaut. In den meisten Fällen sind die verschiedenen Schmelzen nicht mischbar, es kommt zu Entmischungen in der erstarrenden Schmelze. Die in den Schlacken beobachteten Entmischungsstrukturen sind sehr vielfältig. In der Rückstreuielektronenaufnahme Abb. 32 ist ein angeschmolzenes Cu-Fragment (weiß) zu erkennen.

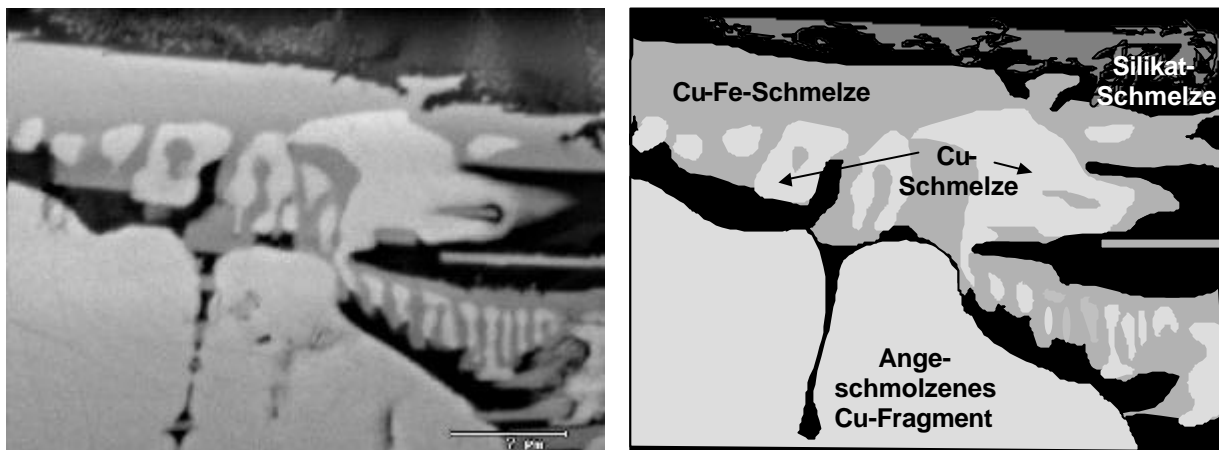


Abb. 32: Schmelzentmischungen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Im oberen Bereich grenzt eine im Bild dunkler erscheinende Silikatschmelze an. Eingebettet in der Glasphase ist eine dunkelgraue Schmelzphase zu erkennen, die sich zu 56 Gew.-% aus CuO und zu 37 Gew.-% aus FeO zusammensetzt, in Spuren wurden 3 Gew.-% Cr_2O_3 , 2,5 Gew.-% TiO_2 und 1 Gew.-% Al_2O_3 gemessen. Innerhalb dieser Cu-Fe-Schmelze sind Tröpfchen aus einer reinen Cu-Schmelze zu erkennen, die sich aufgrund von Entmischungsvorgängen gebildet haben. Cu liegt hauptsächlich metallisch (Cu^0) und als Bestandteil in metallischen Legierungen (z. B. Fe-Si-Cu) vor. Daneben beobachtet man das Auftreten von Oxiden (CuO , Cu_2O), ähnlich wie es AUGSBURG *et al.* [47] beschreibt.

Ein weiteres Beispiel für Schmelzentmischungen zeigt Abb. 33. In der Mitte der Rasterelektronenaufnahme ist ein Fragment einer Cu-Fe-Ti-Cr-Legierung zu erkennen (63 Gew.-% CuO, 34 Gew.-% FeO, 2 Gew.-% TiO_2 , 1 Gew.-% Cr_2O_3). Das Fragment wurde während des Verbrennungsprozesses oberflächlich angeschmolzen, wobei die dabei gebildete Schmelze unter Ausbildung individueller Körner erstarrt ist (Schmelzentmischung). Die erstarrte Schmelze grenzt im linken Bereich der Aufnahme an eine dunkelgraue erscheinende Si-Ca-Na-führende Glasmatrix an, die an Cu, Zn, Fe und Ti angereichert ist (Cl3_7, Anhang 3).

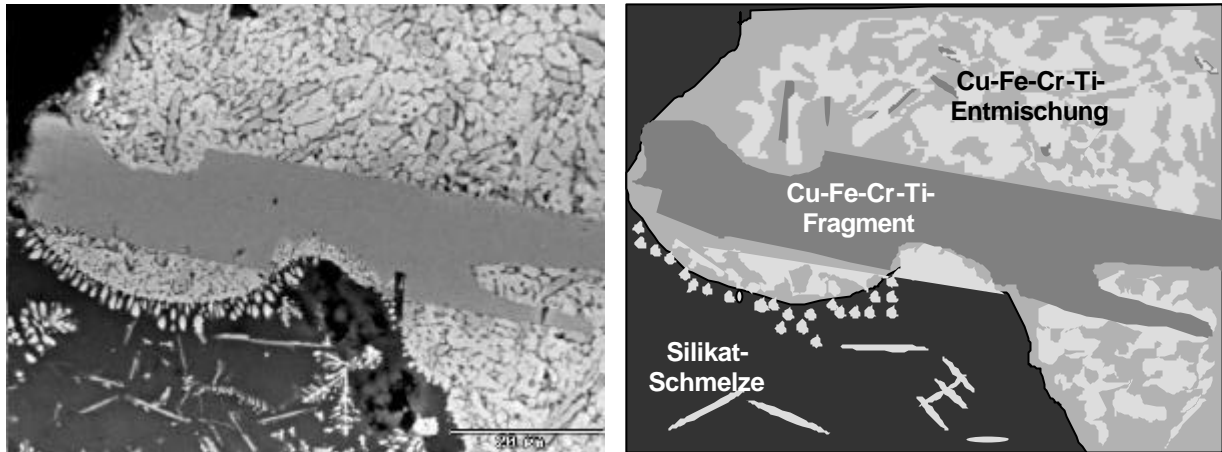


Abb. 33: Angeschmolzenes Legierungsfragment (Cu-Fe-Ti-Cr) in entmischter Cu-Fe-Ti-Cr-Schmelze, im linken Bereich angrenzend Silikatschmelze mit Cu-Fe-Ti-Cr-Dendriten, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

In manchen Bereichen reichten die Verbrennungsbedingungen nur für eine oberflächliche Anschmelzung der Metallfragmente aus. Abb. 34 zeigt ein oxidiertes und oberflächlich angeschmolzenes Cu-Fragment (weiß) im Kontakt mit einer glasig erstarrten Silikatschmelze (dunkelgrau). Am Kontakt beider Phasen (Glas/Metall) sind lange unregelmäßige, prismatische Kristalle ($< 40 \mu\text{m}$) zu erkennen. Vermutlich konnte sich ein Teil der Schmelzen mischen und wurde anschließend im Kontakt mit dem kalten Wasser zu Quenchphasen abgeschreckt. Sie setzen sich im wesentlichen aus Cu und Fe zusammen, an Spuren sind Si, Ca und Ti zu beobachten.

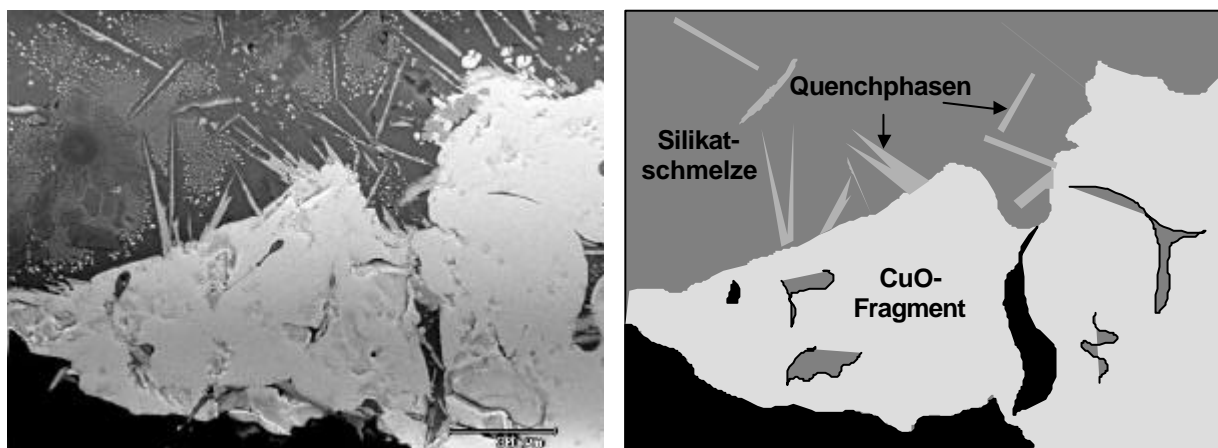


Abb. 34: Angeschmolzenes Cu-Fragment in glasiger Matrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Abb. 35 zeigt ein angeschmolzenes und oxidiertes Fe-Fragment. Das Metallfragment wird umsäumt von einem Band idiomorpher Magnetitkörner (weiß). Die angrenzende Matrix setzt sich aus einer Mischung aus verschiedenen Silikatphasen (Pyroxen, Melilith, Monticellit) zusammen. Vermutlich hat eine heiße Glasschmelze im Kontakt mit dem Metallfragment zu einer oberflächlichen Aufschmelzung des Partikels geführt. Beide Schmelzen konnten sich

zum Teil mischen. Abhängig von der lokalen Zusammensetzung haben sich anschließend die verschiedenen Silikate und Oxide aus der sich langsam abkühlenden, gemischten Schmelze gebildet. Der Rest der Metallschmelze erstarrte unter diesen oxidierenden Bedingungen zu reinem Magnetit Fe_3O_4 . Bei der dunkelgrau zu erkennenden Phase handelt es sich um Melilith.

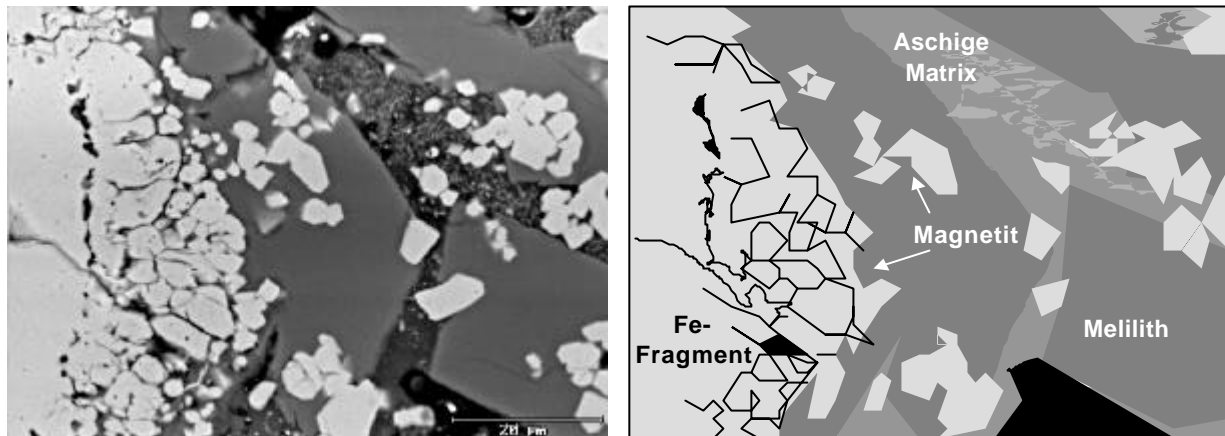


Abb. 35: Angeschmolzenes Fe-Fragment mit Magnetitsaum Fe_3O_4 (weiße Kristalle) und einzelnen größeren Melilithkristallen (dunkelgrau) in aschiger Matrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

2.3.2.3 Klastische Mineral- und Gesteinsfragmente

Auch die klastischen Mineral- und Gesteinsfragmente überstehen relativ unbeschadet den Verbrennungsprozeß. Die Mineralfragmente weisen gewöhnlich xenomorphe Formen auf, sind also Primär- oder Durchläufermaterial. Die Quarzfragmente erscheinen im Durchlichtmikroskop stets farblos. In orthoskopischer Betrachtung zeigen die Quarzkristalle oft eine undulöse Auslöschung. Quarz reagiert auf Druckbeanspruchung sehr empfindlich. Das Kristallgitter wird dabei zu einem feinen oder submikroskopischen Mosaik deformiert, das ein Wandern der Auslöschungsschiefe im Kristall verursacht. Die undulöse Auslöschung ist daher ein Indiz auf Subkornbildung. Die Körner weisen in manchen Bereichen parallel orientierte Spaltrisse auf, die durch thermische Beanspruchung (Aufheizung - Abkühlung) während des Verbrennungsprozesses verursacht wurde.

Carbonat- und Zementfragmente sind überwiegend mit einer Korngröße $>500 \mu\text{m}$ als primäres Material (Reliktmaterial) zu identifizieren. Sie sind vermutlich während des Verbrennungsprozesses zu CaO und CO_2 thermisch dissoziiert worden. Das dabei anfallende Gas führt zu Blasenbildungen in der erstarrenden Schmelze und zu der oft stark porös erscheinenden Schlackenstruktur.

2.3.3 Neukristallisate

2.3.3.1 Kristallwachstum in MVA-Schlacken

Neben den beschriebenen Fragmenten werden verschiedene Neukristallisate in den Schlacken beobachtet. Sie bilden sich einerseits infolge thermischer Dissoziation von Zement, Keramik- und Carbonatfragmenten. Dabei fallen neben Kalk (CaO) auch Sulfatphasen, wie Anhydrit (CaSO₄), an [216]. Der Hauptanteil der Neubildungen entsteht während des Verbrennungsprozesses und anschließendem Quenchvorgangs. Die Neubildungen haben silikatische, oxidische und sulfidische Zusammensetzung. Die Silikatgruppe wird hauptsächlich von Pyroxen, Melilith und Monticellit, untergeordnet Olivin und Feldspat gebildet. Die oxidische Gruppe umfaßt überwiegend Mischkristalle der Spinellgruppe; als sulfidische Phase ist u. a. das Auftreten von Pentlandit zu erwähnen. Die während des Verbrennungsprozesses und anschließendem Quenchvorgangs (Naßentschlacker) neugebildeten Kristallisate besitzen abhängig von ihren speziellen Bildungsbedingungen flächiges, skelettäres oder dendritisches Wachstum. Sie können aber auch feine nadelige Kristalle mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern bilden, sogenannte Whisker.

Die Wachstumsformen in Abhängigkeit der Bildungsbedingungen sind in Abb. 36 schematisch dargestellt.

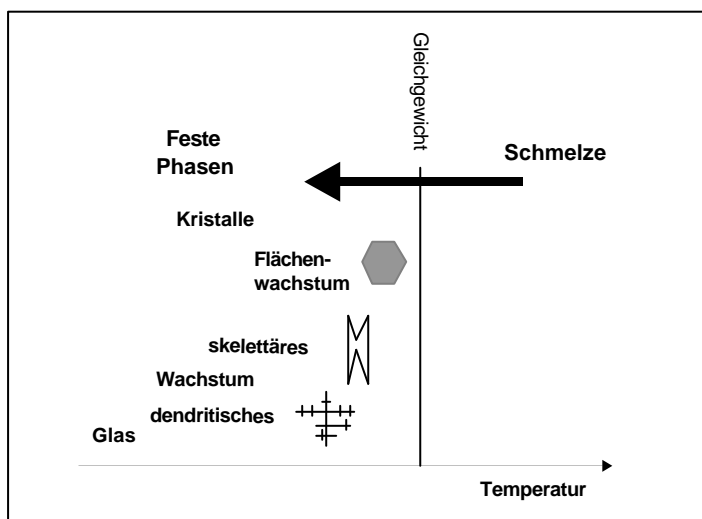


Abb. 36: Kristallwachstum in Abhängigkeit der Sättigungsbedingungen in Schmelzen.

Kristallisieren die Kristalle nahe des Gleichgewichtes, so beobachtet man ein flächiges Wachstum der Phasen. Sie erscheinen idiomorph. Mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze werden nur noch an energetisch günstigen Anbaupositionen - wie Ecken und Kanten des Kristalls - Atome angelagert. Es bilden sich skelettäre Strukturen aus, bei denen die Flächen unter Bevorzugung des Kanten- und Eckenwachstums unvollständig ausgebildet werden. Bei sehr großen Unterkühlungen bilden sich nur noch Äste aus, die von den Ecken des Kristalls ausgehen, man spricht hier von Dendriten [178]. Whisker bilden sich, wenn die

Materialanlagerung entlang einzelner Schraubenversetzungen geschieht. Auch hier sind rasche Abkühlung oder Übersättigung Voraussetzung. Bei starker Unterschreitung des Gleichgewichtes wird die Schmelze zu Glas abgeschreckt. Die Wachstumsformen, die bei Abkühlung auftreten, werden als Quenchphasen bezeichnet.

Die Neukristallite (thermische Dissoziation, Bildung aus der Schmelze) der frischen Schlacken bestehen überwiegend aus Silikaten, Oxiden, Sulfaten und Sulfiden. Die in den Schlacken identifizierten Phasen sind in Tab. 13 systematisch mit den betreffenden Phasengruppen zusammengefaßt. Salze, Carbonate und Hydroxide entstehen als Reaktionen der Schlacke mit dem Eluat bzw. mit der Luft und werden daher als Alterationsphasen behandelt (siehe Kap. IV 3.3).

Die größeren Kristalle (1 μm bis $> 100 \mu\text{m}$) treten oft isoliert oder in kleinen Gruppen auf. Sie sind gewöhnlich ohne spezielle Orientierung. Hingegen findet man Kristalle mit geringerer Korngröße ($< 1 \mu\text{m}$) in großer Anzahl pro Fläche. Sie bilden oft zusammen mit der Glasphase die Matrix zwischen den größeren Kristallen. Auch diese Mikrolithe besitzen gewöhnlich keine spezielle Orientierung.

Im folgenden werden die verschiedenen Minerale und Mineralgruppen frischer Schlacken einzeln beschrieben und diskutiert:

2.3.3.2 Pyroxene

Die in den Schlacken am häufigsten vertretene silikatische Phase sind die Pyroxene (Kettensilikat). Die Pyroxenkristalle treten gewöhnlich als große idiomorphe kurzprismatische Einsprenglinge in der Glasmatrix auf (Abb. 37). In der oberen Aufnahme (Abb. 37, oben) sind neben den hellgrau zu erkennenden Pyroxenen dicktafelige bis kurzsäulige Melilithkristalle zu erkennen, die unregelmäßig in die Glasmatrix eingebettet sind (siehe Kap. IV 2.3.3). Die Rasterelektronenaufnahme in Abb. 37, unten, zeigt verschiedene Schnittlagen der Pyroxenmischkristalle. Bei den einzelnen weißen Körnern ($< 10 \mu\text{m}$) handelt es sich um Magnetitkristalle (siehe Kap. IV 2.3.3). Gewöhnlich zeigen die Pyroxene keine spezielle Orientierung in der glasigen Matrix. In manchen Bereichen besitzen die Pyroxenkristalle auch skelettäres Wachstum, wie es im SE-Bild in Abb. 37, unten rechts, zu erkennen ist.

In Anhang 4 sind die mittels REM/EDX ermittelten Zusammensetzungen einiger Pyroxenkristalle tabellarisch zusammengefaßt. Um die untersuchten Pyroxene in der komplexen Pyroxengruppe einzuordnen, wurden die Zusammensetzungen gemäß dem Vorgehen von MORIMOTO [217] im ternären Stoffsystem CaO-MgO-FeO dargestellt (Abb. 36). Sie zeichnen sich durch hohe FeO- und geringe MgO-Konzentrationen aus, an Spuren enthalten sie Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 und Cr_2O_3 . Die in den Schlacken beobachteten Pyroxene sind im wesentlichen Mischkristalle der Augit-Diopsid-Hedenbergit-Mischreihe. Die Identifizierung der Pyroxene konnte mittels der Röntgendiffraktometrie bestätigt werden.

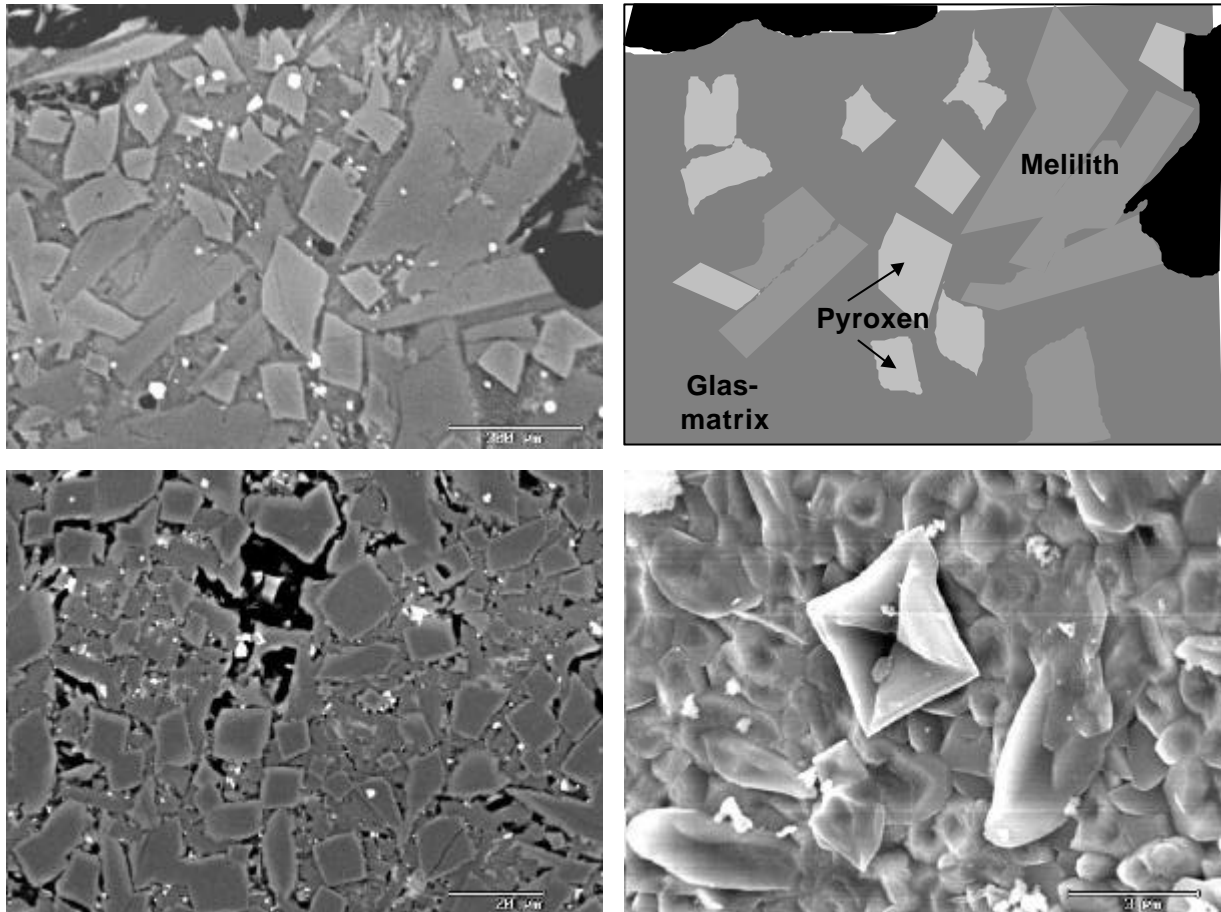


Abb. 37: Oben: Prismatische Pyroxenkristalle (hellgrau) in glasiger Matrix, dazwischen große dicktafelige Melilithkristalle (dunkelgrau); REM/BSE. Unten links: Verschiedene Schnittlagen von Pyroxenen in glasiger Matrix; REM/BSE. Unten rechts: Skelettäre Pyroxenkristalle, Schlacken der MVA Ingolstadt, REM/SE.

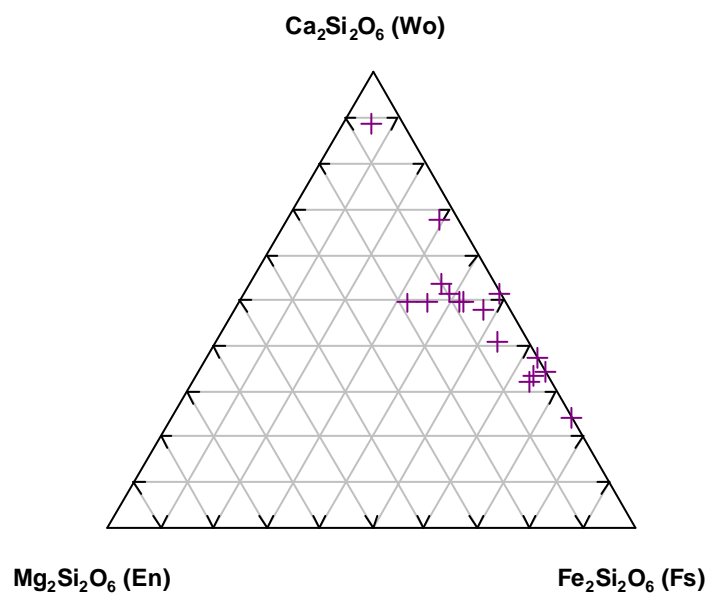
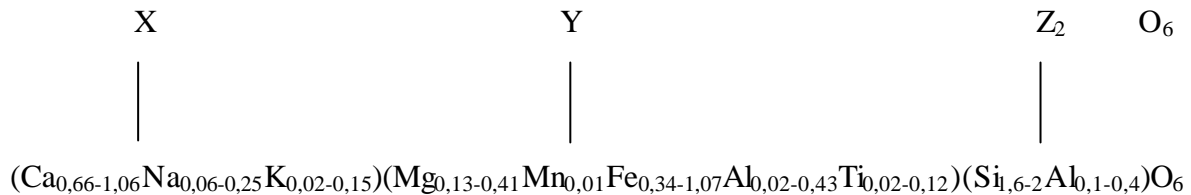


Abb. 38: Darstellung der Pyroxenzusammensetzungen der MVA-Schlacken Ingolstadt im ternären System CaO-MgO-FeO (En = Enstatit, Fs = Ferrosilit, Wo = Wollastonit).

Die Pyroxenstrukturformel kann ideal mit XYZ_2O_6 beschrieben werden, wobei X und Y von Kationen besetzt werden und oktaedrisch koordiniert vorliegen, Z hingegen tetraedrisch koordiniert ist [166]. Stöchiometrisch (bezogen auf 6O) läßt sich die Durchschnittszusammensetzung der Pyroxene wie folgt beschreiben:



Untergeordnet sind auch Pyroxene mit Pigeonitkomponente anzutreffen. Als Schwermetall wurde Cr beobachtet, die Gehalte betragen bis zu 0,75 Gew.-%. Ähnlich den Cr-führenden Na-Pyroxenen (Aegirin, Kosmochlor) befindet sich Cr vermutlich auch in den Pyroxenen der Ingolstädter Schlacken auf der Y-Position und ist oktaedrisch koordiniert [166]. Mit zunehmenden Cr-Gehalten erscheinen die Pyroxene im Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren grün bis gelb.

2.3.3.3 Monticellit

Eine weitere häufig in den Schlacken der MVA Ingolstadt vertretene Silikatphase ist der orthorhombische Monticellit $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{SiO}_4]$ (silikatische Inselstrukturen). Monticellit bildet sich nur aus SiO_2 -armen silikatischen Schmelzen in Vergesellschaftung mit Melilithen [206]. Selten sind die Monticellitkristalle in ihrer flächigen Ausbildung anzutreffen. Gewöhnlich wachsen sie dendritisch oder skelettär. Die filigranen Dendriten ($< 2 \mu\text{m}$) gestalten oft bizarre Strukturen. Abb. 39 und Abb. 40 zeigen Dendriten aus Magnetit (weiß), eingebettet in einer feinstrukturierten Matrix aus Monticellit (grau).

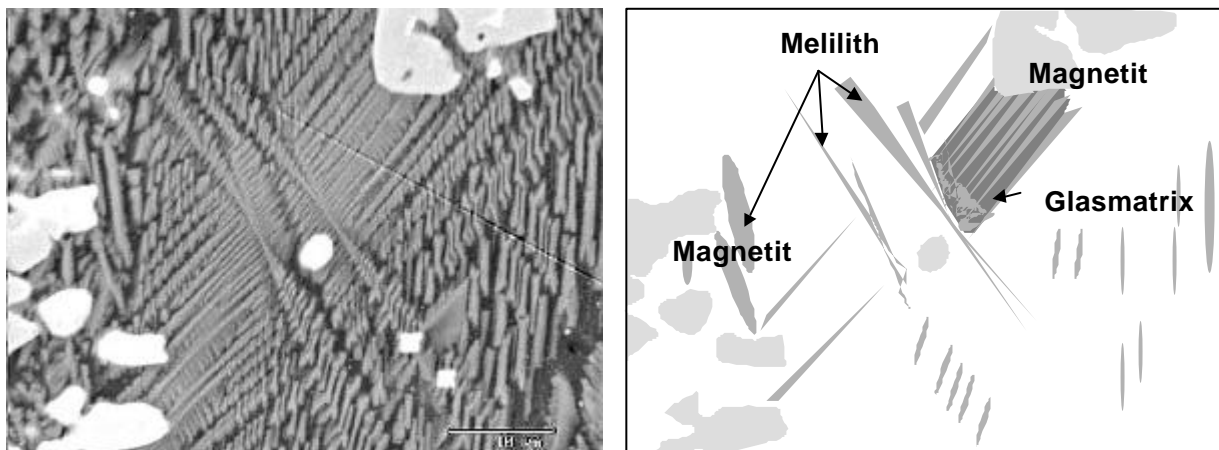


Abb. 39: Magnetit (weiß) und Monticellit (mittelgrau) in dunkelgrau erscheinender Glasmatrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Die Zwickel sind mit einer schwärzlich bis dunkelgrau erscheinenden Glasmatrix gefüllt. Die Form der Dendriten (Mulden und Ausbuchtungen) weist auf eine Reaktion der Spinelle mit der erstarrenden Schmelze hin.

Abb. 41 zeigt diesen Prozeß schematisch. In den zu erkennenden Einbuchtungen wurde Material heraus- bzw. angelöst und an energetisch günstigen Position wieder angelagert oder reagierte teils mit der Schmelze. Die anfangs kantigen Konturen werden allmählich abgerundet.

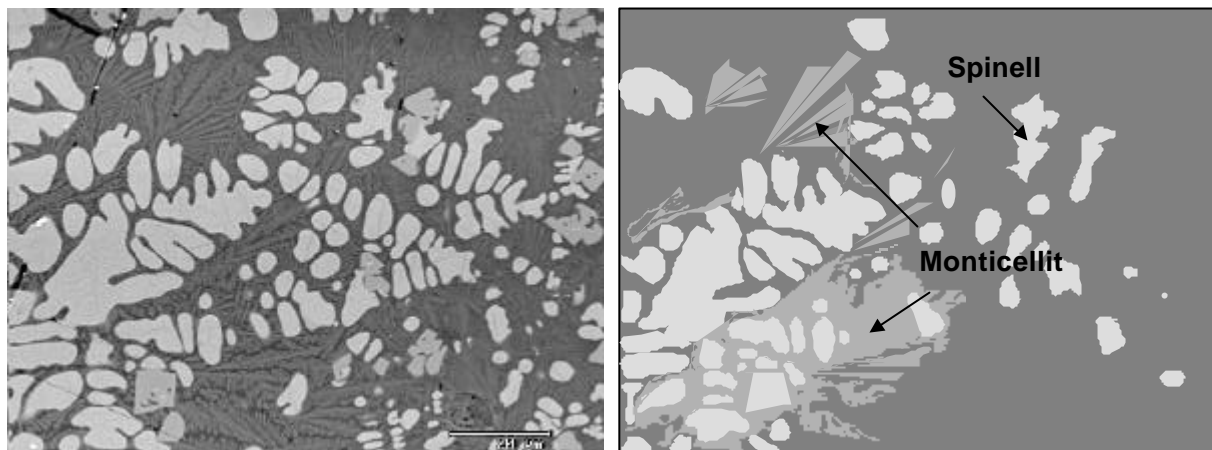


Abb. 40: Magnetitdendriten (hellgrau) in feinkörniger Monticellitmatrix (mittelgrau), Zwickel gefüllt mit glasiger Matrix (schwarz), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

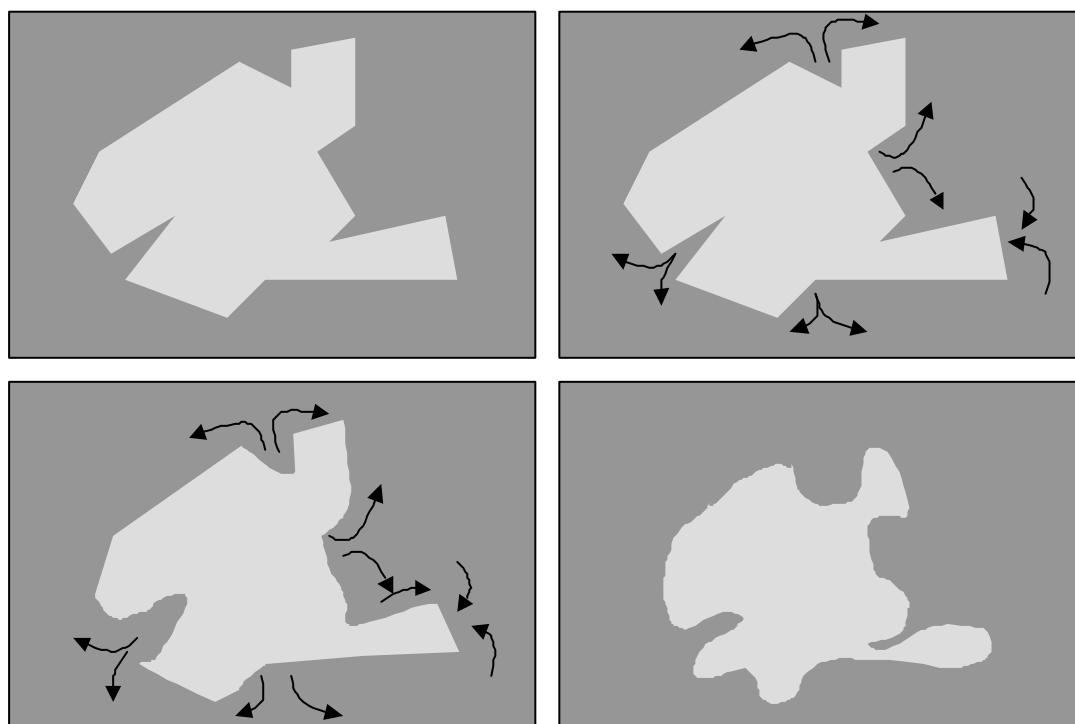


Abb. 41: Reaktion eines flächig ausgebildeten Magnetitaggregates mit der Schmelze.

Zusammen mit den Aschepartikeln und den glasigen Phasen bilden die Monticellite oft die Matrix, in die die größeren Fragmente und Kristalle eingebettet sind. Abb. 42 zeigt ein typisches Gefüge einer Schlacke der MVA Ingolstadt.

Die Matrix wird auch hier aus Monticellitendriten (mittelgrau, $< 2 \mu\text{m}$) gebildet, in deren Zwickel allerdings noch eine Glasphase (schwarz, $< 2 \mu\text{m}$) zu erkennen ist. Eingebettet in die Matrix liegen idiomorphe Spinelle ($< 10 \mu\text{m}$), die teilweise skelettäres und dendritisches Wachstum zeigen. Zusätzlich sind idiomorphe Pyroxene (dunkelgrau, $< 5 \mu\text{m}$) zu sehen, die ähnlich einer Korona die Spinellkristalle umsäumen.

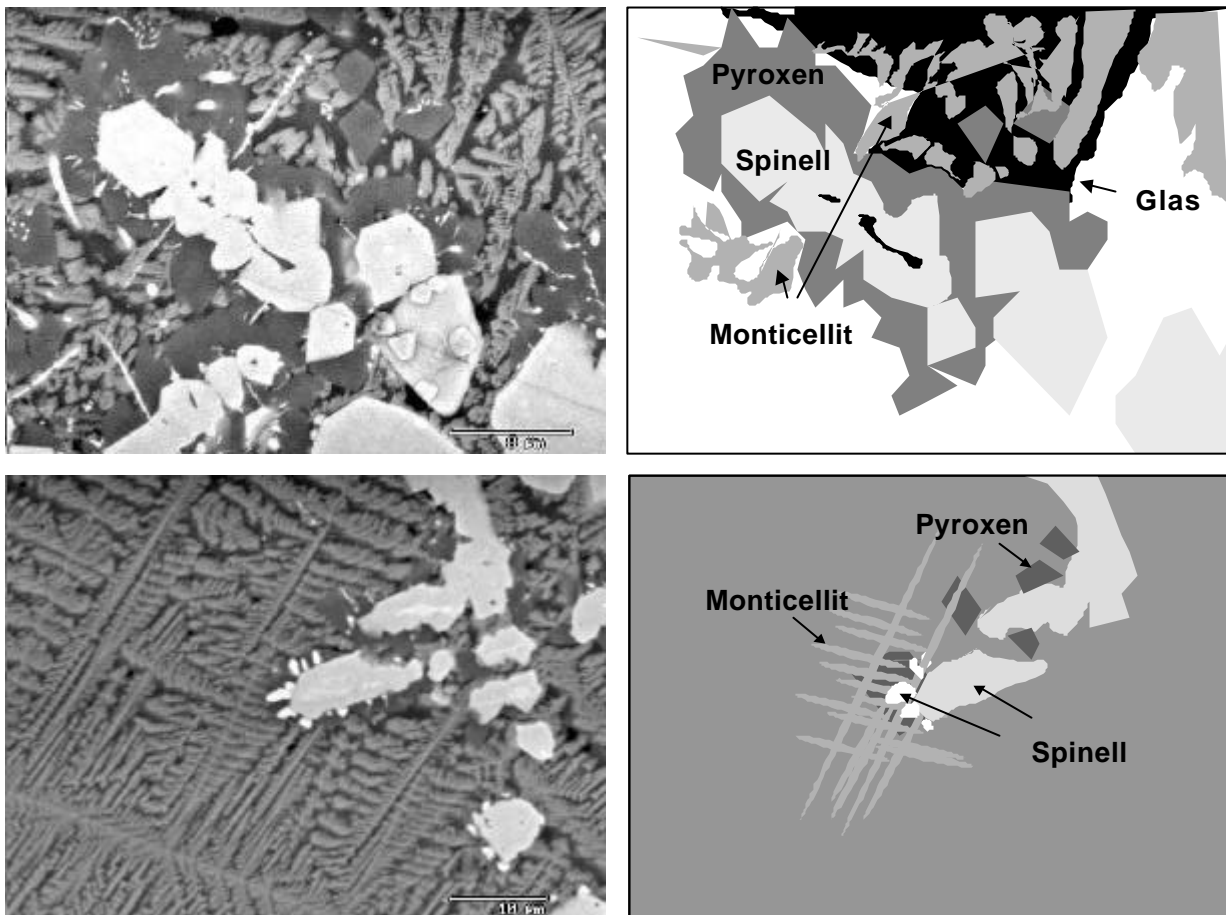
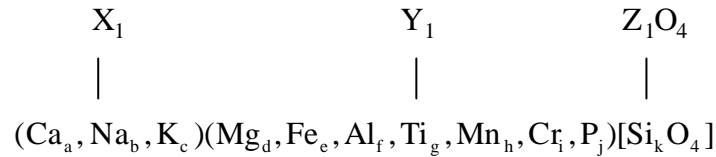


Abb. 42: Flächig ausgebildete Spinellkristalle (weiß bis hellgrau) eingebettet in glasiger Matrix (schwarz) mit dendritischen Monticellitkristallen (mittelgrau) und flächig ausgebildeten Pyroxenkristallen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Monticellitkristalle ist in Anhang 5a aufgestellt. Der Chemismus wird im wesentlichen von CaO , FeO und SiO_2 bestimmt, gefolgt von MgO und Al_2O_3 . In Spurengehalten ist auch Na_2O und TiO_2 zu finden, selten MnO und P_2O_5 . Es handelt sich hier nicht um reine Monticellite, sondern um Kristalle der (Monticellit)-Kirschsteinit-Fayalit-Mischreihe. Kirschsteinit (CaFeSiO_4) ist eine synthetische Fe-reiche Varietät des Monticellits; natürliche Vorkommen sind unbekannt [166]. In der Natur, wie auch in Verhüttungsschlacken, begegnet man Fayaliten (Fe_2SiO_4) mit Monticellit-(Kirschsteinit) als Komponente von bis zu 20 % [218]. Ungewöhnlich sind die hohen Al_2O_3 -Gehalte

(bis zu < 4 Gew.-%, Anhang 5a) in den Kirschsteinit-Fayalit-Mischkristallen; natürliche Monticellite enthalten nur in geringen Spuren Al_2O_3 < 1 Gew.-% [166]. Die Stöchiometrie der Monticellite, bezogen auf 4 O-Atome, lautet wie folgt:



wobei X und Y oktaedrisch koordiniert vorliegen; die tetraedrischen Lücken Z, die nur zu $\frac{1}{8}$ besetzt sind, werden von Si belegt.

Für die Koeffizienten (Anhang 5b) von Monticelliten mit idealer Struktur gilt folgende Beziehung:

$$a + b + c = 1$$

$$d + e + f + g + h + i + j = 1$$

$$k = 1$$

Für die Verteilung der berechneten Koeffizienten für die Monticellite der Ingolstädter Schlacken konnte Folgendes beobachtet werden:

Koeffizient	Element	Häufigstes Verteilung	Extreme
a	Ca	0,1 - 0,63	0,89
b	Na	< 0,14	0,33
c	K	< 0,04	
d	Mg	< 0,25	0,41
e	Fe^{2+}	1,14 - 1,83	0,66
f	Al	< 0,18	
g	Ti	< 0,006	
h	Mn	< 0,03	
i	P	< 0,02	
j	Si	0,95 - 1	

In manchen Bereichen zeigen die Monticellitmischkristalle Zonierungen, wie es in Abb. 43 zu sehen ist. Der Monticellitkristalle zeichnen sich durch einen hellen Kernbereich aus, die Säume erscheinen dunkler. Feine, dunkle Lamellen durchziehen unregelmäßig den Kristall und keilen zum Rand hin aus. Die REM/EDX-Untersuchungen zeigen, daß es sich hier um Fe-

Mg-Mischkristalle handelt, deren dunkler erscheinende Entmischungskörper sich durch niedrigere Fe- und höhere Mg-Gehalte von den helleren Zonen unterscheiden (Anhang 5a).

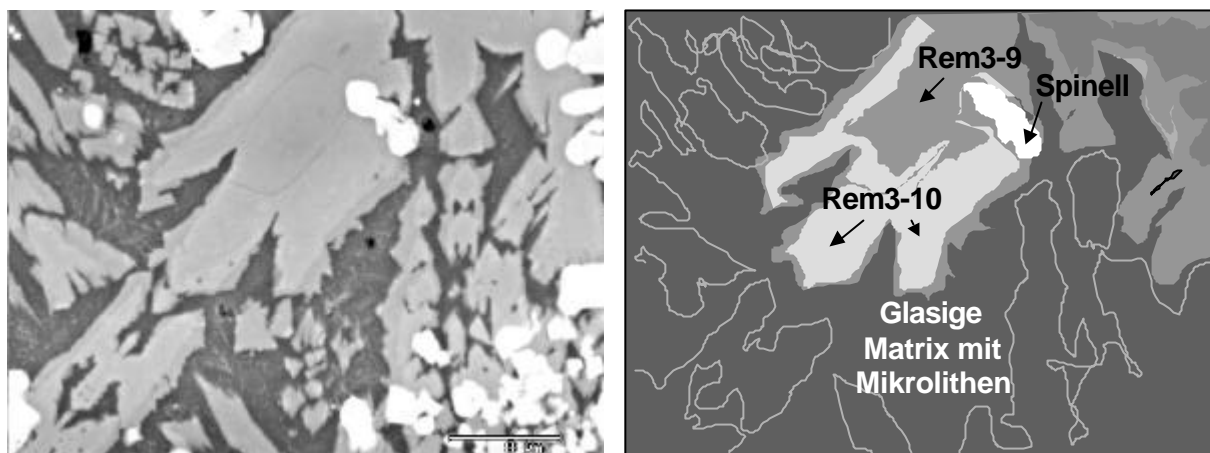


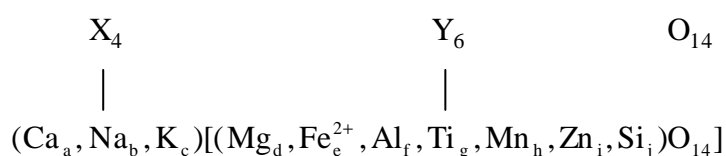
Abb. 43: Zonierte Kirschsteinit-Fayalit-Mischkristalle in glasiger Matrix (heller Kern: Rem3_10, dunkle Zonen: Rem3_9, Anhang 5a), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

2.3.3.4 Melilith

Als weitere silikatische Phase treten Glieder der Melilithmischreihe $(\text{Ca,Na})_4[(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Al, Si})_6\text{O}_{14}]$ (Sorosilikat) auf, mit den Endgliedern Gehlenit $\text{Ca}_4[\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{14}]$ und Akermanit $\text{Ca}_4[\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]$. Sie bilden sich gewöhnlich aus Magmen unter der Einwirkung eines starken Kieselsäure-„Defizits“ und treten meist zusammen mit Pyroxenen und Monticellit auf [206]. Die tetragonalen Kristalle treten in der Regel als größere, prismatische Kristalle (20 – 50 μm) auf (Abb. 37, oben). In Dünnschliffen erscheinen sie gewöhnlich als dicktafelige bis kurzsäulige Kristalle. Die untersuchten Melilithkristalle zeigen keine Zonierungen.

In Anhang 6a sind die mit dem REM/EDX ermittelten Zusammensetzungen einiger Melilithkristalle tabellarisch zusammengestellt. Sie setzen sich hauptsächlich aus SiO_2 , CaO , FeO und Al_2O_3 zusammen. Die Neben- und Spurenbestandteile bilden MgO , K_2O , TiO_2 , MnO und ZnO .

Werden die Massengehalte auf die für die Melilith übliche Strukturformel mit 14 O-Atomen umgerechnet, so ergibt sich folgende Formel:



wobei die Positionen X und Y jeweils tetraedrisch koordiniert vorliegen. Für die Melilith-Koeffizienten a – j von Melilithen mit idealer Struktur gelten folgende Beziehungen:

$$a + b + c = 4$$

$$d + e + f + g + h + i + j = 6$$

Für die Melilith der Ingolstädter Schlacken ergibt sich für die berechneten Koeffizienten a bis j folgende Verteilung:

Koeffizient	Element	Häufigstes Verteilung	Extreme
a	Ca	3,1-3,91	
b	Na	< 0,66	
c	K	< 0,13	
d	Mg	0,25 - 0,68	
e	Fe ²⁺	0,48 - 0,74	1,33
f	Al	0,47 - 0,9	2,45
g	Ti	< 0,08	
h	Mn	0	0,07
i	Zn	0	0,07 - 0,08
j	Si	3,94 - 3,98	2,93; 4,10

In einigen untersuchten Melilithen konnten bis zu 1 Gew.-% ZnO beobachtet werden. Als Zn-führende Varietät ist der Hardystonit (Ca₄Zn₂Si₄O₁₄) bekannt.

2.3.3.5 Spinelle

Die oxidischen Hauptphasen umfaßt die Spinellgruppe. Der Begriff Spinellgruppe bezeichnet alle Minerale, die die Spinellstruktur besitzen, einschließlich des eigentlichen Minerals Spinell mit der Formel MgAl₂O₄. Die Kristalle sind aufgrund ihrer kubischen Kristallform (Oktaeder) leicht zu erkennen (Abb. 44).

Je nach Bildungsbedingungen (Kristallwachstum, Kap. IV 2.3.3.1) besitzen die Kristalle Flächenwachstum (Abb. 45, links oben: hellgraue Kristalle) oder erscheinen skelettär (Abb. 43, links oben und unten: weiß-graue Kristalle). Oft weisen sie aber auch dendritisches Wachstum (Abb. 45, rechts unten: hellgraue Kristalle) auf.

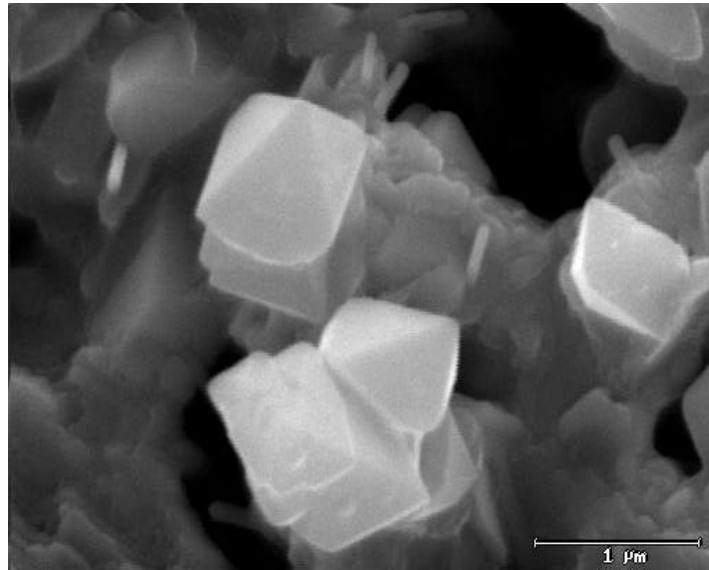


Abb. 44: Aggregate aus kubischen Spinellkristalle in einem Blasenraum, Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/SE.

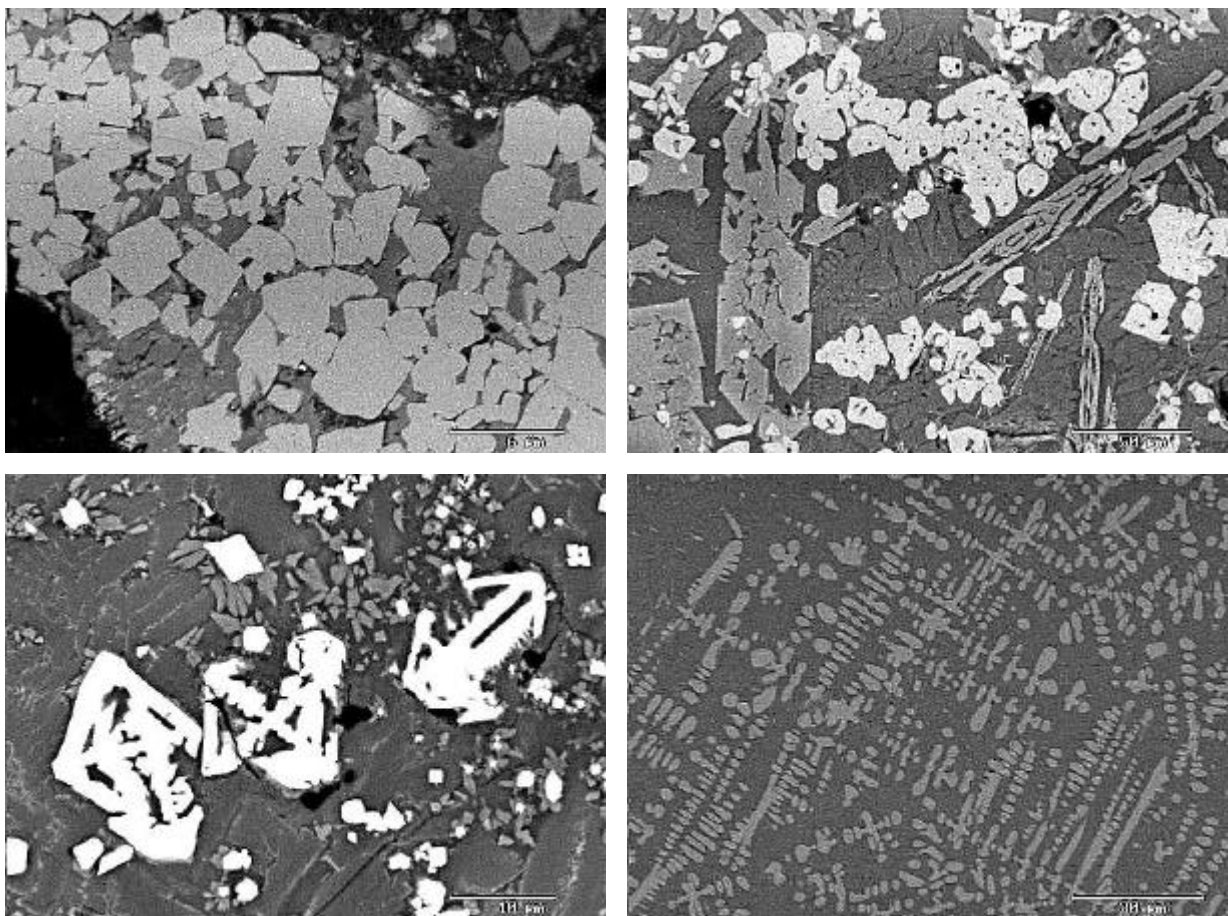
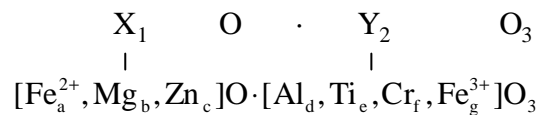


Abb. 45: Spinelle in glasiger Matrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Sie liegen gewöhnlich unregelmäßig, in größeren Aggregaten gruppiert vor. Die durchschnittliche Korngröße beträgt dabei $< 50 \mu\text{m}$. Selten werden sie als isolierte Kristalle (bis zu $100 \mu\text{m}$) beobachtet.

Die mit dem REM/EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Spinellphasen sind in Anhang 7a zusammengefasst. Die Spinelle liegen gewöhnlich als Mischkristalle vor. Die Hauptbestandteile der untersuchten Spinelle setzen sich aus FeO und Al_2O_3 zusammen, gefolgt von TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO, SiO_2 , CaO und MnO, die die Neben- und Spurenbestandteile bilden. Selten werden auch erhöhte Konzentrationen an ZnO und CuO in den Spinellen beobachtet. Vereinfacht man die Gesamtzusammensetzung der Spinelle auf diese Elemente ($\text{Fe}_{\text{gesamt}}$, Mg, Zn, Al, Ti und Cr), so lassen sich die untersuchten Spinelle der Schlacken der MVA Ingolstadt wie folgt stöchiometrisch beschreiben:



wobei X in tetraedrischer und Y in oktaedrischer Konfiguration vorliegen.

Position X ist im wesentlichen von, für die Spinellnomenklatur relevanten, Elementen, wie Fe^{2+} , Mg und Zn, besetzt, die Position Y wird hingegen hauptsächlich von Fe^{3+} , Al, Ti und Cr belegt. Werden die Analysedaten der Spinelle auf 1000 g/kg normiert (Anhang 7b), so können die Koeffizienten a – g rechnerisch ermittelt werden, wobei folgende Beziehungen gelten:

$$a + b + c = 1$$

$$d + e + f + g = 2$$

Die Koeffizienten a und g für Fe^{2+} und Fe^{3+} werden mit Hilfe der obigen Gleichungen aus dem $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt (Anhang 7b) bestimmt. Die dabei ermittelten Koeffizienten sind in Anhang 7c tabellarisch zusammengefasst. Für die berechneten Koeffizienten a - g ergeben sich folgende Verteilungen:

Koeffizient	Element	Häufigste Verteilung	Extreme
a	Fe^{2+}	0,6 - 1	
b	Mg	$< 0,4$	
c	Zn	$< 0,8$	
d	Al	$< 0,5$	
e	Ti	$< 0,4$	
f	Cr	$< 0,13$	1,94
g	Fe^{3+}	1,3 - 2	

Die Verteilung der berechneten Koeffizienten und somit die chemische Zusammensetzung der Spinelle in den Schlacken der MVA Ingolstadt zeigt Abb. 46. Die Koeffizienten und somit die chemische Zusammensetzung der Spinelle streuen kaum. Charakteristisch für die untersuchten Spinelle der MVA Ingolstadt sind hohe Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Gehalte und niedrige Al-, Ti- und Zn-, wie auch Cr-Gehalte (Ferrit-Spinelle).

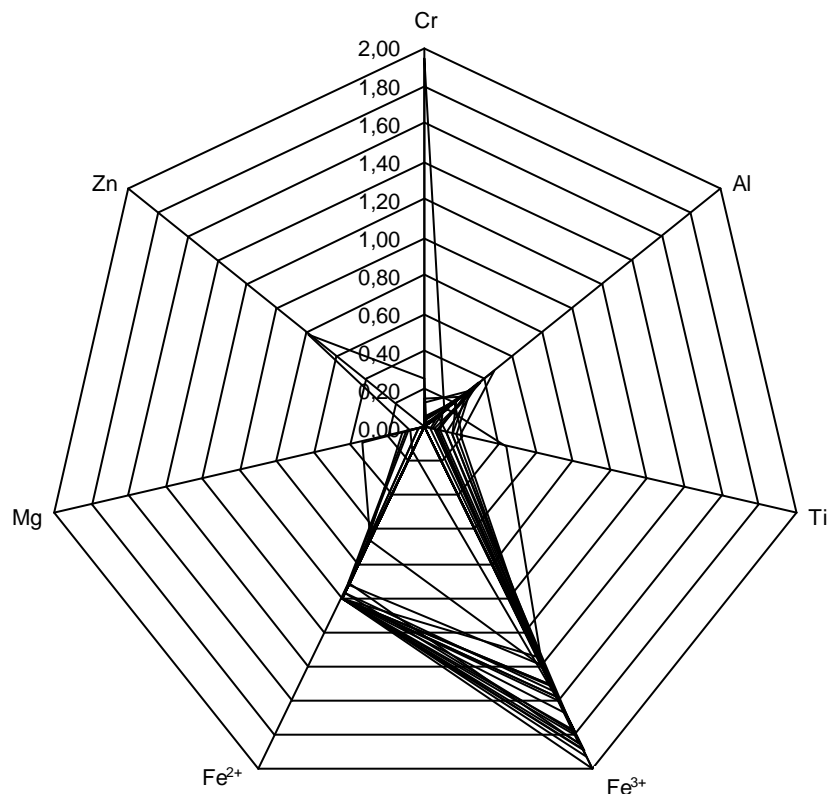


Abb. 46: Verteilung der berechneten Koeffizienten der untersuchten Spinelle in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX (siehe Anhang 7c).

Der graphischen Darstellung der Verteilung der zwei- und dreiwertigen Elemente auf die tetraedrische und oktaedrische Position in der Spinellstruktur dienen die Dreistoffsysteme $\text{Zn-Fe}^{2+}\text{-Mg}$, $\text{Cr-Fe}^{3+}\text{-Al}$ und $\text{Ti-Fe}^{3+}\text{-Al}$ in Abb. 47 und Abb. 48. Dazu wurden die drei Koeffizienten des jeweiligen Dreistoffsystems auf 100 % umgerechnet (Anhang 7c). Für die zweiwertigen Elemente Fe^{2+} , Mg und Zn sind die Spinelle in einem Bereich mit niedrigen Mg- und hohen Fe^{2+} -Verteilungen konzentriert.

Auch die Koeffizienten der dreiwertigen Elemente Al, Ti, Cr und Fe^{3+} streuen kaum. Die untersuchten Spinelle liegen im Dreistoffsystem $\text{Cr-Fe}^{3+}\text{-Al}$ in einem Fe^{3+} -reichen – Al-Cr-armen Bereich bzw. im Dreistoffsystem $\text{Ti-Fe}^{3+}\text{-Al}$ in einem Fe^{3+} -reichen – Al-Ti-armen Bereich.

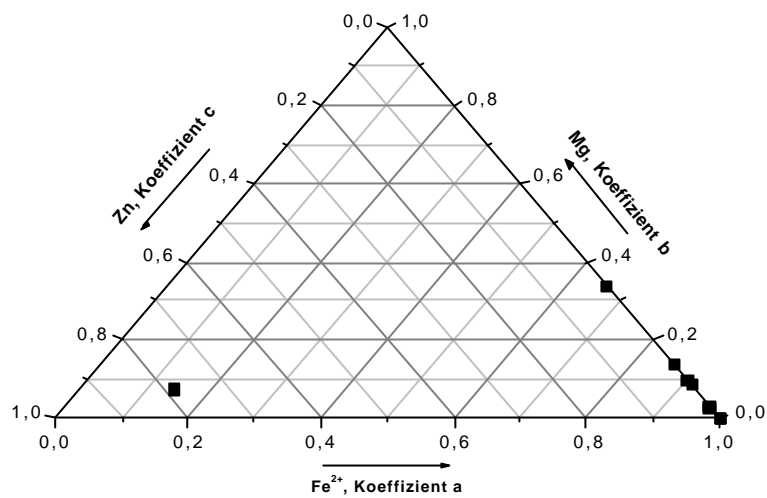


Abb. 47: Dreistoffsystem Zn-Fe²⁺-Mg der berechneten stöchiometrischen Koeffizienten a - c der untersuchten Spinelle in Schlacken der MVA Ingolstadt, Daten auf 100 % normiert; REM/EDX Anhang 5c).

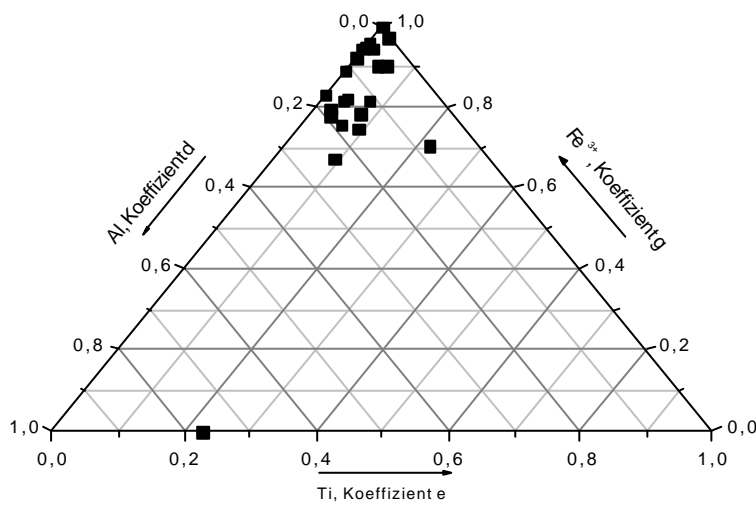
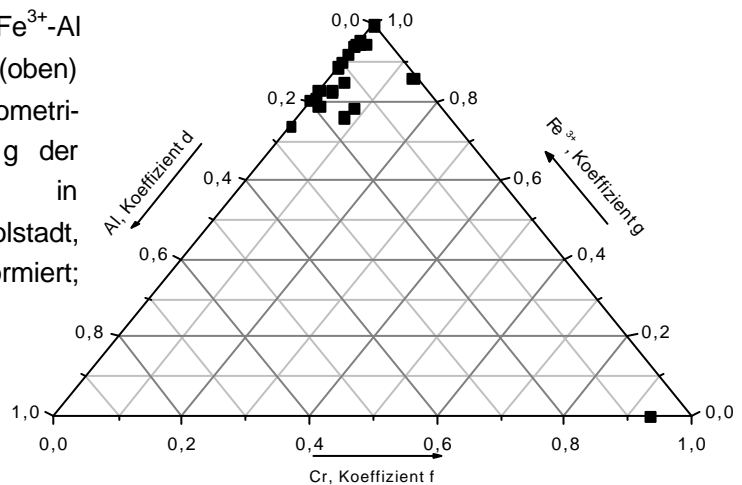


Abb. 48: Dreistoffsysteme Cr-Fe³⁺-Al (rechts) und Ti-Fe³⁺-Al (oben) der berechneten stöchiometrischen Koeffizienten d - g der untersuchten Spinelle in Schlacken der MVA Ingolstadt, Daten auf 100 % normiert; REM/EDX (Anhang 7c).



Bei den meisten untersuchten Spinellen handelt es sich somit um Vertreter der Magnetit-Hercynit bzw. Magnetit-Ulvöspinell-Hercynit-Mischreihe. Ausnahme ist der Spinell Rem1_16, der aufgrund seines hohen Chrom-Gehaltes und des erhöhten Gehaltes an Mg der Mischreihe Chromit-Magnesiochromit angehört. Eine weitere Ausnahme stellen Cl3_13 und Cls4_19 dar. Beide Spinelle sind Varietäten der Magnetitreihe. Cl3_13 ist aufgrund seines angereicherten Zn-Gehaltes ein Franklinit. Hingegen ist Cls4_19 aufgrund seines hohen Mg-Gehaltes ein Magnesioferrit.⁵

Die größeren Spinelle sind oft chemisch zoniert. In den Rückstreuerelektronenbildern mit dem Rasterelektronenmikroskop ist dies als Hell-Dunkel-Bereich zu erkennen. Der in Abb. 49 dargestellte Spinell besteht im Kern aus einem hellgrau erscheinenden Magnetit-Hercynit-Mischkristall $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_{0,12}\text{Fe}_{1,8}{}^{3+}\text{O}_4$ (Rem3_21, Anhang 7a). Der sich dunkler abzeichnende Rand des Kristalls, wie auch die feinen Entmischungslamellen im Kernbereich, werden von einem Magnetit-Hercynit-Mischkristall gebildet, dessen Fe^{3+} jedoch teilweise durch Ti und Cr substituiert wurde. Die Strukturformel lautet: $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_{0,22}\text{Ti}_{0,14}\text{Cr}_{0,06}\text{Fe}_{1,59}{}^{3+}\text{O}_4$ (Rem3_22, Anhang 7a).

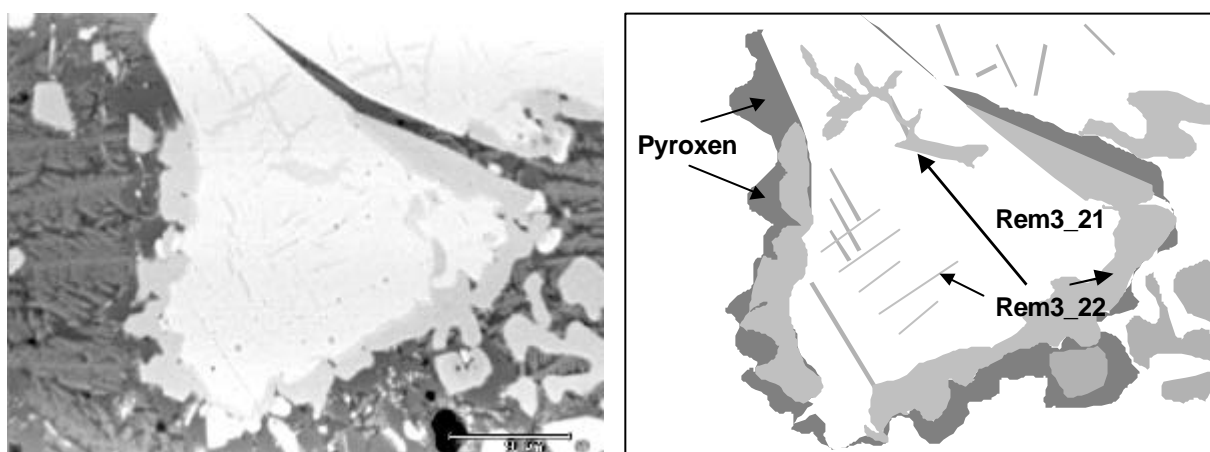


Abb. 49: Zonierter Spinellkristall, hellgrau: $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_{0,12}\text{Fe}_{1,8}{}^{3+}\text{O}_4$ (Rem3_21, Anhang 7a), dunkelgrau: $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_{0,22}\text{Ti}_{0,14}\text{Cr}_{0,06}\text{Fe}_{1,59}{}^{3+}\text{O}_4$ (Rem3_22, Anhang 7a); Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Untergeordnet (< 3 Gew.-%) trifft man eine Reihe weiterer Silikate (z. B. Feldspat $(\text{K,Na,Ca})((\text{Si,Al})\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, Olivin $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, Mullit $\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{13}$) und Oxide (z. B. Korund Al_2O_3 , Ilmenit FeTiO_3 , Perowskit $(\text{Ca,Na,Fe}^{2+},\text{Ce,Sr})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$). In Blasen Hohlräumen können öfters Aggregate aus ungelöschtem Kalk (CaO) beobachtet werden. Ebenso werden feine Sulfataggregate (z. B. Anhydrit (CaSO_4)) angetroffen. Kalk, wie auch Sulfat, hat sich infolge thermischer Dissoziation von Zement, Keramik- und Kalksteinfragmenten während des Verbrennungsprozesses gebildet. Aber auch Sulfide (z. B. Pendlantit $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, Chalcopyrit CuFeS_2 , Abb. 50) trifft man als Nebenbestandteile des Schlackesystems an.

⁵ Magnetit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2{}^{3+}\text{O}_4$

Magnesiochromit FeCr_2O_4

Ulvöspinell $\text{Fe}_2^{2+}\text{TiO}_4$

Franklinit $\text{ZnFe}_2{}^{3+}\text{O}_4$

Hercynit $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$

Magnesioferrit $\text{MgFe}_2{}^{3+}\text{O}_4$

Chromit FeCr_2O_4

Auch die Koeffizienten der dreiwertigen Elemente Al, Ti, Cr und Fe^{3+} streuen kaum. Die untersuchten Spinelle liegen im Dreistoffsystem Cr- Fe^{3+} -Al in einem Fe^{3+} -reichen – Al-Cr-armen Bereich bzw. im Dreistoffsystem Ti- Fe^{3+} -Al in einem Fe^{3+} -reichen – Al-Ti-armen Bereich.

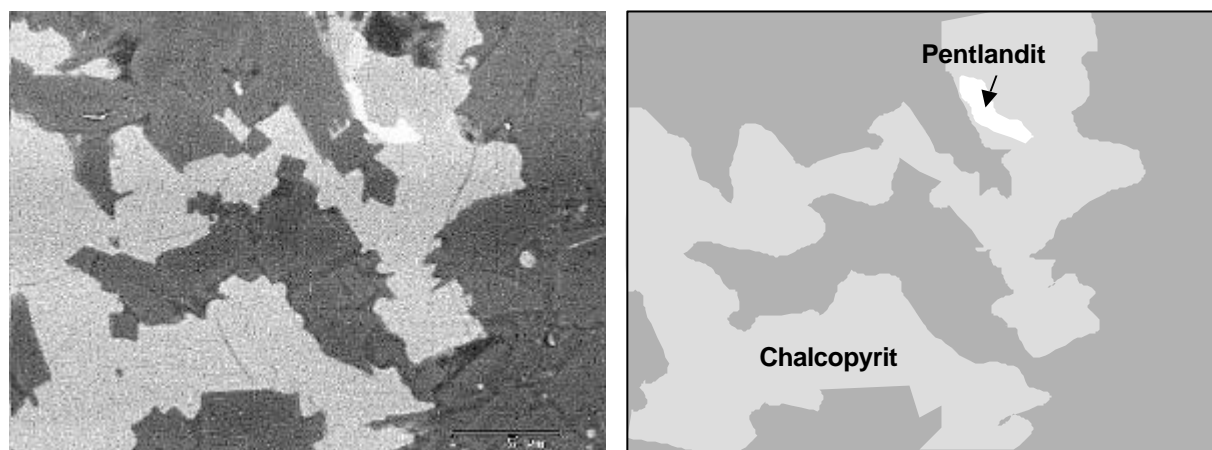


Abb. 50: Sulfide, weiß: Pentlandit ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$), mittelgrau: Chalcopyrit (CuFeS_2); Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

2.4 Quantifizierung des Phasenbestandes frischer Schlacken

Der quantitative Anteil der mikroskopisch identifizierbaren Phasen wurde an 5 Dünnschliffen (FS1, FS2, FS3, FS4, FS5) von größeren Schlackebruchstücken mit Hilfe eines Pointcounters (1000 Punkte je Schliff) erfaßt. Dabei erfolgte eine Gruppeneinteilung in Anlehnung an [41]. In der Quantifizierung wurden folgende Phasen erfaßt: Glasphase, Quarz, Feldspat, andere kristalline Phasen außer Quarz und Feldspat, Metalle/Legierungen und das Porenvolumen. Durchläufermaterial (u. a. Bruchglas, Keramik) wurde nicht berücksichtigt. Das Ergebnis ist in Tab. 11 tabellarisch zusammengefaßt. Die Schlacken zeichnen sich durch ihren hohen Glasanteil mit ca. 39 ± 8 Vol.-% und ein stark poröses Gefüge (ca. 26 ± 5 Vol.-%) aus.

Tab. 11: Quantitative Phasenverteilung (Vol.-%) in frischen Schlacken (FS) der MVA Ingolstadt; Lichtmikroskopie.

Phase	Dünnschliff					Mittelwert Vol.-%
	FS1 Vol.-%	FS2 Vol.-%	FS3 Vol.-%	FS4 Vol.-%	FS5 Vol.-%	
Glasphase	40,1	30,1	40,2	32,8	52	$39,04 \pm 8,5$
Quarz	5	10,8	2	5,6	5	$5,68 \pm 3,2$
Feldspat	1	1	0,5	3,2	0,1	$1,16 \pm 1,2$
Kristalline Phasen außer Quarz und Feldspat	28,4	30,8	23,8	20,4	14,6	$23,6 \pm 6,4$
Metalle/Legierungen	1	5	6,8	4	6,3	$4,62 \pm 2,3$
Poren	24,5	22,3	26,7	34	22	$25,9 \pm 4,9$

Ferner wurde die Quantifizierung des Phasenbestandes frischer Schlacken röntgenographisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 12 tabellarisch zusammengestellt.

Tab. 12: Quantitative Phasenverteilung (Gew.-%) in frischen Schlacken (FS) der MVA Ingolstadt.

	FS1 Gew.-%	FS2 Gew.-%	FS3 Gew.-%	FS4 Gew.-%	Mittelwert Gew.-%
Glas ¹	39	30,8	32,4	40	35,55 ± 4,63
Feldspat ¹	2	1	3	5	2,75 ± 1,71
Pyroxen ¹	17,2	23,2	15,8	25,8	20,5 ± 4,77
Melilith ¹	3,3	3,2	5,6	1,2	3,33 ± 1,8
Quarz ¹	30,8	38,4	39,5	21,2	32,48 ± 8,45
Calcit ²	2	1,5	1,5	1,6	1,65 ± 0,24
Kalk ³	2,1	1,9	2,2	2,1	2,08 ± 0,13
Portlandit ¹	3,6	n. n.	n. n.	3,1	3,35 ± 0,35
¹ Röntgenographie ² IR-Spektroskopie ³ Fischer-Titration					

Die Ermittlung der Calcitgehalte erfolgte indirekt über die IR-Spektroskopie, die CaO-Konzentrationen wurden mit Hilfe der Fischertitration ermittelt. Die gewonnenen Daten unterscheiden sich teils von den mit dem Lichtmikroskop ermittelten Daten (Tab. 11).

Mit 32 ± 8 Gew.-% liegt der röntgenographisch ermittelte Quarzanteil deutlich höher als der mit dem Lichtmikroskop ermittelte. Quarz gelangt überwiegend als Gesteinskomponente (Kiesel) in die Schlacken (Durchläufermaterial). Werden während der Schlackenaufbereitung größere Anteile dieser Gesteinskomponente mit aufgemahlen, so zeigen die Phasenquantifizierungen gerade in der Quarz-, aber auch Feldspatkomponente in der Regel starke Schwankungen. Ferner können frische Schlacken durchschnittlich 21 ± 5 Gew.-% Pyroxen, 3 ± 2 Gew.-% Melilith und $2,7 \pm 1,7$ Gew.-% Feldspat enthalten. Darüberhinaus sind $1,6 \pm 0,2$ Gew.-% Carbonat, $2,1 \pm 0,1$ Gew.-% CaO und $3,4 \pm 0,4$ Gew.-% Portlandit enthalten.

2.5 Zusammenfassung

Die stark porösen (26 % Porenvolumen) Schlacken der MVA Ingolstadt setzen sich zu 42 % aus Aschen (< 2 mm), zu 40 % aus Schmelzprodukten und zu 8 % aus Metallen zusammen. Der restliche Anteil von 10 % besteht aus Altglas, Steinen, Keramik und organischem Material. Aschen setzen sich im wesentlichen aus organischen und anorganischen Abrieb, Staub- und Rußpartikeln zusammen. Als Metalle findet man bis zu 6,5 % metallisches Eisen, ca. 1 % metallisches Aluminium und 0,5 % andere metallische Verbindungen (z. B. Cu). Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop und mit dem Rasterelektronenmikroskop charakterisieren die Schmelzprodukte als ein Phasensystem, ähnlich wie es bei vulkanischen Gesteinen oft beobachtet wird. Sie bestehen im wesentlichen aus einer glasig-aschigen Matrix

(ca. 39 Vol.-%), in der kristalline, wie auch amorphe Phasen (Relikte, Neubildungen), zu erkennen sind. Die eingelagerten Phasen bestehen teils aus materialspezifischen Relikten (Gesteins- und Mineralfragmente, Bruchglas, Keramik), die relativ unbeschadet den Verbrennungsprozeß überstanden haben, sogenanntes „Durchläufermaterial“. Daneben beobachtet man kristalline und amorphe Neubildungen (im Verbrennungsprozeß gebildet), die gewöhnlich in Phasenaggregaten unregelmäßig gruppiert sind. Die untersuchten Neubildungen bestehen überwiegend aus Silikaten (u. a. Pyroxen, Melilith, Monticellit), Oxiden (u. a. Spinell) und Sulfiden (u. a. Pentlandit). In Tab. 13 sind die in den frischen Schlacken identifizierten Phasen tabellarisch zusammengefaßt.

Tab. 13: Mineralphasen in frischen Schlacken der MVA Ingolstadt.

	Phase	Mineral	Chemische Formel	
Durchläufer	Quarz		SiO ₂	
	Feldspat	Kalifeldspat Plagioklas	K(AlSi ₃ O ₈) (Na,Ca)((Si,Al)AlSi ₂ O ₈)	
Primäre Neubildungen (im Ofen)	neu gebildetes Glas			
	Pyroxen	Mischreihe: Augit-Diopsid-Hedenbergit	(Ca,Na,K)(Mg,Mn,Fe,Al,Ti)(Si,Al) ₂ O ₆	
		Wollastonit	Ca ₂ Si ₂ O ₆	
		Melilith	Mischreihe: Gehlenit-Akermanit	(Ca,Na)[(Mg,Fe ²⁺ ,Al,Si) ₆ O ₁₄]
	Monticellit		Mischreihe: Fayalit-Kirschsteinit	Ca(Mg,Fe)[SiO ₄]
	Olivin	Mischreihe: Forsterit-Fayalit	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	
		Mullit		Al ₃ O ₃ (O _{0.5} .OH.F)(AlSi ₃ O ₁₆)
	Spinell	Magnetit		Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄
		Mischreihe: Magnetit-Hercynit		Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄ - Fe ²⁺ Al ₂ O ₄
		Magnetit-Ulvöspinell-Hercynit		Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄ - Fe ²⁺ TiO ₄ - Fe ²⁺ Al ₂ O ₄
		Chromit-Magnesiochromit		Fe ²⁺ Cr ²⁺ O ₄ - MgCr ₂ O ₄
		Ilmenit		FeTiO ₃
	Hämatit		Fe ₂ O ₃	
	Korund		Al ₂ O ₃	
	Kalk		CaO	
	Anhydrit		CaSO ₄	
	Sulfide	Chalcopyrit		CuFeS ₂
		Pentlandit		(Fe,Ni) ₉ S ₈
		elementare Metalle	Aluminium	
	Eisen			Fe ⁰
Kupfer			Cu ⁰	
Legierungen			Fe-Zn, Fe-Al, Al-Zn, Cu-Zn	

Die Schmelzprodukte der MVA Ingolstadt zeichnen sich durch ihr typisches Schlackengefüge, wie es in Abb. 51 modellhaft skizziert dargestellt ist, aus. Die Matrix erscheint oft glasig, wobei in Teilbereichen in der Regel aschige Komponenten angetroffen werden können. Pyroxene, Melilith, Monticellit und Spinelle bilden die häufigsten Neukristallite, die unregelmäßig in der Matrix verteilt sind. Die Melilith sind eher seltener anzutreffen. Sie erscheinen oft als große kurzsäulige, dicktafelige Kristalle (10 - 300 µm). Im Dünnschliff zeigen die Melilith mit höherer Akermanit-Komponente anomale Interferenzerscheinungen. Pyroxene kristallisieren oft in feinen Leisten, wobei sie durch ihren rautenförmigen Querschnitt eine markante Erscheinung besitzen (< 40 µm). Abhängig von

der Eisenkomponente erscheinen sie im Dünnschliff grün-braun oder braun-rot. Die Monticellit-Mischkristalle bilden gewöhnlich sehr kleine Kristalle aus ($< 20 \mu\text{m}$), die in manchen Bereichen zusammen mit der glasig-ashigen Komponente die Matrix bilden. Oft sind die Kristalle fischgrätenartig angeordnet oder besitzen dendritischen Habitus. Ähnliche Dendriten sind auch für die in der Schmelze gebildeten Spinelle zu beobachten ($< 30 \mu\text{m}$). Ebenso erscheinen sie auch als skelettäre Kristalle oder besitzen flächenförmiges Wachstum. Im Dünnschliff zeichnen sie sich durch ihre opaken Eigenschaften aus.

Die frischen Schlacken setzen sich im wesentlichen aus SiO_2 (ca. 45 Gew.-%), CaO (ca. 21 Gew.-%), Fe_2O_3 (ca. 15 Gew.-%) und Al_2O_3 (ca. 11 Gew.-%) zusammen, daneben beobachtet man Na_2O (ca. 3 Gew.-%), MgO (ca. 3 Gew.-%), K_2O (ca. 1 Gew.-%), TiO_2 (ca. 2 Gew.-%). Die Schlacken sind stark angereichert an Cl (ca. 1500 ppm) und S (ca. 13000 ppm). An Schwermetallen findet man höhere Konzentrationen an Zn (ca. 3000 ppm), Cu (ca. 400 ppm) und Pb (ca. 500 ppm). Damit zeigen die Schlacken im Vergleich zu anderen Müllverbrennungsschlacken eine durchschnittliche Zusammensetzung (Tab. 10) [7, 25, 28- 30].

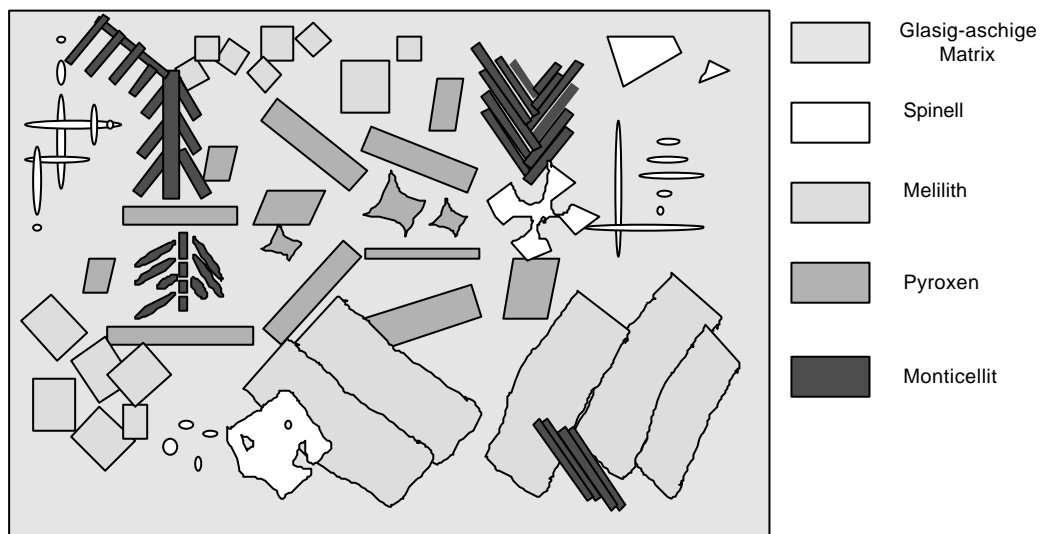


Abb. 51: Schematisiertes Schlackengefüge der MVA-Schlacken Ingolstadt.

3 Geochemische und mineralogische Charakterisierung gealterter Schlacken

3.1 Wassergehalte gealterter Schlacken

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes erfolgte eine tiefenaufgelöste Ermittlung der Wassergehalte im Deponiekörper. Dazu wurden in 1-m Abständen Proben von den gewonnenen Bohrkernen (Profils 1, 2 Jahre alte Schlacken) entnommen und nach DIN 18 121 [208] untersucht, die Ergebnisse sind in Abb. 52 dargestellt.

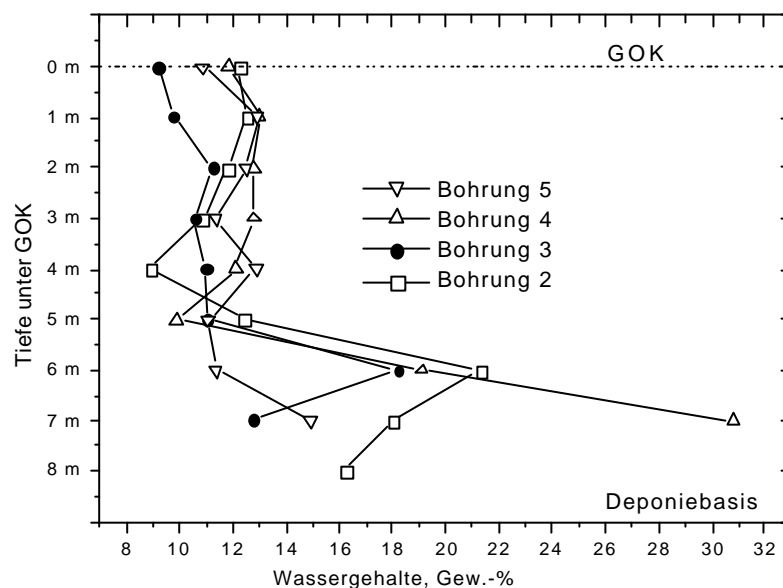


Abb. 52: Wassergehalte der vier beprobten Bohrungen vom Bohrkampagne 1 im Bereich von Profil 1 (angegeben in Gew.-%).

Zwischen einer Tiefe von 0–5 m unter GOK lagen die Wassergehalte für alle Bohrprofile zwischen 10 – 14 Gew.-%. Ab einer Tiefe von ca. 5 m steigen die Wassergehalte jedoch stetig an und erreichen in den unteren Bereichen Konzentrationen bis zu 31 Gew.-% (Abb. 25). Die ermittelten Wassergehalte entsprechen damit den von REIMAN [23] bestimmten Konzentrationen von Schlacken direkt nach dem Naßentschlacker (20 - 35 Gew.-%).

Die zunehmenden Wassergehalte zum Untergrund hin können auf eine Aufstauung des Sickerwassers an der Deponiebasis zurückgeführt werden. Infolge des Korngrößenunterschiedes zwischen Schlacke und Drainagekies zu einer kapillarbrechenden Schicht kann das Sickerwasser an der Deponiebasis aufgestaut werden.

3.2 Chemische Zusammensetzung der gealterten Schlacke

Abb. 53 zeigen die Kohlenstoffgehalte der Bohrproben in Abhängigkeit von der Bohrtiefe. Der C-Gehalt für frische Schlacken liegt bei etwa 0,25 Gew.-%. Leider konnten infolge der geringen Probenmaterialmenge nicht an allen gezogenen Proben Kohlenstoffuntersuchungen

durchgeführt werden. Aber die Graphik zeigt doch sehr deutlich, daß die Minima der Kohlenstoffkurven mit einem Gehalt von < 1 Gew.-% in einer Höhe von ca. 3 m liegen. Die höchsten Gehalte wurden an der Deponiebasis gemessen. Die Werte für die Kohlenstoffgehalte liegen hier bei etwa 2,4 Gew.-%. Das Bohrprofil B3 zeigt in einer Tiefe von 3 m mit 2,5 Gew.-% einen ungewöhnlich hohen Wert, der vermutlich auf Zement- bzw. Keramikfragmente (Durchläufer) zurückzuführen ist. Die Kohlenstoffkurven der untersuchten Bohrprofile zeigten, daß es carbonatreiche und -arme Horizonte gibt, die auf sogenannte Verfestigungshorizonte hinweisen. Bereits während der Bohrung verkantete sich an diesen Verkittungshorizonten das Bohrgestänge, was meistens zu einem Bohrverlust führte.

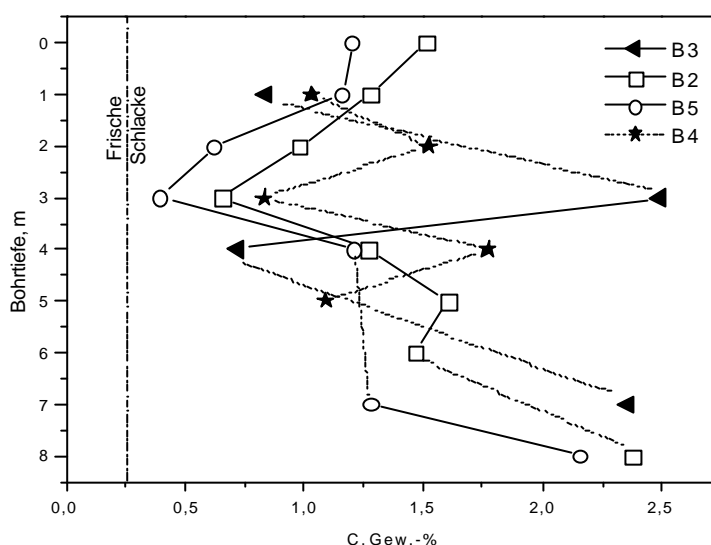


Abb. 53: C-Gehalte in frischer Schlacke (0,25 Gew.-%) und in den Bohrprofilen B2, B3, B4 und B5 in Abhängigkeit von der Tiefe; MVA Ingolstadt.

Die mit der RFA ermittelte chemische Zusammensetzung der Schlacken der untersuchten Bohrprofile B1 bis B5 sind in Anhang 8 tabellarisch zusammengefaßt. In Abb. 54 sind die Hauptkomponenten der Bohrproben graphisch dargestellt. In allen Bohrproben zeigen sich für die Oxide die selben Muster und ähnliche Konzentrationsbereiche wie in den frischen Schlacken (S-Qu: frische Schlacke, gequench; S-Nqu: frische Schlacke, nicht gequench). Die Hauptoxide (> 10 Gew.%) bilden SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 und Al_2O_3 . Als Neben- und Spurenbestandteile (< 10 Gew.-%) sind Na_2O , MgO , TiO_2 , K_2O und MnO vertreten. Es zeigt sich keine Korrelation zwischen den Hauptkomponenten und der Bohrtiefe.

Die Oxidgehalte der Schlacken der Bohrprofile B2 - B4 streuen mit Ausnahme von Al_2O_3 und Fe_2O_3 in der Regel gering um die Konzentrationsbereiche der Oxide in frischen Schlacken. Für das Bohrprofil B5 ist hingegen für Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO und MnO eine starke Streuung um den jeweiligen Konzentrationsbereich der frischen Schlacken zu erkennen. Al_2O_3 - und Fe_2O_3 - Gehalte zeigen in einzelnen Horizonten im Vergleich zu den frischen Schlacken eine Zu- bzw. Abnahme.

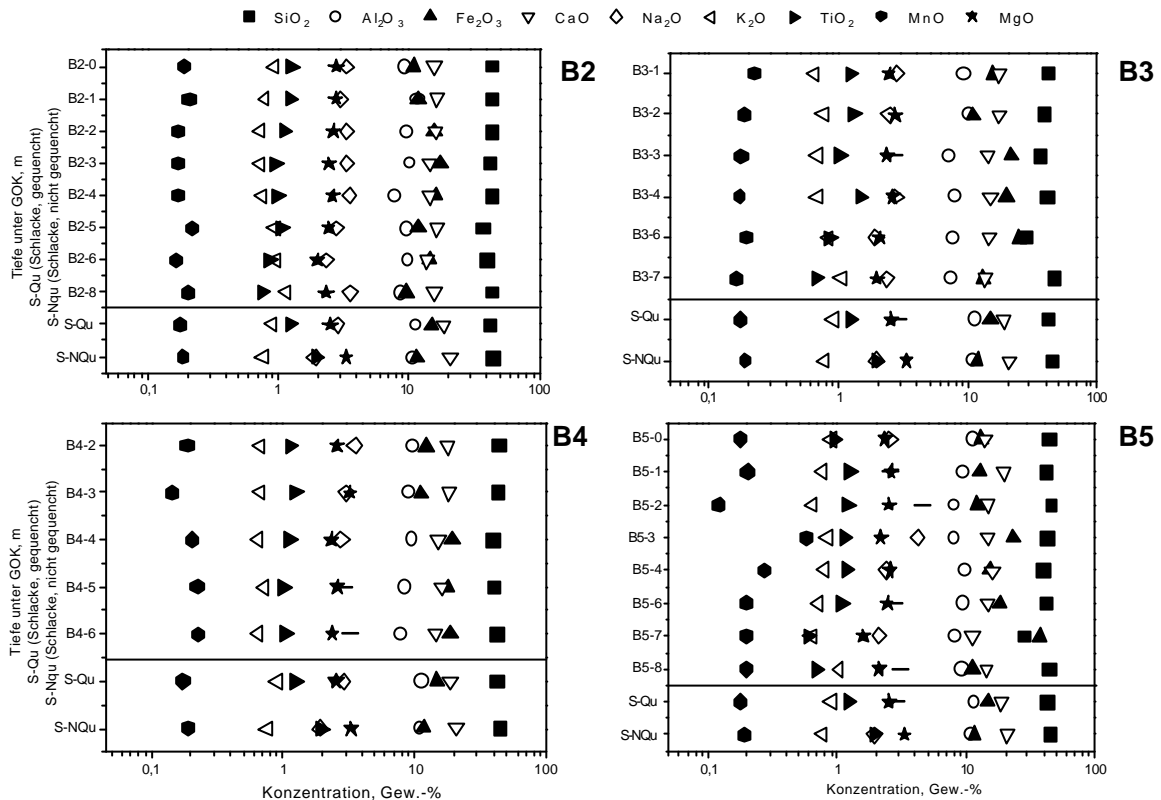


Abb. 54: Hauptkomponenten der Bohrproben B2, B3, B4 und B5; 2 Jahre alte Schlacke der MVA Ingolstadt; RFA.

Für Fe₂O₃ sind in Tiefen zwischen 3 und 8 m, also im Kern der Deponie, erhöhte Konzentrationen festzustellen. Schon in den Bohrprofilen ließen sich eisenreiche Horizonte erkennen. Die Ursache für die Anreicherung liegt an sogenannten Fällungshorizonten von Eisenoxid- und Eisenhydroxidphasen.

Bei Al₂O₃ nehmen die Konzentrationen zum Kern der Deponie hin teilweise ab. Die Ursache dürfte in der Korrosion des Aluminiums (siehe Metallkorrosion, Kap. IV 3.3.2), beschleunigt durch die hohen Chloridgehalte im Sickerwasser und der Elution der teils leicht löslichen Aluminiumhydroxide, liegen. Die lange Zeitspanne, in denen die einzelnen Schlacken im Profil 1 der Witterung direkt ausgesetzt waren, begünstigt diesen Prozeß.

Für die Spuren- und Nebenelemente können keine Korrelationen zwischen den jeweiligen Konzentrationen und der Bohrtiefe beobachtet werden (Abb. 55). Auch im Vergleich zu den frischen Schlacken zeigen die Konzentrationen in den Bohrprofilen im Allgemeinen keinen Trend. Nur für die Cl und S liegen die Konzentrationen in den Schlacken der Bohrprofile deutlich niedriger als die der frischen Schlacken (S-Qu, S-Nqu).

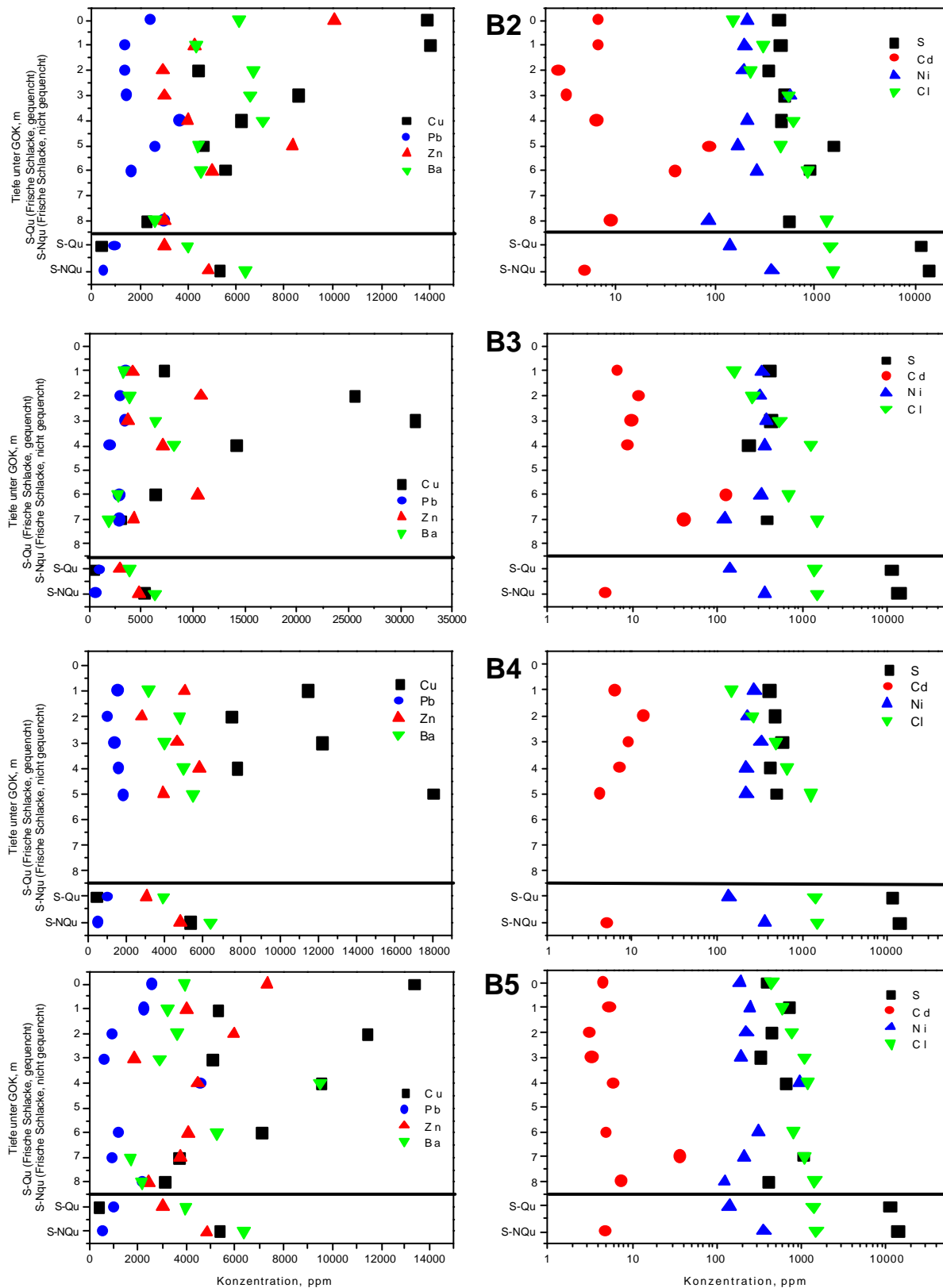


Abb. 55: Spuren- und Nebenelemente der Bohrprofile B2, B3, B4, B5 sowie frischer Schlacken; RFA, Schlacken der MVA Ingolstadt.

Um einen möglichen qualitativen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzungen der Bohrproben und der Bohrtiefe zu untersuchen, wurde das Bohrprofil 5 in einzelne Kornfraktionen getrennt und einer chemischen Analyse unterzogen. In Anhang 10

und 11 ist die mit der RFA ermittelte chemische Zusammensetzung und der ermittelte Glühverlust (LOI) der fraktionierten Proben des Bohrprofils B5 aufgelistet. Abb. 56 und Abb. 57 zeigen eine Korrelation einiger Oxide mit der Korngröße. So nimmt die Konzentration an SiO_2 und Na_2O mit steigender Korngröße zu. Hingegen ist eine Abnahme an CaO , P_2O_5 und des Glühverlustes mit der Korngröße zu beobachten. Für die anderen Oxide, wie Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O und TiO_2 , ist im Allgemeinen keine Korrelation mit steigender Korngröße zu beobachten.

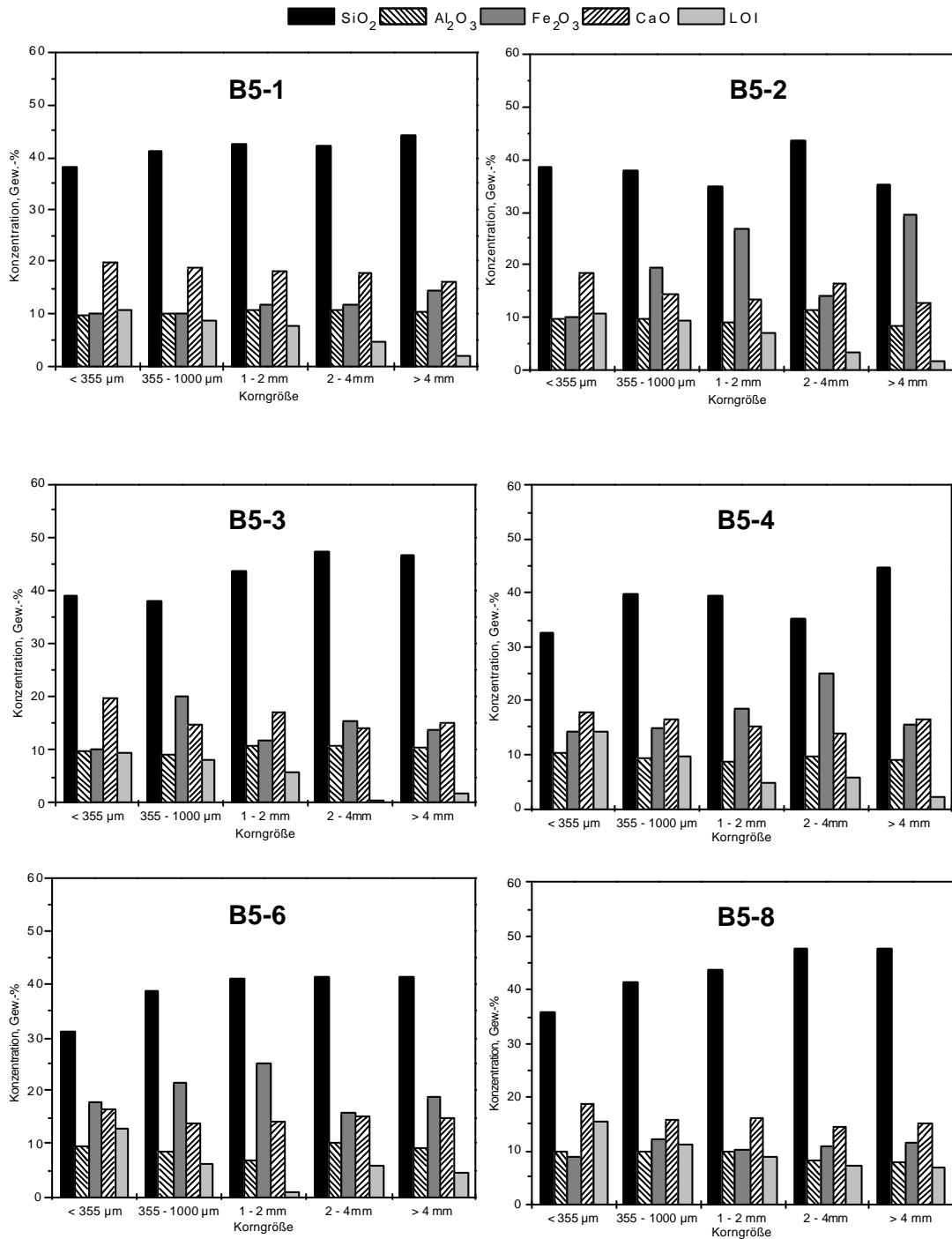


Abb. 56: Hauptkomponenten in verschiedenen Siebfraktionen des Bohrprofils B5, Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

Für die Profile B5-2, B5-3, B5-6 und B5-8 kann für Cd und Zn eine Abnahme mit steigender Korngröße beobachtet werden (Abb. 58). Für die anderen Profile B1 und B4 ist diese Korrelation nicht zu erkennen. Ansonsten ist zwischen den Neben- und Spurenelemente und den Korngrößen kein Zusammenhang nachzuweisen.

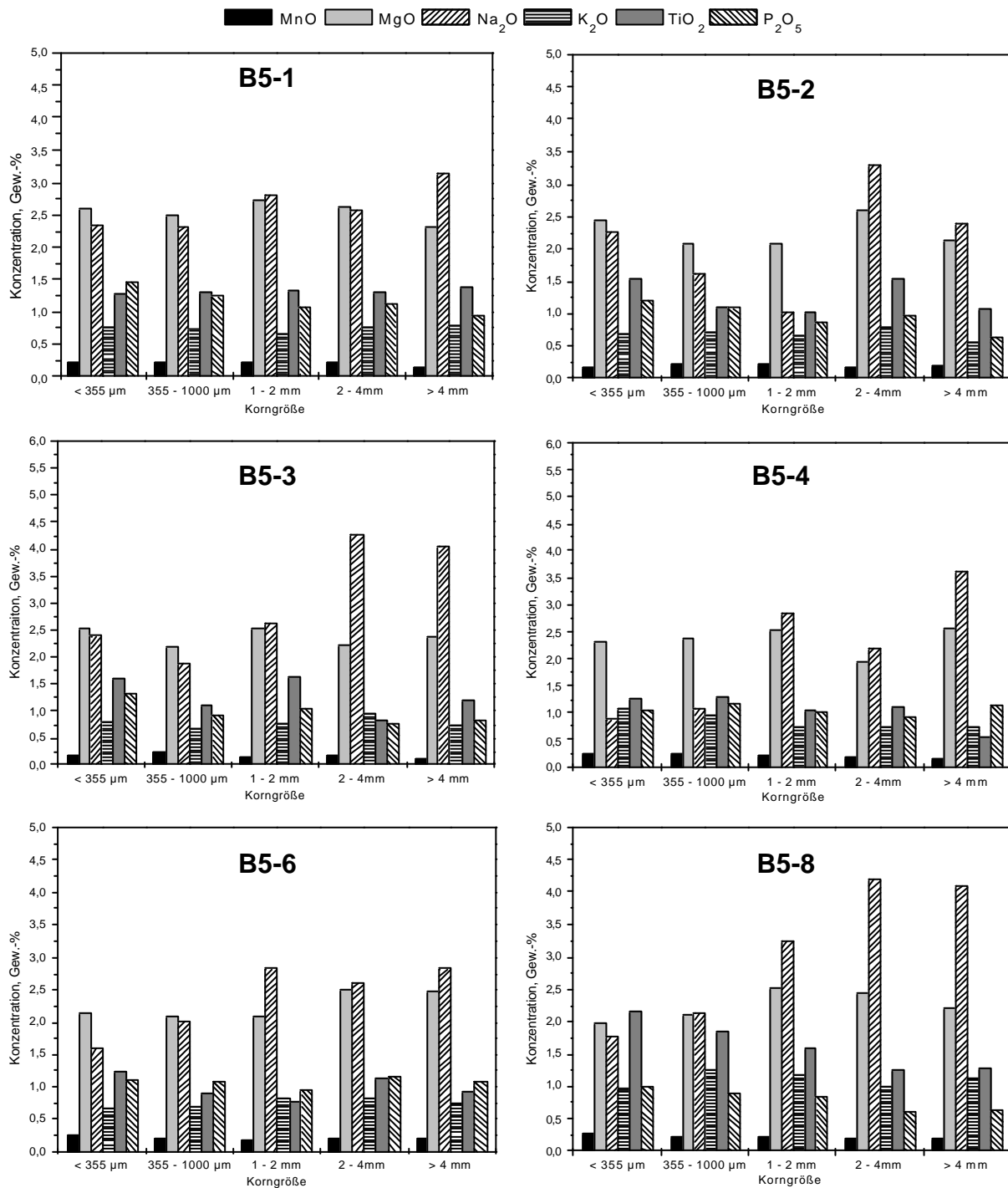


Abb. 57: Hauptkomponenten in verschiedenen Siebfractionen des Bohrprofils B5, Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

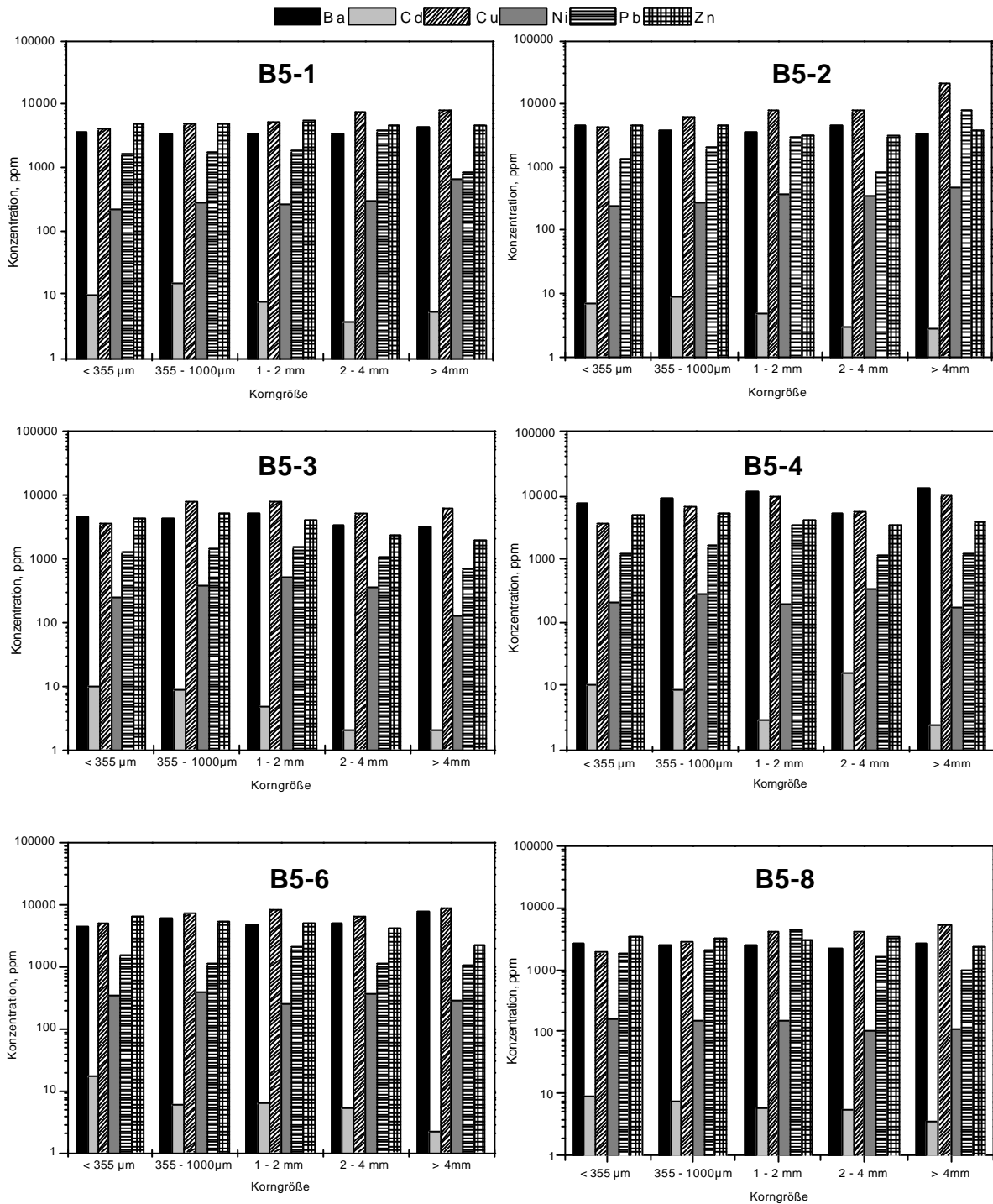


Abb. 58: Spuren- und Nebenelemente der Siebfractionen des Bohrprofils B5; Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

In Abb. 59 sind die Kohlenstoffgehalte in den verschiedenen Bohrtiefen des Bohrprofils B5 in Abhängigkeit von den Kornfraktionen (< 355 µm, 355 – 1000 µm, 1 – 2 mm, 2 – 4 mm, > 4mm) dargestellt. Die Kohlenstoffgehalte nehmen von der Oberfläche bis zur 3 m Tiefe (unter GOK) ab. Ab einer Tiefe von 3 m (GOK) steigen die C-Gehalte wieder an und erreichen in einer Tiefe von 8 m (GOK) ihre Maximalwerte. Mit zunehmender Korngröße nehmen die C-

Gehalte ab (< 4 mm: 3,8 bis 1,8 Gew.-%; < 355 μ m: 1,8 bis 0,5 Gew.-%) ab. Dieser Trend zeigt sich für alle Bohrtiefen.

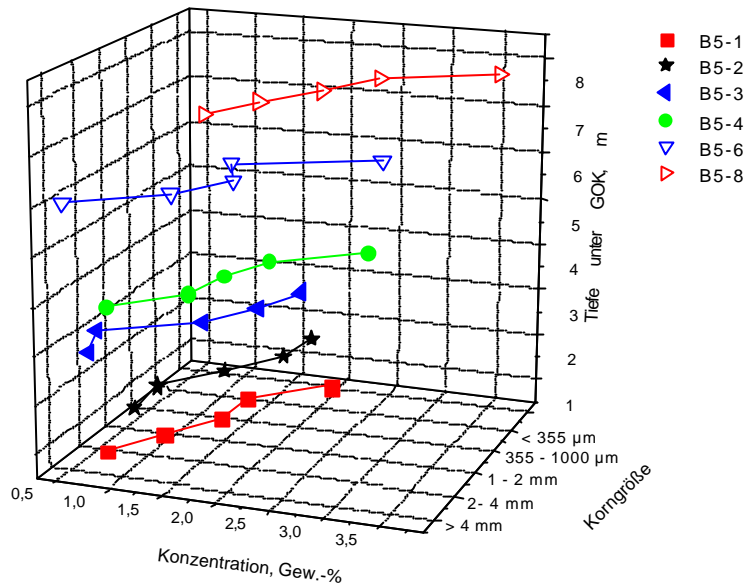


Abb. 59: C-Gehalte in verschiedenen Siebfraktionen des Bohrprofils B5 in Abhängigkeit der Bohrtiefe; Schlacken der MVA Ingolstadt.

3.3 Mineralogische Charakterisierung gealterter Schlacken

3.3.1 Salzlösung und -fällung

Direkt nach dem Austrag der Schlacke aus dem Wasserbad setzt die endotherme Bildung von verschiedenen Salzverbindungen auf der Oberfläche der Schlacken ein (Abb. 60). Durch die Mitverbrennung von Kunststoffen zeigen die MVA-Schlacken erhöhte Chlorkonzentrationen, die vor allem an die glasige Matrix gebunden werden. Gläser mit erhöhten Chlor- und Schwefelgehalten zeigen bereits bei Raumbedingungen spontane Salzbildungen auf der Oberfläche, die Glasmatrix wird trüb. Dieses sogenannte Salztreiben zeigen auch Schlacken, die trocken gequenchet wurden. Bei naßgequenchten Schlacken setzen in Folge des vorhandenen Lösungsmediums oberflächliche Anlösungsvorgänge der leichtlöslichen chlor- und schwefelreichen Gläser ein (Salzlösung). Bei entsprechendem chemischen Milieu fallen die gelösten Komponenten u. a. als Salze auf der Schlackenoberfläche aus (Salzfällung). Man findet sie bevorzugt in Blasen Hohlräumen. Neben leichtlöslichen Salzen, wie Chlorverbindungen (Halit NaCl, Sylvin KCl), ist auch die Bildung von schwerlöslichen Salzen, wie Anhydrit (CaSO_4) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), zu beobachten.

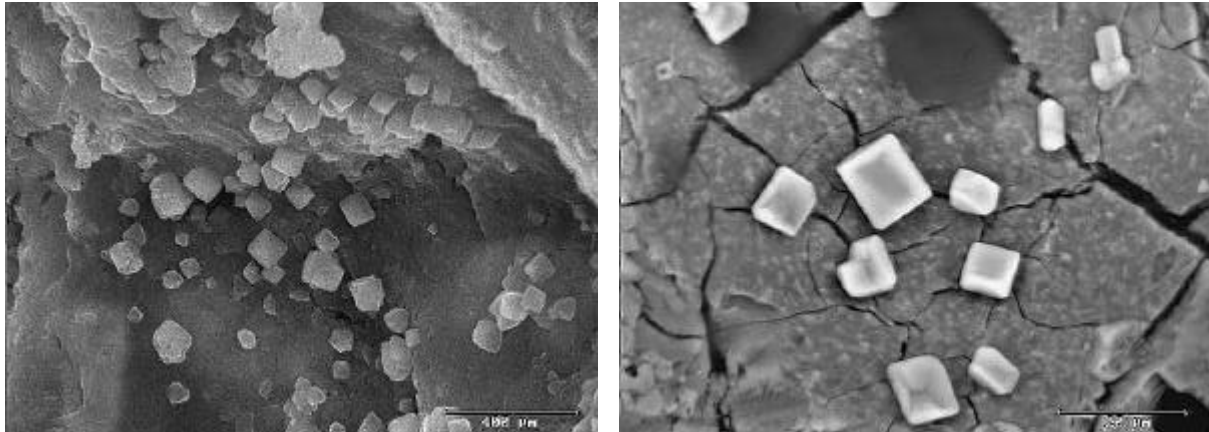


Abb. 60: Links: CuCl_2 -Kristalle in Blasen Hohraum. Rechts: NaCl -Kristalle auf Schlackenoberfläche. Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Ferner können Korrosionsvorgänge an Metallen zur Bildung von Schwermetallsalzen führen (siehe Metallkorrosion, Kap. IV 3.3.2: z. B. FeCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , ZnSO_4). Bei der Korrosion von metallischem Eisen und Aluminium kommt es bei ausreichendem Chlor- und Schwefelangebot zur oberflächlichen Ausfällung von Al-reichen Salzverbindungen, dem sogenannten Friedel'schen Salz (siehe Aluminiumkorrosion, Kap. IV 3.3.2.2).

Bei ausreichendem Wasserangebot können die neugebildeten Salze wiederum in Lösung gehen. Untersuchungen an Salzlagerstätten zeigen, daß die Löslichkeit einiger Salze in Wasser Temperatur- und pH-abhängig ist [219]. So wirkt sich die Zunahme der Temperatur nur auf die Löslichkeit leichtlöslicher Salze förderlich aus. Hingegen hemmt der anfängliche in den Schlacken vorherrschende pH-Wert von ca. 12 die Löslichkeit schwerlöslicher Salze. Mit fallendem pH-Wert nimmt deren Löslichkeit jedoch zu.

3.3.2 Metallkorrosion

Die aus der Phasenuntersuchung der Schlackeproben erkennbare Mobilisation und sekundäre Umwandlung von metallischen Elementen und Oxiden, wie auch Hydroxidverbindungen, ist signifikant und läßt auf eine Schlüsselrolle bei der Ermittlung der kausalen Zusammenhänge zwischen Reaktivitäts- und Temperaturverhältnisse im Deponiekörper schließen.

Der größte Teil der Metallfragmente zeigt Spuren thermischer Beanspruchung: Oberflächliche Anmelzungsstrukturen, Oxidation und Subkornbildungen. Ca. 30 % der metallischen Fraktion liegt dennoch als metallische Phase (u. a. Legierungen) vor. Gewöhnlich verfügen die Metallfragmente über eine oberflächliche Passivierungsschicht, die teils die Diffusionsvorgänge hemmen und so die Metallfragmente gegen eine mögliche Korrosion bzw. fortsetzende Korrosion schützen, ähnlich wie es AUGSBURG *et al.* [47] bei der Untersuchung von Kupferkorrosionsprozessen beschreibt. Chloridionen, wie sie in erhöhter Konzentration in den Schlacken vorliegen, zerstören jedoch diese Schutzschicht [220]. Infolge der thermischen Beanspruchung weisen die meisten Metallfragmente oberflächliche Verletzungen auf. Teils kann es aufgrund der thermischen Beanspruchung ferner in Legierungen zu Entmischungen in

verschiedene Metallphasen kommen, das zu einer Zerstörung der glatten Oberflächenbeschaffenheit führen kann [221]. Über Risse, Löcher und Spalten gelangt die alkalische Schlackenlösung (ca. pH 12) zu den Metallphasen. Es setzt die exotherme Metallkorrosion ein, die über Oxidations-, Hydrations- und Dehydrationsreaktionen zur Bildung von Oxiden, Hydroxiden und Salzen führt. Die Korrosionsvorgänge werden über Lösungs- und Fällungsprozesse bestimmt. Die Vorgänge werden im folgenden diskutiert.

3.3.2.1 Eisen

Korrosionsvorgänge an reinen Eisenverbindungen

Frische Schlacken zeigen nach wenigen Tagen gewöhnlich röhrenartige (bis zu 5 cm) und blasenförmige Eisenausblühungen (bis zu 1 cm) auf ihrer Oberfläche; in manchen Fällen sind auch trichterähnliche Formen zu erkennen (Abb. 61). Sie besitzen oft einen schichtartigen Aufbau. Farblich erschienen sie rötlich, orange bis gelb. In manchen Partien sind sie auch braun oder schwarz. Die beobachteten Korrosionsstrukturen sind gewöhnlich im direkten Kontakt mit Eisenfragmenten, aber auch mit eisenhaltigen Legierungen anzutreffen. Wurde ein neuer Horizont mit frischen Schlacken eingebaut (Profil 1, schichtweiser Einbau), so konnte vor allem nach starken Regenfällen und anschließender Trockenperiode eine starke Aktivität auf der Oberfläche beobachtet werden. Große Flächen waren dicht besetzt mit den oben beschriebenen Ausblühungen.

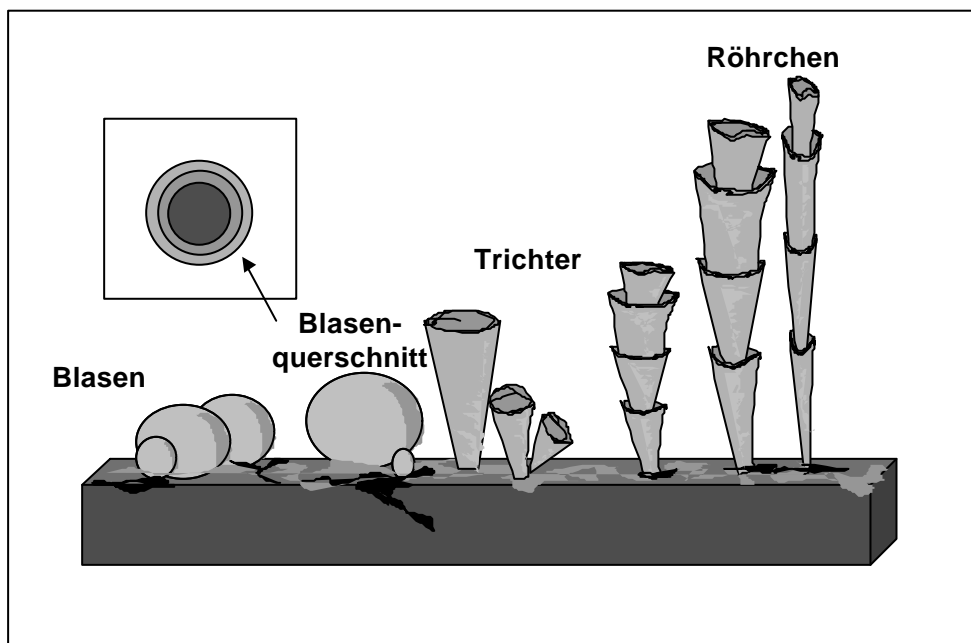


Abb. 61: Schematische Zeichnung von Korrosionsstrukturen (Blasen, röhren- und trichterartige Ausblühungen) bei der Verwitterung von Eisen.

Untersuchungen mit dem Ramanmikroskop und REM/EDX zeigen, daß es sich bei den beobachteten Korrosionsprodukten um verschiedene Fe-haltige Phasen, wie Eisenoxide (Magnetit Fe_3O_4 , Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Hämatit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Eisenhydroxide (Lepidocrocit $\gamma\text{-FeOOH}$, Goethit $\alpha\text{-FeOOH}$) und Eisensalze (FeCl_2 , Friedel'sches Salz $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), handelt, aber auch die Bildung von Fe-haltigen Ca-(Silikat)hydraten wird oft beobachtet. Mit zunehmender Chloridkonzentration im Lösungsmedium steigt die Transportkapazität des gelösten Fe-Ions. Vermutlich wird durch kapillaren Wasseraufstieg eisenreiche Lösungsfracht auf die Deponieoberfläche transportiert und fällt dort dann als Eisenoxid, -hydroxid oder -salz aus.

Zur Klärung des Phasenaufbaus wurde eine dieser Blasen geöffnet und anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abb. 62). Makroskopisch erscheint die Außenfläche rötlich-braun, die Innenfläche jedoch orange-gelb. Mikroskopisch (REM) zeigt die Korrosionsstruktur einen schichtartigen Aufbau. Auf der Innenfläche dieser Blase befinden sich tafelige ($< 5 \mu\text{m}$) Kristalle, die ähnlich einer Kartenhaustextur angeordnet sind. Nach EDX-Untersuchungen handelt es sich um Fe-Hydroxidphasen, genauer um Lepidocrocit ($\gamma\text{-FeOOH}$) bzw. Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Abb. 62, links). Dünne Nadeln aus Fe-Salzen (FeCl_2 , FeCl_3) bilden einen dichten Rasen auf der Außenfläche der Korrosionsblase. Teils sind die Nadeln sphärolithisch in Nestern angeordnet (Abb. 62, rechts). Vereinzelt können auf der Außenfläche eingewachsene leistenförmige Ca-(Silikat)hydratphasen ($< 20 \mu\text{m}$) beobachtet werden, die neben Si, Al und Ca, erhöhte Gehalte an Fe, S und Cl besitzen.

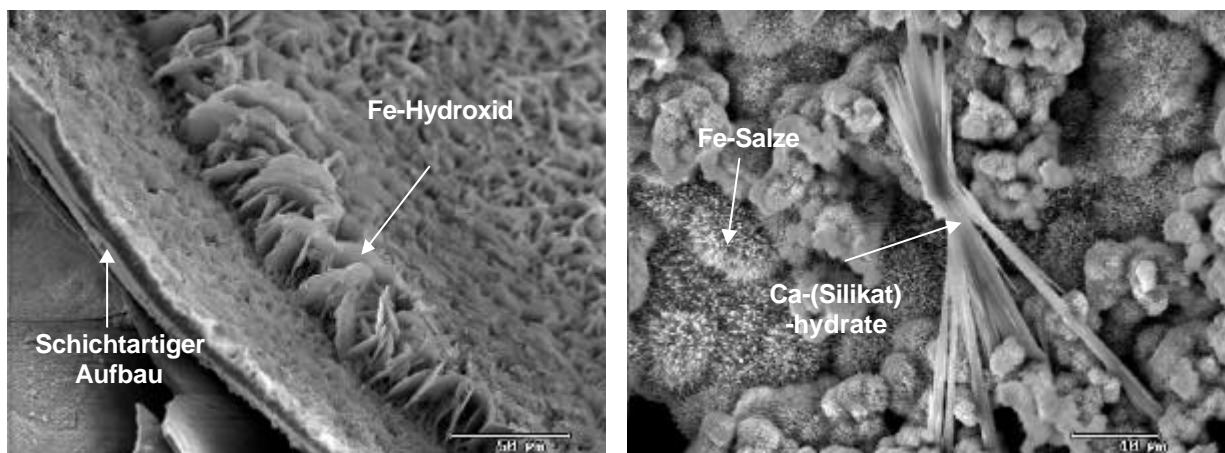


Abb. 62: Blasenförmige Korrosionserscheinung mit schichtartigen Aufbau auf Fe-Fragment. Links: Innenseite, bedeckt mit Fe-Hydroxiden. Rechts: Außenseite, bedeckt mit Fe-Salzen und Fe-führenden Ca-(Silikat)hydratphasen. Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Die Korrosion an Fe-Fragmenten äußert sich oft durch die Bildung von Blasen verschiedenen Durchmessers. Abb. 63 zeigt die Oberfläche eines korrodierten Eisendrahtes. Die gesamte Oberfläche des Drahtes ist mit runden Blasen verschiedenen Durchmessers ($< 500 \mu\text{m}$) bedeckt. Sie zeigen eine glatte bräunlich-schwarze Außenfläche. Die gelb-orange Innenfläche ist mit tafeligen Kristallen aus Lepidocrocit ($\gamma\text{-FeOOH}$) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) bedeckt, die

zu kleinen Kugeln aggregiert sind. Die beobachteten Fe-Hydroxide sind oft in Rosetten angeordnet, ähnlich wie es bei Sandrosen bzw. Barytrosen bekannt ist (Abb. 64).

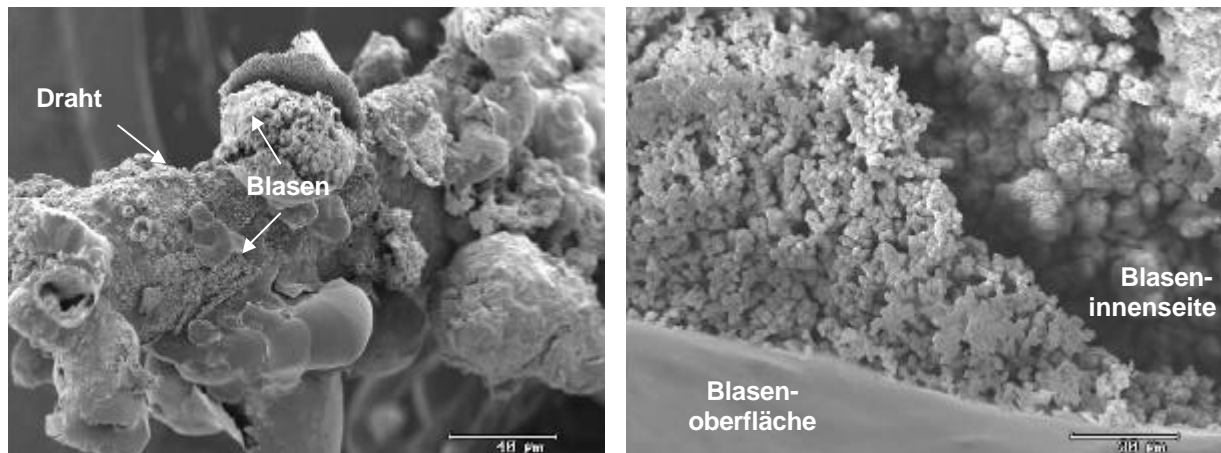


Abb. 63: Korrodierter Eisendraht; Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

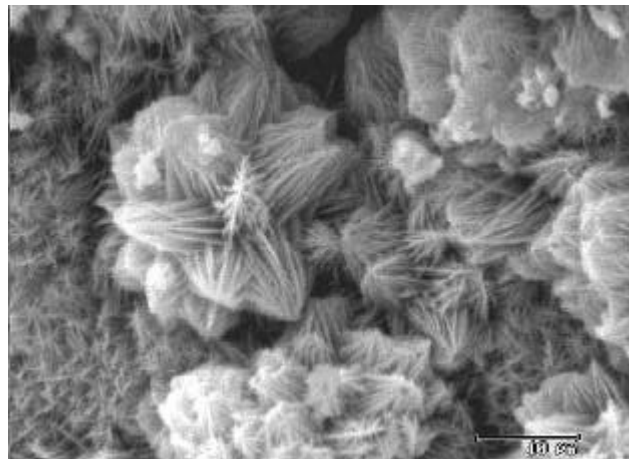


Abb. 64: Rosetten aus Fe-Hydroxiden; Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

In Abb. 65 ist ein weiteres Beispiel für die Metallkorrosion zu sehen. Im Gegensatz zu dem vorherigen Beispiel befinden sich die in Abb. 65 zu erkennenden Eisensalze (FeCl_2 oder FeCl_3) nicht auf der Außenfläche, sondern vielmehr geschützt in einer schmalen Tasche. Auch hier bedecken sie rasenartig, in Nestern angeordnet die Basisfläche. Auf der Außenfläche haben sich tafelige Kristalle aus Lepidocrocit ($\gamma\text{-FeOOH}$) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) gebildet, die teils in Rosetten angeordnet sind. Die Korrosion von metallischem Eisen wird oft von der Bildung Fe-führender Ca-(Silikat)hydrate begleitet, die teils isoliert und eng verwachsen mit den anderen Korrosionsphasen auftreten.

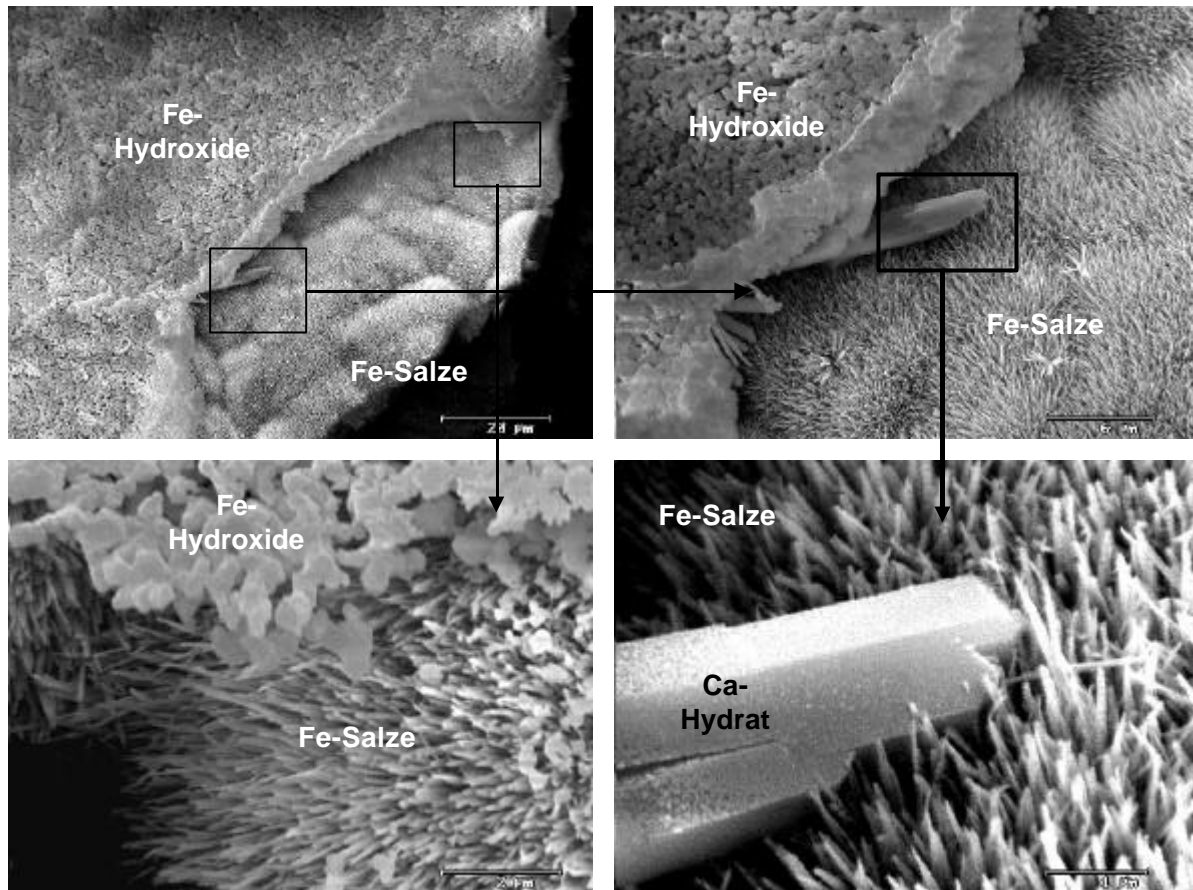


Abb. 65: Verschiedene Phasen bei Eisenkorrosion: Fe-Salze, Fe-Hydroxide und Fe-führende Ca-(Silikat)hydrate, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Neben der Bildung der nadeligen Kristalle der Fe-Chloride (FeCl_3) ist in wenigen Fällen auch das Auftreten der seltenen ferritischen Varietät des Friedel'schen Salzes ($\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zu beobachten [222, 223]. In Abb. 66 ist das ferritische Friedel'sche Salz als engmaschiges Geflecht aus feinen prismatischen Kristallen ($< 50 \mu\text{m}$) zu erkennen, das in manchen Bereichen durch größere lamellenartige Kristalle ($< 100 \mu\text{m}$) unterbrochen wird.

Gelegentlich weisen die Kristalle des ferritischen Friedel'schen Salzes geringe Spuren an Aluminium auf, so daß auf eine bis dahin nicht beobachtete Mischbarkeit zwischen der Al-Varietät und der Fe-Varietät des Friedel'schen Salzes geschlossen werden kann. Das Friedel'sche Salz wurde 1897 von G. M. FRIEDEL synthetisiert und chemisch, wie auch kristallographisch, charakterisiert. Das Friedel'sche Salz verfügt über eine Schichtstruktur, die aus hexagonal angeordneten und über Ca-Atomen verbundenen $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern gebildet wird. Im Bereich der Zementindustrie findet seine Erforschung immer mehr Bedeutung, da es in der Stahlbetonkorrosion über die Einbindung des anfallenden Chlors eine entscheidende Rolle spielt [224]. Im Prozeß der Stahlkorrosion tritt das Friedel'sche Salz nur kurz auf und geht relativ schnell wieder in Lösung.

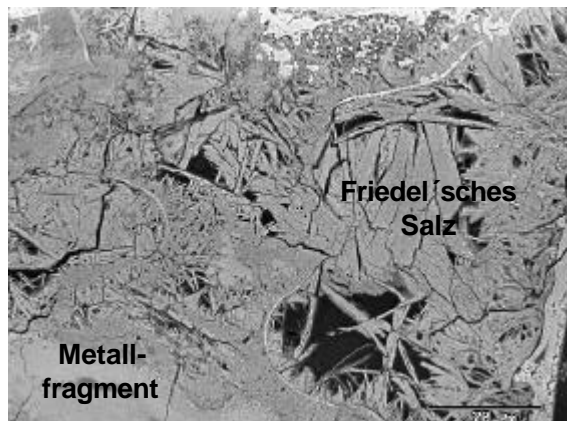
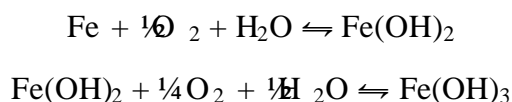
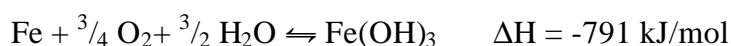


Abb. 66: Eisenkorrosion, ferritische Varietät des Friedel'schen Salzes $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Die Korrosion eines Metallfragmentes verläuft also über eine Reihe verschiedener Prozeßphasen, kontrolliert durch das lokale chemische Milieu. Systematische Studien dieser Prozesse liegen den Arbeiten von [86] und [225] zugrunde. So wird elementares Eisen im Kontakt mit Wasser, welches gelösten Sauerstoff enthält, über Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert. Die Bruttoreaktion kann wie folgt beschrieben werden:



Die Oxidationsreaktion lautet zusammenfassend wie folgt:



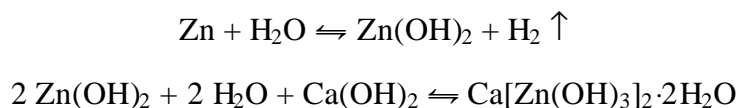
Bei der orange bis gelblich erscheinenden dreiwertigen Fe-Hydroxidphase handelt es sich um den orthorhombischen Lepidocrocit ($\gamma\text{-FeOOH}$). Durch Alterung kann sich Lepidocrocit in die stabilere orthorhombische Goethitphase ($\alpha\text{-FeOOH}$) umwandeln. Die Fe-Hydroxidphasen sind in Wasser schwer löslich. Bei Gegenwart von Fe^{2+} -Ionen und bei genügender Alkalinität des Elektrolyten kann Lepidocrocit unter Freisetzung von H_2O zum schwarz erscheinenden Magnetit (Fe_3O_4) reduziert werden. Beide Phasen verfügen über ein dichtest gepacktes kubisches Sauerstoffteilgitter. Bei entsprechenden chemischen Milieu kann Magnetit zu Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oder Lepidocrocit ($\gamma\text{-FeOOH}$) oxidiert werden [226].

Der Korrosionsgrad des Eisens nimmt mit sinkender Temperatur ab. Bodenuntersuchungen zeigen, daß die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen und die Transportkapazität des gelösten Fe^{3+} -Ions mit zunehmender Chloridionenkonzentration im Lösungsmedium steigt. Das Fe^{3+} -Ion fällt dann unter der Bildung von Fe-Salzen, wie Molysit (FeCl_3) und $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aus [227, 228]. Bei Anwesenheit von Wasser neigen FeCl_3 und Fe-Chlorid-Lösungen bei

vorhandenem Sauerstoff zur Hydrolyse unter Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ihre Lösungen reagieren sauer. Ein Teil des gebildeten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ geht in die kolloidale Form über und kann als Fe^{3+} -Oxid-Hydrosol abtransportiert werden. Die nach den beschriebenen Gleichungen gebildete Rostschicht ist infolge der dabei auftretenden Oxidations-, Hydrations-, Dehydrations- und Fällungsreaktionen inhomogen und hat Poren und Spalten, in denen die geschilderten Reaktionen weiter ablaufen können. Mit zunehmender Dicke der Korrosionsschicht der Eisenfragmente werden die beschriebenen Reaktionen allmählich gehemmt. Die Korrosion der Eisenfragmente wird im wesentlichen über den pH-Wert und die gelösten Chloridionen im Lösungsmedium kontrolliert. Mit sinkendem pH-Wert und abnehmender Konzentration an gelösten Cl-Ionen werden die Korrosionsvorgänge immer stärker gehemmt.

Korrosionsvorgänge an Eisenlegierungen

Bestehen die korrodierten Metallfragmente aus einer Legierung, z. B. Fe-Zn- oder Fe-Al-Legierung, so kann es infolge der Korrosionsprozesse zu einer H_2 -Entwicklung kommen. Zink kann sowohl in saurer ($\text{pH} < 6$) als auch in alkalischer ($\text{pH} > 12$) Umgebung aufgelöst werden. Im mittleren pH-Bereich wird die Metalloberfläche durch oxidische Deckschichten (Passivität) gegen die Korrosion geschützt oder die Metallauflösung durch Salzdeckschichten gehemmt. Wie dem Potential-pH-Diagramm nach POURBAIX [229] zu entnehmen ist, liegt Zink im alkalischen Bereich in gelöster Form als $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ vor, bei pH-Werten unter 9,21 überwiegt Zn^{2+} (Abb. 67) [230]. Als festes Korrosionsprodukt bildet sich im alkalischen Bereich das metastabile $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und das stabile ZnO . Mit zunehmender Lagerung zeigen alterierende Schlacken ähnliche chemische Eigenschaften (Kalklöschung, Verfestigung durch Zementphasenbildung und Carbonatisierung) wie Zement und Beton. Erkenntnisse, die bei der Untersuchung von korrodierendem verzinktem Stahl in Beton gewonnen wurden, können daher durchaus auch bei der Korrosion von Zn-Legierungen in Schlacken herangezogen werden [231, 232]. In Anwesenheit von calciumreicheren Lösungen bildet sich auf Kosten der amorphen Zinkoxidschicht zusätzlich ein kristallines, schwerlösliches Calciumhydroxozinkat $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [233]. Nach BLANCO *et al.* [234] und LIEBER [235] kann die Reaktion folgendermaßen beschrieben werden:



In Anwesenheit von CO_2 aus der Luft wird die primäre, passivierende Deckschicht langsam in basische Carbonate umgewandelt. Diese Umwandlung kann eine lokale Aktivierung unter der Bildung von „Weißrost“ hervorrufen und so erhöhte Abtragraten zur Folge haben.

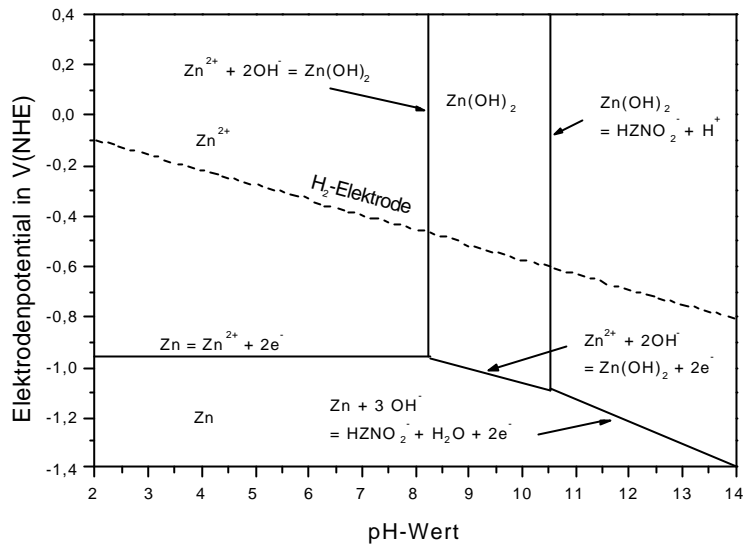


Abb. 67: Potential/pH-Diagramm des Zinks nach POURBAIX [229].

Aufgrund der beschriebenen Bildung von Wasserstoff kommt es infolge der Zinkkorrosion zu Entgasungsprozessen. Die Ausbildung von trichterähnlichen Gebilden auf der Metalloberfläche, sogenannte Entgasungstrichter, ist die Folge (Abb. 68).

Ähnlich wie bei der Eisenkorrosion bilden sich zuerst Korrosionsblasen, die mit zunehmender H₂-Entwicklung wachsen und letztendlich aufplatzen. Im Gegensatz zu den Blasen zeigen die Trichter keinen schichtigen Aufbau. Auch bei den Trichtern ist die Innenseite von Fe-Hydroxiden bedeckt, die allerdings in Spuren Zn enthalten.

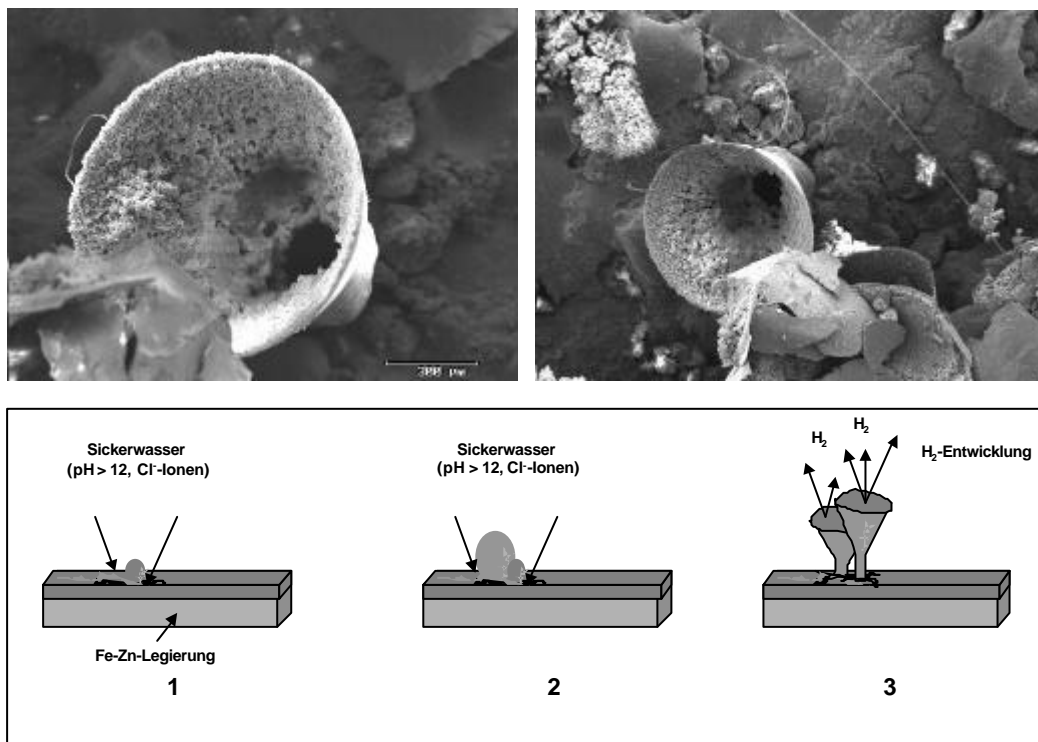


Abb. 68: Entgasungstrichter auf der Oberfläche einer Fe-Zn-Legierung; Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

3.3.2.2 Aluminium

Direkt nach Austrag der Schlacke aus dem Naßentschlacker setzt die Korrosion (Oxidations- und Hydrationsreaktionen) der Aluminiumfragmente ein. Infolge von Lösungs- und Fällungsvorgängen bilden sich gelartige Schichten, aber auch kristalline Phasen, wie Aluminiumhydroxide (Bayerit $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, Hydrargillit $\gamma\text{-Al(OH)}_3$) und Aluminiumsalze (Friedel'sches Salz).

Abb. 69 zeigt die Oberfläche einer bei Raumbedingungen gealterten Al-Fe-Legierung. Die frische Schlackeprobe wurde direkt nach dem Naßentschlacker entnommen und nicht getrocknet. Spontan zeigen sich auf der Oberfläche lange Fäden (Whisker) einer Al-Fe-O-Phase mit einer Dicke von wenigen μm .

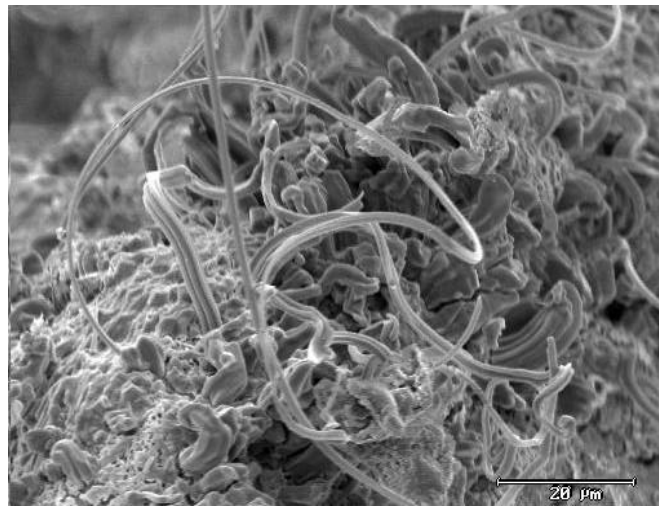


Abb. 69: Oberfläche einer bei Raumtemperatur gealterten Al-Fe-Legierung, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Der in Abb. 69 beschriebene Korrosionsprozeß ist eher selten. In der Regel korrodieren die Aluminiumfragmente und -legierungen über Blasenbildungen (Abb. 70, links oben) infolge der Wasserstoffentwicklung zu amorphen bzw. gelartigen Phasen, die sich in dünne Schalen ($< 10 \mu\text{m}$) um das korrodierte Fragment legen (Abb. 70, rechts oben). Das ausgefällte Gel unterliegt im Laufe der Zeit chemischen Umwandlungen, wie sie in Lösungen vor sich gehen, jedoch viel langsamer. So verändert sich die Adsorptionsfähigkeit, die Fähigkeit vom Gelzustand in den Solzustand zurückzukehren, das Gel altert. Hierbei treten physikalische Umwandlungen auf, wie z. B. Teilchenvergrößerungen. Die Moleküle oder Ionen gehen allmählich in den kristallinen Zustand über. Somit dient die Gelphase nur als Zwischenprodukt, aus dem sich dann kristalline Phasen, wie Hydroxide (u. a. Bayerit $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, Hydrargillit $\gamma\text{-Al(OH)}_3$) und Salze (u. a. Friedel'sches Salz $\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bilden (Abb. 70, links unten).

Die korrodierte Aluminiumoberfläche wird aufgrund der Anlösungsvorgänge allmählich porös. Dieser Bildungsprozeß ist oft schon makroskopisch in frisch gealterten und feuchten zu beobachten. So bilden sich auf der Oberfläche von metallischen aluminiumführenden Schlackepartikel gelartige Überzüge, die sich nach Trocknung allmählich zu einem weißen

feinen Kristallpulver umwandeln. Röntgenographisch handelt es sich dabei um eine Phasenmischung aus hexagonalen, metastabilen Bayerit (α -Al(OH)₃) und Hydrargillit (γ -Al(OH)₃) mit einem großen Anteil an amorphem Material. Diese Phasenagglomerationen konnten auch im Schlackeversuchsberg beobachtet werden. Sie bildeten oft linsenartige Nester mit einem Durchmesser von mehreren cm (< 6 cm), die teils noch unkorrodierte Metallfragmente enthielten. Diese gelartigen Linsen konnten in den Bohrkernen nicht mehr beobachtet werden. Ein Teil der gelösten Aluminiumionen wird über das Lösungsmedium abtransportiert, um dort mit anderen Phasen zu reagieren.

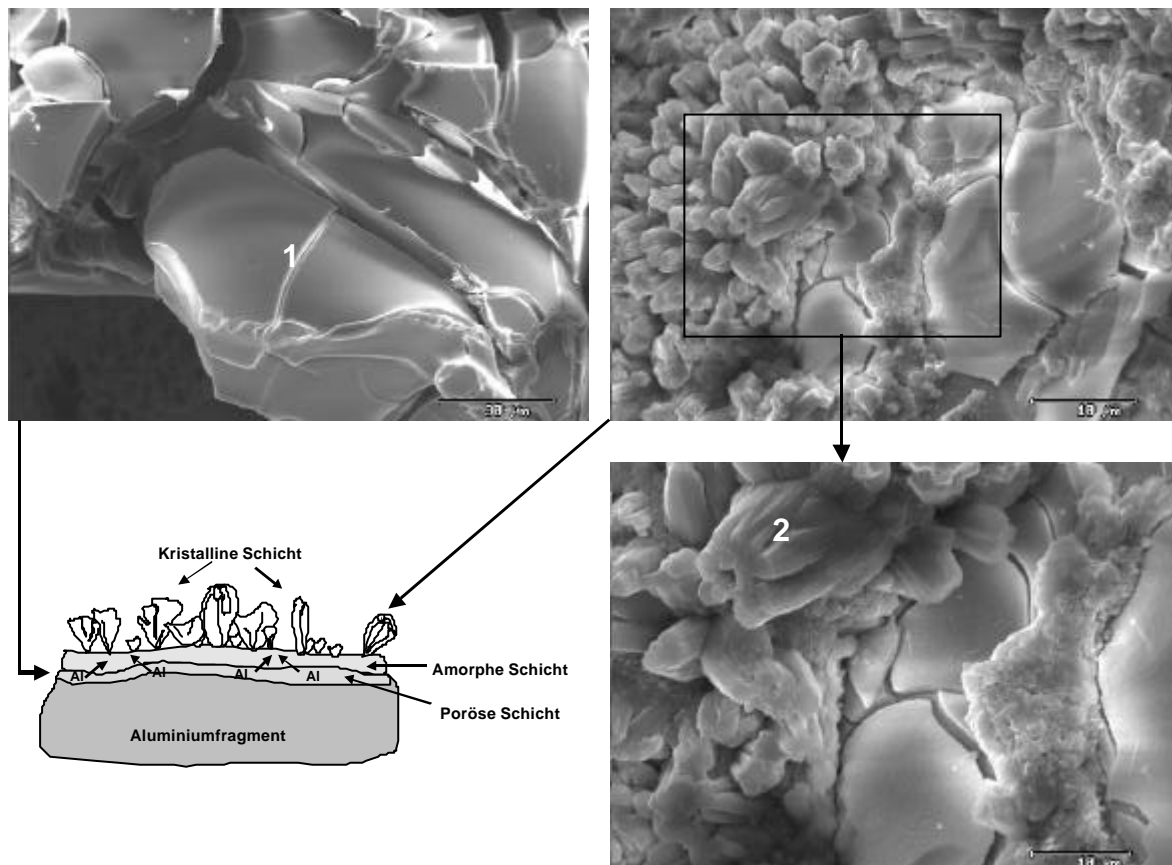


Abb. 70: Links: Amorphe Phase eines korrodierten Aluminiumfragmentes. Rechts: Aufbau einer Korrosionsschicht um ein Aluminiumfragment: (1) amorphe Phase (2) Al(OH)₃-Kristalle, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Das nächste Beispiel (Abb. 71) zeigt die Ausbildung von Al-Hydroxidkristallen auf der Oberfläche eines Al-Fragmentes. Die Kristalle sind entlang einer Kreislinie angeordnet.

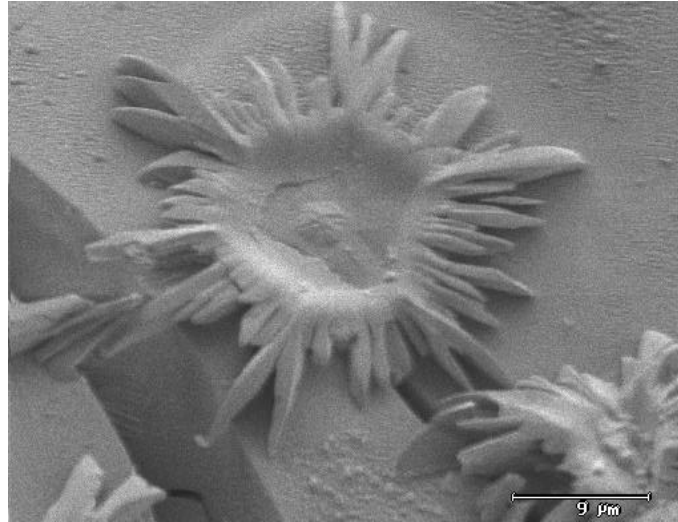


Abb. 71: Al-Hydroxidkristalle ($\text{Al}(\text{OH})_3$) auf der Oberfläche eines korrodierten Al-Fragmentes, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Abb. 72 zeigt korrodierte Aluminiumfragmente Al^0 , die vollständig von einem Saum aus Al-Hydroxiden (dunkelgrau) umgeben sind. Die Säume sind zwischen 5 – 20 mm dick und erscheinen in amorphen bis gelartigen Charakter; idiomorphe Kristalle sind nicht zu erkennen. Ähnlich einer Brotkruste ist die Oberfläche der Korrosionssäume aufgeplatzt und zerklüftet.

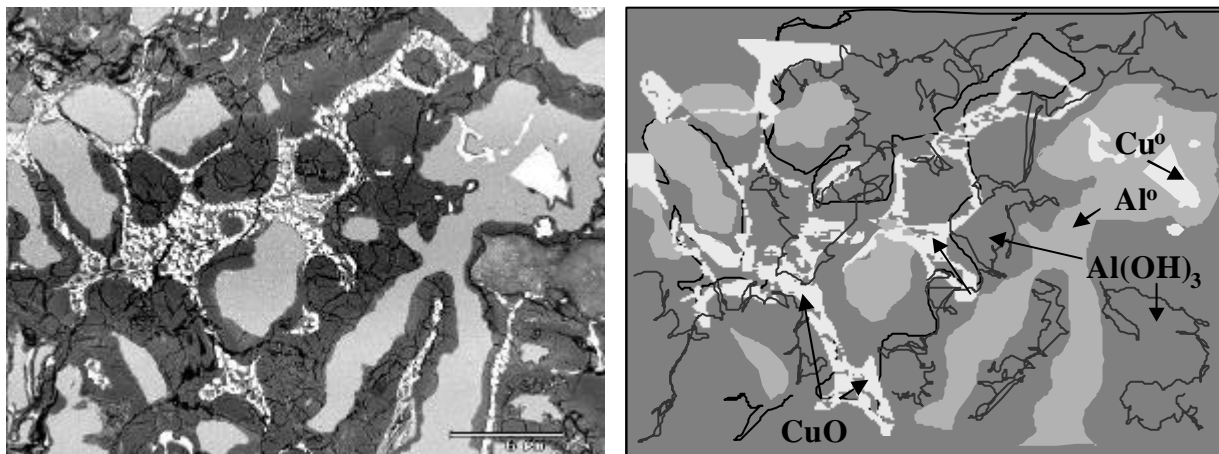


Abb. 72: Korrodiertes Aluminiumfragment: Cu^0 (weiß), CuO (weißgrau), Al^0 (hellgrau), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (dunkelgrau), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Auch Abb. 73 zeigt ein Beispiel eines korrodierten Aluminiumfragmentes. Es handelt sich hier um kein anpoliertes Präparat, sondern um eine Bruchprobe, da die Probe in einem möglichst unverletzten Zustand untersucht werden sollte. Im Zentrum der BSE-Aufnahme ist ein metallisches Aluminiumfragment Al^0 (hellgrau) zu erkennen. Das Fragment wird vollständig (ca. 50 μm) von einer Phase umsäumt, die sich aus Ca, S, Al und O zusammensetzt, in Spuren ist auch Cl enthalten. Dem Chemiesmus nach handelt es sich hier vermutlich um Ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Es sind keine einzelnen Kristalle zu erkennen. Der Korrosionssaum zeigt oberflächlich eher einen amorphen bis gelartigen

Charakter. Die schlechte Bildqualität ist auf die Materialeigenschaften und die daraus bedingte Probenpräparation zurückzuführen.

Ettringit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ist in der Zementforschung als Frühfestiger bekannt und wird zu den komplexen Hydraten, den Ca-Aluminatsulfhydraten gezählt [236]. Bei hohem Wassergehalt und Anwesenheit von Sulfat ist Ettringit nicht stabil und reagiert über das sogenannte „Sulfattreiben“. Die Folge ist eine Volumenvergrößerung und eine allmähliche Zerstörung des Zementes [237 - 239]. Ettringit konnte nur in den ersten Monaten in den gealterten Schlacken mit dem Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen werden. Die 2 Jahre alten Schlacken (Bohrkerne) zeigen bis auf 3 Fundstellen keinen Ettringit mehr. Diese Beobachtung deutet auf einen relativ schnellen Abbau dieser Phase während der Alterung hin. Ein Nachweis mit der Röntgendiffraktometrie war nicht möglich.

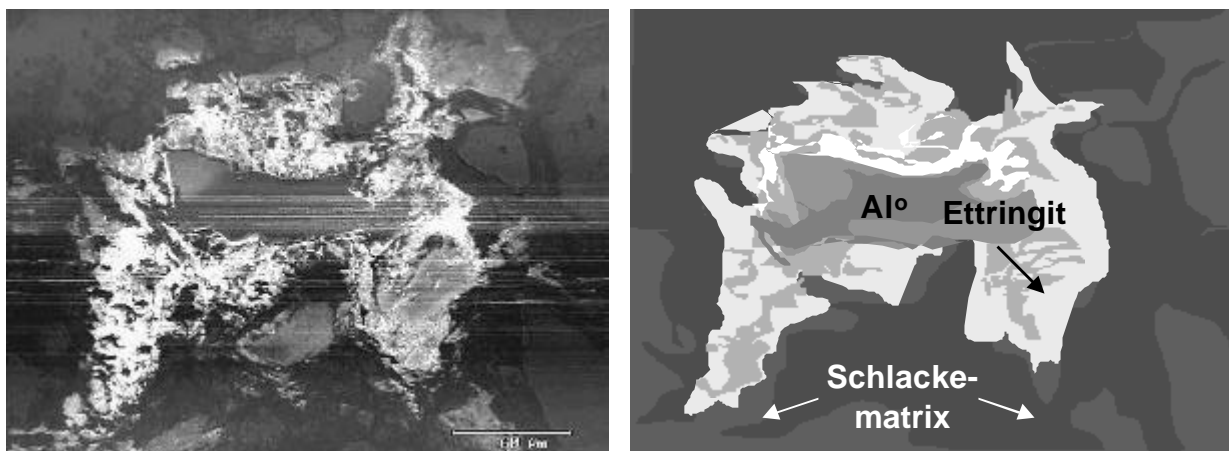


Abb. 73: Korrodiertes Aluminiumfragment, eingebettet in glasiger Matrix mit Mineralfragmenten: Al° (hellgrau, mitte), Ettringit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (weiß, Saum), Schlackematrix (dunkelgrau), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Häufig zeigen die korrodierten Aluminiumfragmente die Ausbildung von Aluminiumsalzen (Abb. 74). Sie bilden in der Regel geschlossene Säume (10 – 30 μm) um die korrodierten Partikel und weisen engmaschige feinlamellare Strukturen auf. Auch hier handelt es sich um das bereits bei der Eisenkorrosion (Kap. IV 3.3.2.1) beschriebene Friedel'sche Salz, allerdings um die Al-Varietät mit der Formel $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [222, 223]. Bei der Korrosion von Al-Zn-Legierungen konnte die Bildung des Friedel'schen Salzes unter Einbindung von bis zu 10 Gew.-% Zn beobachtet werden.

Das nächste Beispiel zeigt ein korrodiertes elementares Aluminiumfragment, das von einer bis zu 200 μm dicken Schicht eines Al-Salzes umgeben ist (Abb. 75). Auch hier handelt es sich um das oben beschriebene Friedel'sche Salz, allerdings um die Al-führende Varietät $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das rechts im Kontakt zu einer weiteren aluminiumhaltigen Korrosionsphase, einem Al-Hydroxid (vmtl. Hydrargillit $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) steht. Die Al-Hydroxidphase zeichnet sich durch ihre feinblättrige und fließende Textur aus. Hingegen fehlt dem Friedel'schen Salz seine typische lamellare Struktur; es erscheint vielmehr gelartig erstarrt. Die Oberfläche ist durch Spannungsrisse zerfurcht. Infolge der thermischen Bean-

spruchung während des Verbrennungsprozesses ist die Bildung von Subkörnern im Aluminiumfragment zu beobachten, die sich in das Friedel'sche Salz fortsetzen.

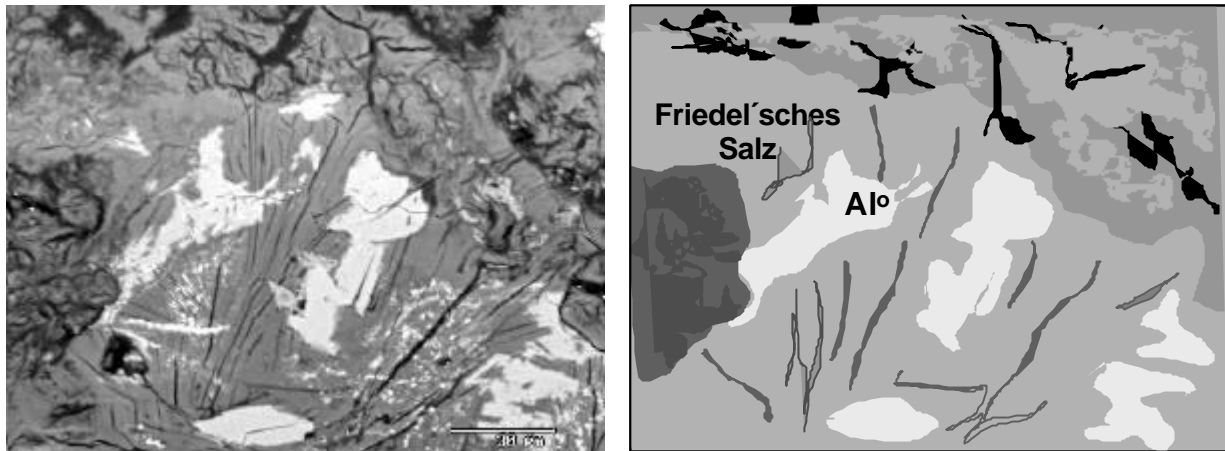


Abb. 74: Korrodiertes Aluminiumfragment: Elementares Aluminium Al^0 (hellgrau), Friedel'sches Salz (mittelgrau), Al-Hydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ (grau), Schlacken der MVA Ingolstadt, REM/BSE.

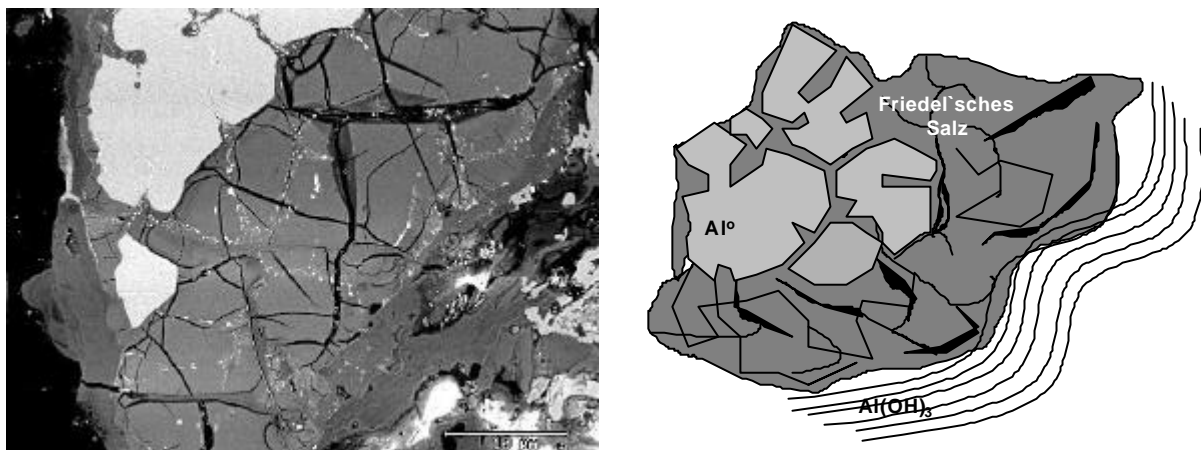
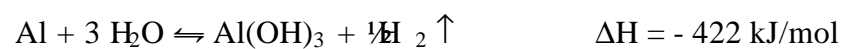
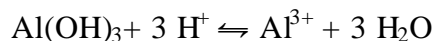


Abb. 75: Korrodiertes Aluminiumfragment: Elementares Aluminium Al^0 (hellgrau), Friedel'sches Salz (mittelgrau), Al-Hydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ (grau), Schlacken der MVA Ingolstadt, REM/BSE.

Metallisches Aluminium korrodiert unter Wasserstoffentwicklung exotherm zu Aluminiumhydroxiden. Neben dem metastabilen Bayerit ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) handelt es sich dabei auch um die stabilere Phase Hydrargillit ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). Die Reaktion lautet wie folgt:



Im Bereich pH 5 – 8,5 ist Al praktisch unlöslich. In Säuren (pH < 5) gelöst bildet es Al^{3+} -Ionen, in Basen (pH > 8) kommt es zur Bildung von Hydroxokomplexen $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (amphoter) [240]:



Abhängig vom chemischen Milieu kann es somit auch zur Bildung von Al-Salzen, wie dem Friedel'schen Salz, kommen.

Die Aluminiumfragmente sind häufig durch eine Oxidschicht passiviert und somit eigentlich gegen Verwitterungsprozesse relativ gut geschützt. Die schützende Aluminiumoxidschicht kann aber bei stark alkalischen pH-Werten (> 11) gelöst und durch Aluminatbildung laufend beseitigt werden. Die Oberfläche steht also ständig weiteren Korrosionsprozessen zur Verfügung. Ferner weisen die Fragmentoberflächen infolge der Verbrennungsvorgänge starke Verletzungen auf (z. B. Risse, Löcher). Das aggressive Lösungsmedium (pH 12) findet somit zu Beginn der Deponierung genügend Angriffsfläche. Verschiedene Studien bestätigen diese Beobachtungen [10]. Die gelösten Chloridionen und die erhöhten Temperaturen im Deponiekörper beschleunigen den Vorgang.

Mit wachsenden Korrosionssäuren sinkt die Korrosionsgeschwindigkeit des metallischen Aluminiums. Auch der fallende pH-Wert von ca. 12 (frische Schlacken) auf ca. 5 – 6 in 3 - 4 Monate alte Schlacken und die Abnahme der Konzentrationen der gelösten Cl-Ionen wirken hemmend auf die Korrosionsvorgänge (Schlackeberg, ausreichende Befeuchtung).

Es ist davon auszugehen, daß in den ersten Monaten Schlackelagerung vor allem die reaktive Feinkornfraktion ausreagiert hat [41]. Die Hydratation von größeren Aluminiumfragmenten benötigt mehr Zeit.

3.3.2.3 Korrosion von Schwermetall-haltigen Verbindungen (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr)

Für die Lösung von Schwermetallen konnte eine Bildung von diskreten Korrosionsphasen in den gealterten Schlacken beobachtet und dokumentiert werden. Lösungs- und Fällungsprozesse bestimmen ihre Alteration. Schwermetalle werden nur in geringen Konzentrationen in frischen und gealterten Schlacken gelöst, ähnlich wie es HIRSCHMANN *et al.* [29] und FÖRSTNER *et al.* [41] in ihren Arbeiten zur Schwermetallfreisetzung von Schlacken beobachtet haben. Nur für Zn, Cu und Pb konnte in den Ingolstädter Schlacken eine erhöhte Mobilisation nachgewiesen werden (Kap. IV 5). Die Mobilisation steht in enger Verbindung mit dem in den Schlacken vorherrschenden pH-Wert. Bei $\text{pH} > 12$ sind die Schwermetalle als negativ geladene Hydroxidspezies mobil, das allerdings nur im mikromolaren Bereich. Erst bei pH 8 geht Zn, und bei pH 6 Pb und Cu, in Lösung [3]. Die Löslichkeit kann durch Mechanismen, wie Adsorption oder Bildung von gemischten Festphasen, vermindert werden [3].

Mit Beginn der Lagerung setzt aufgrund der oxischen und salzhaltigen Sickerwasser-Bedingungen die Korrosion der schwermetallhaltigen primären Schlackenphasen, wie reine Metalle, Legierungen und Gläser, ein. Anfangs bilden sich Passivierungsschichten aus Oxiden und Carbonaten um die korrodierenden Partikel aus, die diffusionshemmend wirken können. Jedoch ist mit sinkendem pH-Wert und entsprechender Sauerstoffzufuhr eine fortschreitende

Korrosion zu beobachten. Im Gegensatz zu FÖRSTNER *et al.* [41] konnte für die Silikate, wie Pyroxen, Melilith und Monticellit, keine Korrosion beobachtet werden, so daß die darin gebundenen Schwermetalle (überwiegend Zn) relativ stabil während den ersten zwei Jahren Lagerung eingebunden vorliegen. Die Festlegung der Schwermetalle erfolgt teils über direkt Fällung als Carbonate, Hydroxide und Salze (Sulfate, Chloride) aus dem Schlackeeluat, teils werden die Schwermetalle in sogenannte Wirtsphasen eingebaut. Dieser Einbau kann durch Substitutionsprozesse direkt in die Struktur erfolgen [241], teils werden auch zunächst eigenständige Schwermetallkomplexe gebildet, die dann als Zwischenschichten in die Wirtsphase eingelagert werden (siehe Verfestigungsreaktionen, Kap. IV 3.3.4.2). Ebenso häufig kann jedoch auch eine Festlegung der Schwermetalle über Sorption an Festphasen erfolgen. Die verschiedenen Bildungs- und Bindungsmechnismen werden im folgenden beschrieben und an einzelnen Beispielen veranschaulicht. In Abb. 83 sind die Ergebnisse schematisch nochmals zusammengefaßt.

Die korrodierten metallischen Cu-Fragmente zeigen einen grün-blauen Überzug, der gewöhnlich aus einer gelartigen Masse besteht. In Hohlräumen findet man gelegentlich auch idiomorphe (kubisch, pseudorhomboedrisch, prismatische) Cu-Salzkristalle. Häufig beobachtet man auch die Bildung von basischen Carbonaten (Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)$, Azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)$), ähnlich wie es AUGSBURG *et al.* [47] bei der Verwitterung von kupferfragmenthaltigen Schlacken beobachtet hat.

Abb. 76 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser gelartig erstarrten Phasen (links). Teilweise zeigen sich auch traubig-nierige Ausblühungen mit sphärolithischem Aufbau (rechts). Das in Abb. 76 links gezeigte Beispiel setzt sich im wesentlichen aus Cu, Cl und Al zusammen, untergeordnet sind Fe und Ca zu beobachten. Bei Beispiel Abb. 76, rechts, handelt es sich um eine reine Cu-S-Verbindung.

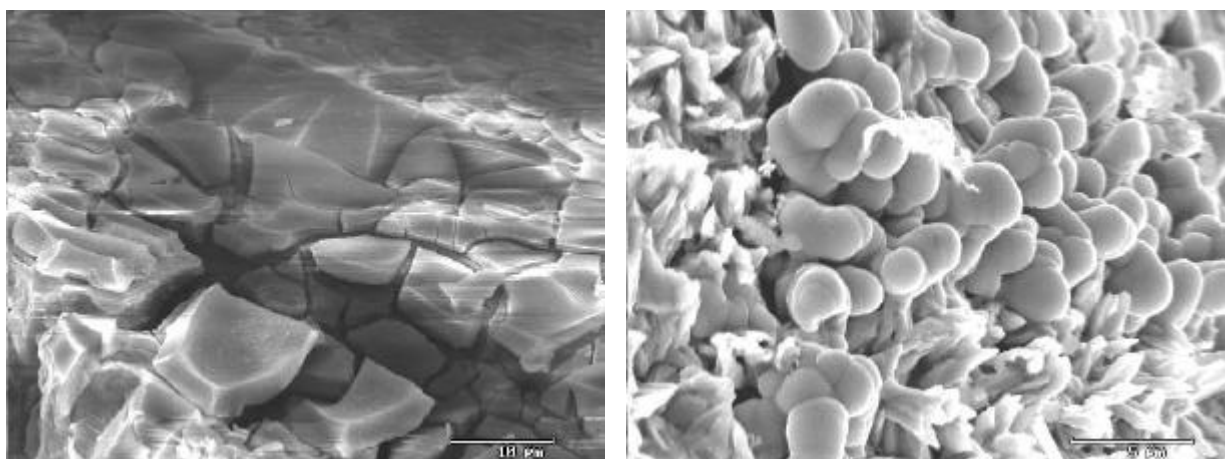


Abb. 76: Kupferkorrosion. Links: Gelartiger Überzug aus Cu, Cl, Al, Fe, Ca. Rechts: Gelkugeln aus Cu-Sulfat, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Daneben ist das Ausfällen von einzelnen Kristallindividuen verschiedener Salzphasen auf der korrodierten Fragmentoberfläche anzutreffen (Abb. 77).

Neben kubisch kristallisierten Cu-Salzen (Abb. 77, links oben: CuCl_2 oder $2\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sind oft schuppenartige Kristalle zu beobachten, die zu Kugeln aggregiert sind (Abb. 77, rechts oben: Cu-Al-Fe-S-Cl-Verbindung). Selten werden sie auch in pseudorhomboedrischem (Abb. 77, links unten, CuSO_4 oder $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oder prismatischem Habitus (Abb. 77, rechts unten, CuSO_4 oder $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) angetroffen.

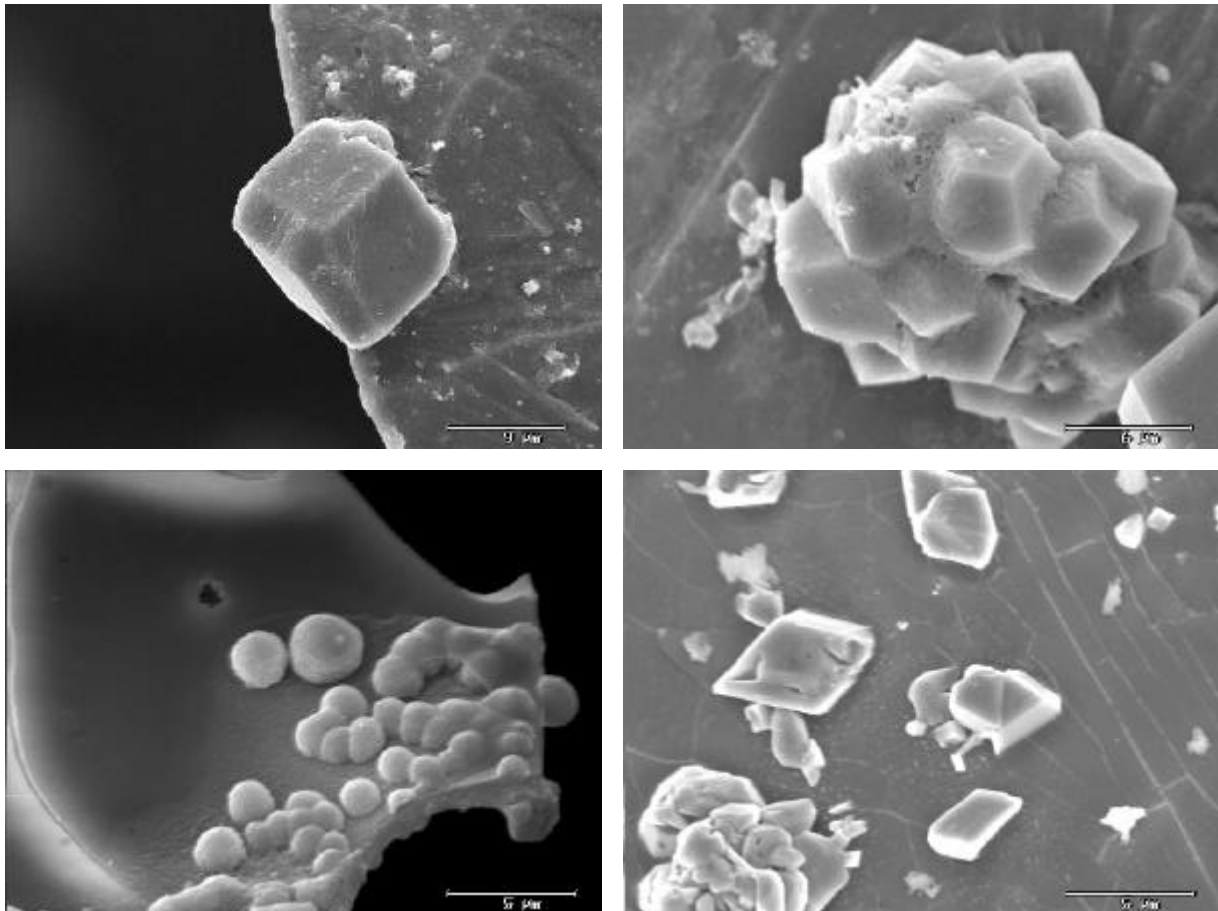


Abb. 77: Cu-haltige Salzphasen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Abb. 78 zeigt ein korrodiertes Cu-Fragment, eingebettet in einer Cu-haltigen Glasschmelze. Es handelt sich dabei um eine bei Raumbedingungen gealterte und nicht getrocknete Schlackeprobe. Nach ca. 1 Woche ist die Fragmentoberfläche infolge der Kupferverwitterung mit kleinen Cu-Sulfat-Kriställchen dicht bedeckt. Um das korrodierte Cu-Fragment, aufgewachsen auf der Cu-haltigen Glasmatrix, hat sich ca. 5 μm dicker Saum aus Cu-Sulfatdendriten (wenige nm) gebildet.

Auch bei Cu-Zn-Legierungen ist ein breites Spektrum an verschiedenen Salzen zu beobachten. Neben selten anzutreffenden Gelphasen, bilden die Zn-führenden Legierungen überwiegend - infolge ihrer Korrosion- nadelige und tafelige, pseudorhomboedrische Kristalle aus. Dabei zeigt sich, daß die Zn-Ionen bevorzugt mit den gelösten Chloridionen als Zn-Chloride ausfallen. Die gebildeten Zn-Chloride sind gewöhnlich als nadelige Kristalle vertreten, die meistens sphärolithisch angeordnet sind (Abb. 79). Häufig bedecken sie in dichten Nestern rasenartig die Korrosionsoberfläche.

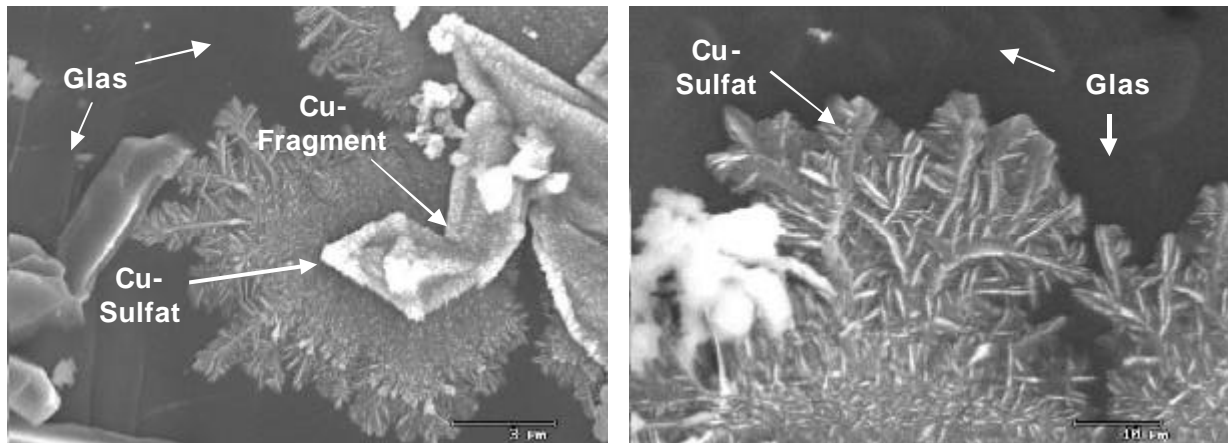


Abb. 78: Bei Raumtemperatur korrodiertes Kupferblech. Hellgraue Dendriten: Cu-Sulfat, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

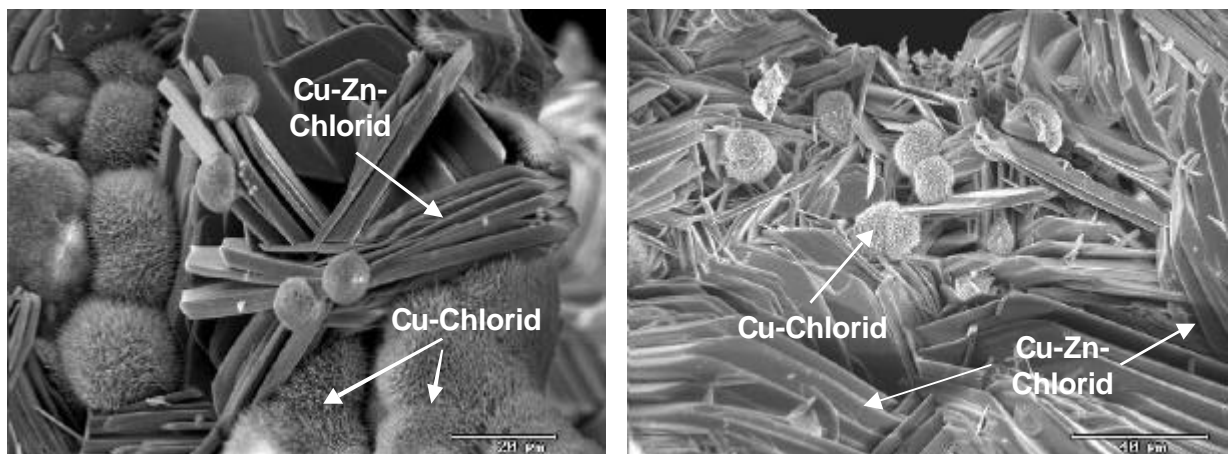


Abb. 79: Zn-Chloride. Links: Cu-Zn-Chloride. Rechts: Zn-Chloride. Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Abb. 80 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Cu- und Cu-Zn-Chloriden und -Sulfaten und spiegeln so die Vielfalt der Schwermetallsalze der Müllverbrennungsschlacken wider. Die Aufnahme Abb. 80, links oben, zeigt tafelige Kristalle aus Cu-Sulfaten, eng vergesellschaftet mit Cu-Zn-Chloriden (nadeliges Kugelaggregat). Teils sind die Sulfatkristalle in lockeren Aggregaten angeordnet, wie es in der Aufnahme Abb. 80, rechts oben, für Cu-Zn-Sulfat zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu können die Cu-Zn-Sulfate aber auch, parallel zu ihrer Basisfläche angeordnet, dichte Phasenaggregate bilden (Abb. 80, links unten). An anderer Stelle zeigen sich die Sulfatkristalle als isolierte oder in Kugeln geschichtete, abgerundete schmale Scheiben (Abb. 80, rechts unten).

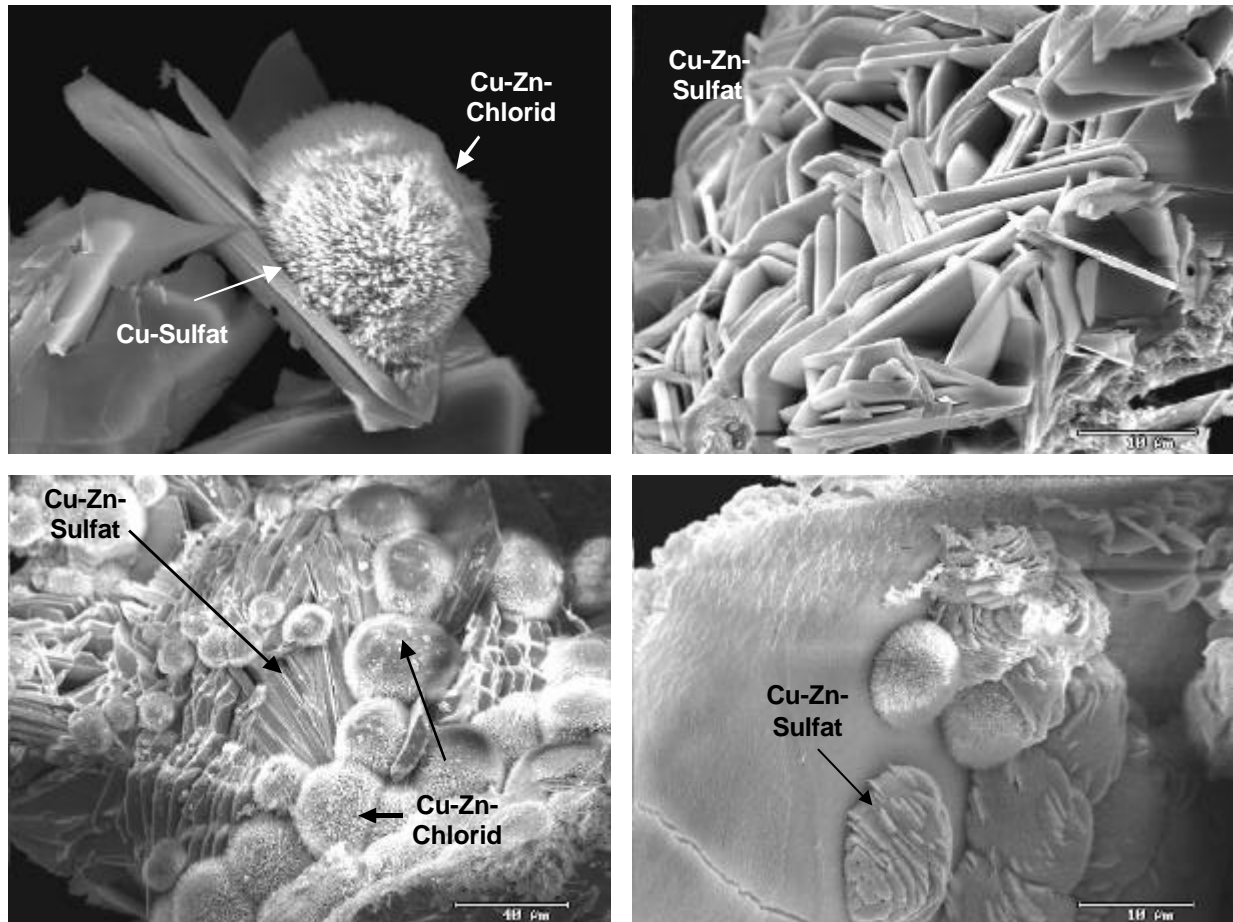


Abb. 80: Cu-Chloride und –Sulfate, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Ebenso können auch Doppelsalze aus Cu, S, Cl und Ca angetroffen werden. Sie bilden gewöhnlich tafelige Kristalle oder dünne Leisten aus (Abb. 81).

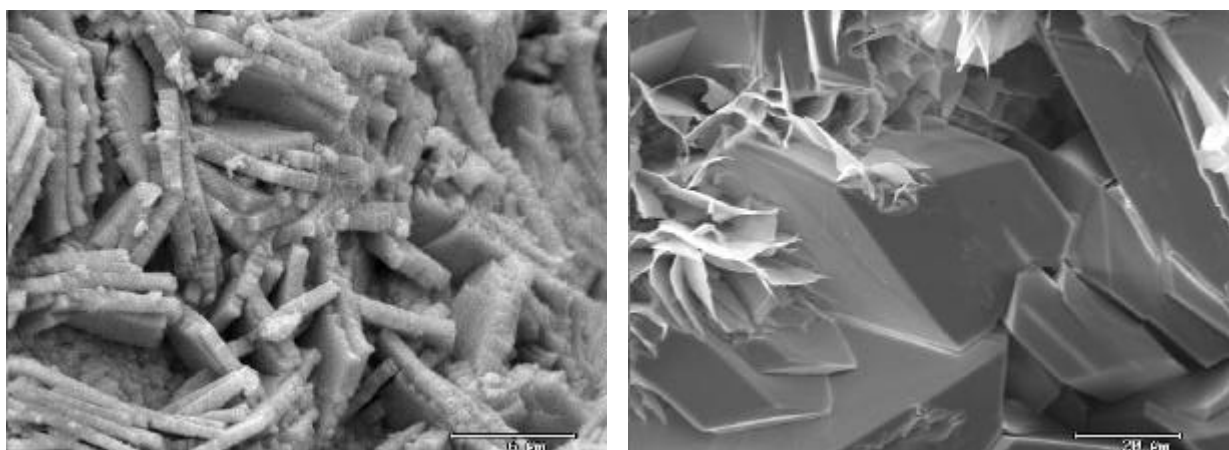


Abb. 81: Tafelige Kristalle aus Cu-Cl-S-Ca-Verbindung, Schlacken der MVA-Ingolstadt; REM/SE.

Eine entscheidende Rolle zur Fixierung der Schwermetalle spielt die Bildung der Ca-(Silikat)hydrate (siehe Verfestigungsprozesse Kap. IV 3.3.4.2). Ca-(Silikat)hydrate, wie Zementphasen (z. B. C-S-H, C-A-H), Tri- und Monosulfate (z. B. Ettringit), sowie Zeolithe,

können über Einbau und Sorption die Fixierung und Freisetzung der Schwermetalle wesentlich beeinflussen [41].

Bei entsprechendem chemischen Milieu können die gebildeten Schwermetallphasen wieder in Lösung gehen und erneut in den Schlacken festgelegt werden. Um diesen Vorgang zu veranschaulichen, wurde ein mit Cu-Salzen bedecktes Cu-Fragment mit destilliertem Wasser benetzt und bei Raumbedingungen getrocknet (Abb. 82). Die Salzkristalle erscheinen angelöst (Abb. 82, oben links und rechts). In der Aufnahme Abb. 82, unten links, sind neben angelösten Cu-Zn-Sulfaten nach dem Anlösungsprozess neuausgefällte Zn-Sulfate zu erkennen. Sie bilden dünne, gewellte Blättchen um die angelösten Kristalle aus. An manchen Stellen bilden die Neukristallisate schwammähnliche Strukturen aus (Abb. 82, rechts unten).

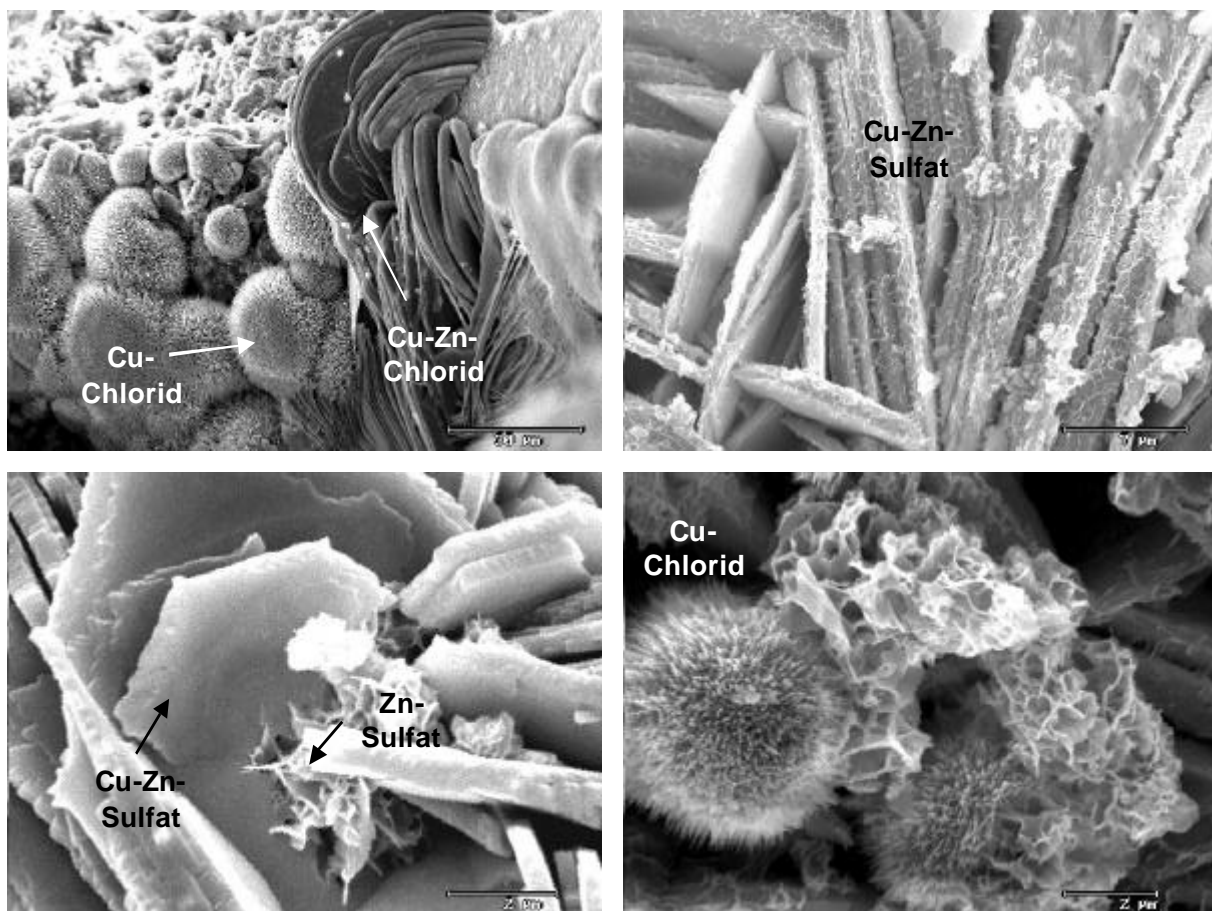


Abb. 82: Angelöste Cu- und Cu-Zn-Salze auf korrodiert Metalloberfläche, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Die Fixierung der Schwermetalle über Zementphasen ist langfristig nicht generell stabil. Bei Anwesenheit von CO_2 können die Ca-(Silikat)hydratphasen zu Carbonat und Kieselgel reagieren (siehe Carbonatisierung, Kap. IV 3.3.4.3).

Werden die gelösten Schwermetalle nicht wieder in Festphasen gebunden (Einbindung in die Kristallstruktur, Sorption), so kommt es zur Freisetzung der Schwermetalle. Die Festlegung der Schwermetalle erfolgt überwiegend durch Einbau in Carbonate und Hydroxide (sekundäre Neubildung der zweiten Generation) oder durch Sorption an Festphasen, wie Al/Fe-

Hydroxiden, Silikaten und Silikatgel [41, 242, 243]. Die Beobachtungen zeigen jedoch, daß auch diese Fixierung langfristig nicht stabil ist. Mit sinkendem pH-Wert kann es wiederum zur Lösung der Carbonate und Metalloxiden und -hydroxiden kommen. Nach STUMM *et al.* [63] sind für die Schwermetallfreisetzungen aus den entsprechenden Oxiden und Hydroxiden folgende pH-Werte zu nennen: Cd pH < 10-9, Cu pH < 8-7, Pb pH < 9-8, Zn pH < 9-8. Die Löslichkeit der Hydroxide (Ausnahme Cu(OH)₂) liegt im Vergleich zu den jeweiligen Carbonaten höher, so daß nach der Freisetzung aus den Hydroxiden in der Regel wiederum Carbonate gebildet werden [41].

Für Pb und Cd kann bereits im alkalischen Bereich bevorzugt eine Fixierung über Sorption an Fe-Hydroxiden erfolgen, im Gegensatz zu Zn, das nur eine schwache Affinität zu Fe-Hydroxiden zeigt [66, 67, 69]. Ni und Cu werden gewöhnlich nicht an Fe-Hydroxiden sorbiert. Teilweise erfolgt die Festlegung der Schwermetalle an amorphen SiO₂-Hydraten oder an Silikatgel, ähnlich wie es FENDORF *et al.* [243] für Cr(III) beobachtet hat, wobei die Sorptionsintensität zwischen pH 7 und 4 mit abnehmendem pH-Wert abnimmt.

Die beobachteten Mechanismen sind in Abb. 86 nochmals graphisch zusammengefaßt und sollen die komplexen Reaktionsprozeßabläufe schematisieren.

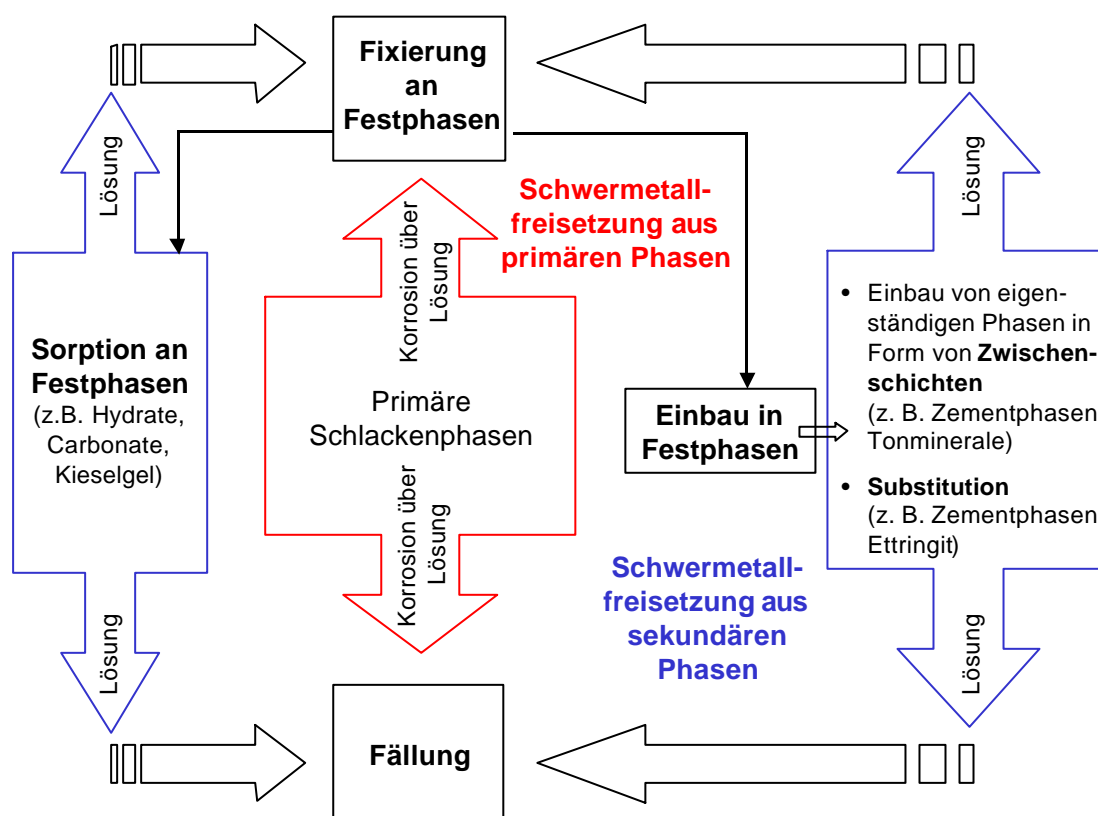


Abb. 83: Schematische Darstellung der Mechanismen zur Schwermetallfreisetzung in MVA-Schlacken.

3.3.3 Glaskorrosion

Da sich die untersuchten Schlacken im wesentlichen (teils bis zu 40 Gew.-%) aus glasigen Phasen zusammensetzen, war ihre Untersuchung von besonderem Interesse.

Abb. 84 zeigt die Oberfläche einer glasigen Schlackenprobe. Die Probe lagerte ca. 3 Monate in einem Schlackenberg. Die Oberfläche weist verschiedene Typen an Korrosionsstrukturen auf. Neben einer im Zentrum zu beobachteten rechteckigen Vertiefung sind geglättete Rippelspuren auf der korrodierten Oberfläche zu sehen. Beide Korrosionsstrukturen werden von kleinen warzenähnlichen Ausblühungen ($< 3 \mu\text{m}$) bedeckt. Die konzentrisch angeordneten Rippelstrukturen beschreiben typische Bruchstrukturen einer Glasoberfläche. Die gewöhnlich scharfkantigen Bruchkonturen erscheinen hier durch Anlösungsvorgänge geglättet. Die Korrosionsvertiefung zeigt die Negativform eines bereits herausgewitterten Minerals. Die idiomorphe Form, die Größe des verwitterten Minerals ($25 \mu\text{m}$) und die glasige Matrix deuten auf eine Quenchphase hin (Gehlenit, Pyroxen, Sulfid?). Die Warzen, die sich nach den oben beschriebenen Lösungsprozessen gebildet haben, besitzen einen sphärischen Habitus. Sie setzen sich aus Ca, Al, Si und aus Spuren an Na, Fe und Ti zusammen (Anhang 12, Probe P41_1). Die neugebildeten Phasen gehören zur Gruppe der Ca-(Silikat)hydratphasen⁶, die Zementphasen, Zeolithe, aber auch Ettringit umfaßt.

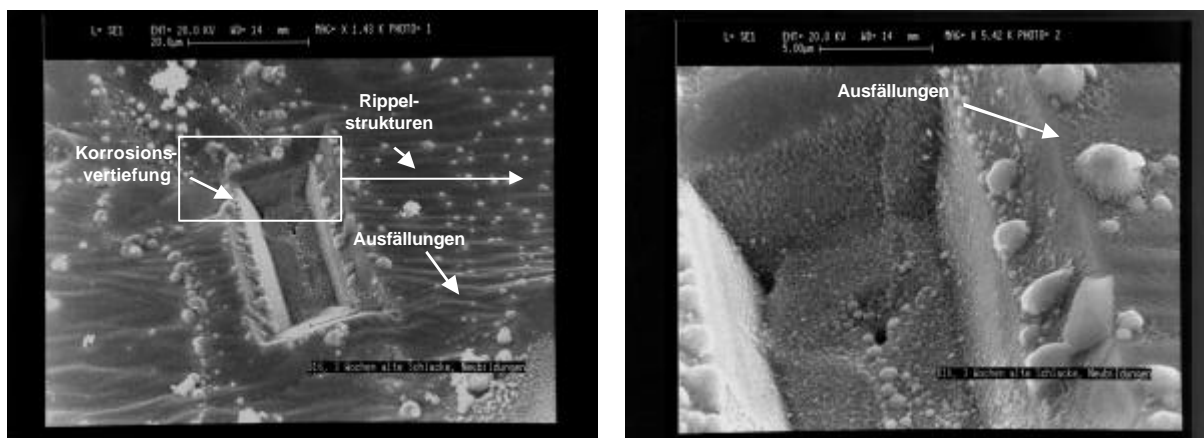


Abb. 84: Korrosionsstrukturen einer glasigen Schlackenoberfläche, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Die reaktiven Eigenschaften der glasigen Schlacke zeigen sich auch in Abb. 85. Die linke Aufnahme (Abb. 85, links) zeigt die Oberfläche einer eine Woche alten glasigen Schlackenprobe, die als REM-Probe präpariert und anpoliert wurde (siehe Kap. IV 2.1.3.1). In der mittelgrauen Glasmatrix ist ein dunkelgraues Quarzfragment zu erkennen. Die präparierte

⁶ Ca-(Silikat)hydrate bzw. Ca-(Silikat)hydratphasen werden hier als synonym für Calcium(silikat)-(aluminat)(ferrat)(sulfat)hydrate verwendet und umfassen die Gruppe der Calciumsilikathydrate (CSH), Calciumaluminat(ferrat)silikathydrate (CA(F)SH) und Calciumaluminat(ferrat)hydrate (CA(F)H) mit C = CaO, A = Al₂O₃, S = SiO₂, H = H₂O, wie auch Zeolithe und Mono- und Trisulfate (z. B. Ettringit).

Probe wurde nicht im Exsikkator aufbewahrt. Sie lagerte ungeschützt eine Woche unter normalen Raumbedingungen. Innerhalb wenigen Tagen bildeten sich auf der Oberfläche unter atmosphärischen Bedingungen nadelige Kristalle ($< 10 \mu\text{m}$) auf der polierten glasigen Oberfläche. Die neugebildete Phase setzt sich aus Si, Ca, Fe, Al, Na, Mg und Spuren an Ti zusammen (Anhang 12, Probe Rem9_19).

Auch unpolierte Schlacken zeigen die spontane Ausbildung neuer Phasen. In Abb. 85, rechts, ist die Oberfläche einer ca. zwei Wochen alten Schlackenbruchprobe zu sehen. Neben feinen, einige nm-großen unregelmäßigen Nadeln ist ein Aggregat aus dünnen nadeligen Kristallen zu erkennen. Auch diese Phasen setzen sich aus Si, Ca, Fe, Al, Na, Mg und Spuren an Ti zusammen.

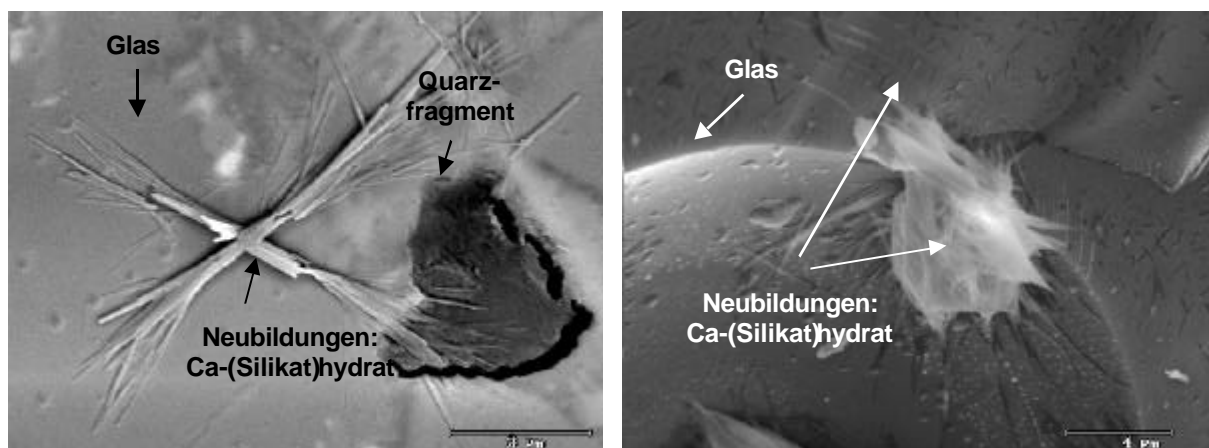


Abb. 85: Nadelige Kristalle auf korrodierter glasiger Schlackenoberfläche, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

In den untersuchten Schlacken konnten verschiedene Alterationsvorgänge an den Schlackenphasen beobachtet werden. In Abb. 86 sind diese Korrosionsvorgänge schematisch dargestellt.

Infolge des pH-Wertes von ca. 12 setzen Lösungsvorgänge der glasigen Schlackematrix direkt nach dem Naßentschlacker ein. Erhöhte Cl- und S-Konzentrationen, aber auch erhöhte Temperaturen im Lösungsmedium verstärken diesen Vorgang [244]. Soxlethversuche an Schmelzgranulaten zeigen teils eine Vervierfachung des gelösten Inventars bei einer Temperaturerhöhung von 30°C auf 75°C [212, 245]. Die gebildete Glaslösung kann nun direkt am Bildungsort als Ca-(Silikat)hydratphasen (u. a. Zementphasen, Zeolithe, Ettringit) ausfallen. Ein Teil der Lösung wird als Lösungsfracht abtransportiert, wo sie dann entweder über Reaktionen mit Festphasen (z. B. Metallphasen) in andere Korrosionsvorgänge eingreift oder ohne weitere Reaktionen einfach ausfällt.

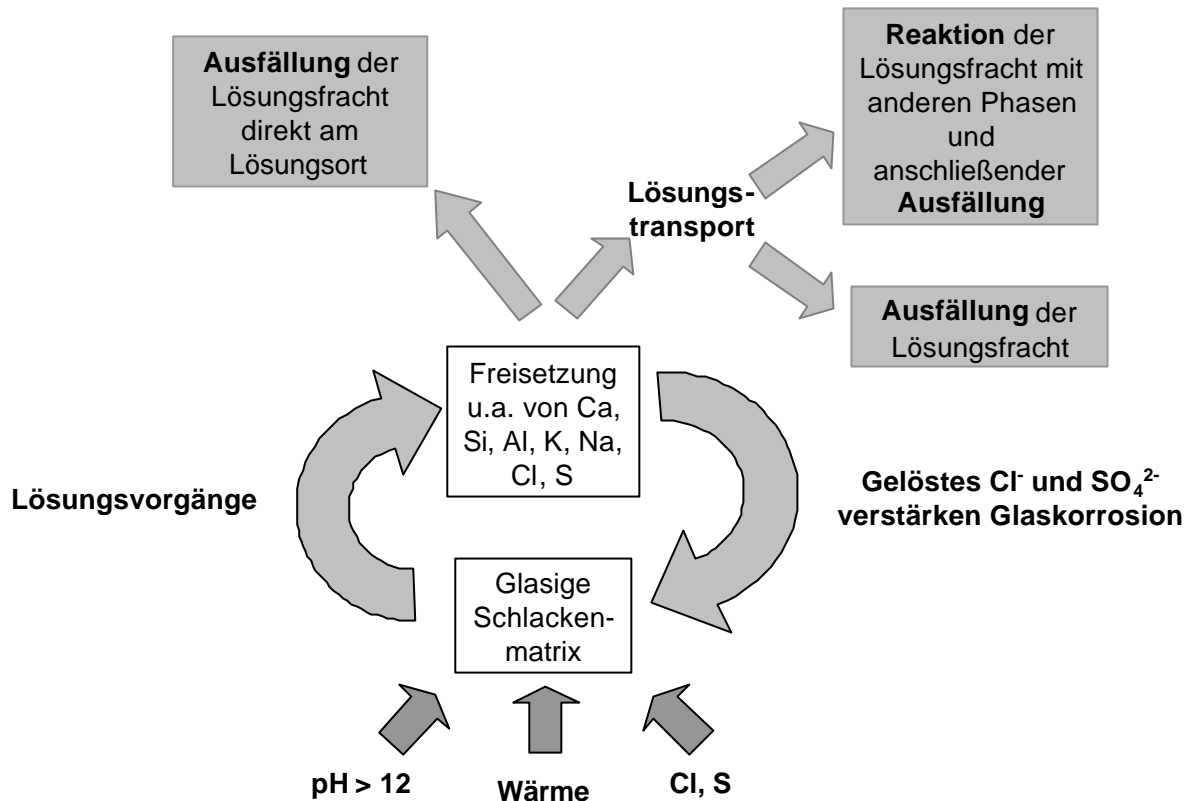


Abb. 86: Glaskorrosionsmechanismen in Schlacken der MVA Ingolstadt.

Die Untersuchungen zeigen, daß die glasigen Schlackenphasen infolge latent hydraulischer Eigenschaften einen metastabilen Zustand beschreiben. Vor allem die Schlackegläser mit erhöhten Chlor- und Schwefelgehalten sind bei Raumbedingungen nicht stabil. Ähnlich natürlichen vulkanischen Gläsern bildet sich in Folge der oberflächlichen selektiven Anlösung und anschließender Ausfällung eine wenige nm bis μm dicke, amorphe bzw. gelartige Schicht direkt auf den Schlackegläsern aus [95, 246 - 248], die sich in manchen Bereichen aus komplexen Schichten oder Schichtsystemen zusammensetzen [249]. Die endotherme Glaskorrosion wird dabei durch einen Auslaugungsprozeß (inkongruente Glaskorrosion) und durch die sogenannte Netzwerkauflösung (kongruente Glaskorrosion) bestimmt [212, 250 - 253], wobei die Ca-(Silikat)hydratphasen dann über Fällungs- und Hydratationsreaktionen gebildet werden. Dabei wird das Si-O-Netzwerk über die Hydratisierung von Di-Siloxanen zu Silanolen aufgespalten [244]. Die Reaktion lautet vereinfacht wie folgt:



Über einen langsamen Initialprozeß wird ein Netzwerkwandlerkation im Glas gegen ein Proton aus der Lösung ausgetauscht. Welcher Mechanismus - Ionenaustausch oder Netzwerkwandler - bei der Glaskorrosion dominiert, hängt von der vorherrschenden Temperatur und dem jeweiligen Glaschemismus, wie auch vom pH-Wert der Lösung ab. Die

angelöste Glasmatrix wird ausgelaugt und allmählich porös. Über Lösungsprozesse anderer leichtlöslicher Phasen (z. B. Salze) gelangen weitere Ionen (z. B. Mg, Na, K) in Lösung. Tritt diese Fremdlösung in Wechselwirkung mit der Schlackenoberfläche, so wird die amorphe Glasschicht allmählich in kristalline Phasen (Sekundärphasen) umgewandelt (Abb. 87). Teils werden aber auch gelöste Stoffe oberflächlich adsorbiert [212]. Bei den beobachteten kristallinen Phasen handelt es sich um Ca-(Silikat)hydratphasen, wie Ettringit, Tobermorit, Zeolithe (z. B. Chabasit, Natrolith), und eine Reihe an unbekanntenen Zementphasen (siehe Kap. IV 3.3.4.2) [212, 245, 254 - 256]. Bildungen von Schichtsilikaten (z. B. Illit), wie sie von ZEVENBERGEN *et al.* [8] in 12 Jahre alten Schlacken beschrieben werden, konnten hier nicht beobachtet werden.

Der Glaskorrosionsvorgang wird im wesentlichen durch den vorherrschenden pH-Wert und somit über den gelösten Kalk CaO und Portlandit Ca(OH)_2 , wie auch durch die in Lösung befindlichen und in der Glasmatrix eingebundenen Chloridionen, kontrolliert.

Nach HENCH [249] wirken die neugebildeten Schichten weiteren Lösungsprozessen entgegen. Jedoch kann aber der Einfluß einer sich bildenden Schicht oder eines Schichtsystems nicht präjudizierend als schützend angesehen werden. Viele Untersuchungen belegen keinen schützenden Einfluß, was z. B. mit der offenen Struktur und somit erleichterten Diffusion von Reaktionspartnern für den Ionenaustausch oder einer erleichterten Wanderung von Hydroxylmolekülen zur Si-O-Bindung erklärt wird [95, 257]. Nach XING *et al.* [258] wird sogar von einer hemmenden Wirkung ausgegangen.

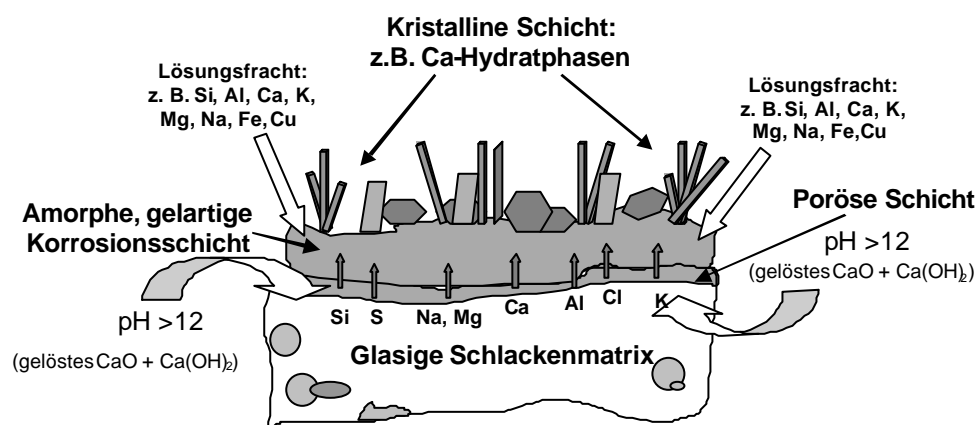


Abb. 87: Korrosionsvorgänge an Schlackegläsern.

3.3.4 Verfestigungsreaktionen

Direkt nach dem Naßentschlacker ist ein allmähliches Abbinden über Verfestigungsreaktionen bei den Schlacken zu beobachten. Die Verfestigung anorganischer Bindebaustoffe, wie auch Schlacke sie beinhalten, läuft überwiegend in Form exothermer Prozesse ab. Bei den

Verfestigungsprozessen kann man — analog zur Zementforschung — bezüglich des Chemismus drei Arten unterscheiden: Die hydratische, die hydraulische und die carbonatische Verfestigung [239, 259 - 262]. Im Folgenden werden die verschiedenen Mechanismen und die dabei neugebildeten Phasen vorgestellt:

3.3.4.1 Gipsbildung

Mit zunehmender Lagerung der Schlacken zeigen die durchgeführten Röntgenaufnahmen eine stetige Zunahme des Gipsgehaltes ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), verbunden mit einer stetigen Abnahme der Anhydritkomponenten (CaSO_4). Entsprechend einer hydratischen Reaktion wird das Wasser in molekularer Form gemäß folgender Gleichung gebunden und eingebaut:



Die beschriebene Reaktion läuft nach einem Lösungs-Fällungsmechanismus ab, d. h. es entstehen übersättigte Lösungen, aus denen die Hydrate auskristallisieren. Wegen der Säurestärke der SO_4^{2-} -Anionen tritt hierbei keine Hydrolyse ein, so daß das Reaktionsprodukt neutral ist.

3.3.4.2 Bildung von Calcium(silikat)hydrate

Direkt nach dem Naßentschlacker sind auf den Schlackeoberflächen die Ausbildungen von nadeligen und tafeligen Kristallen zu erkennen, die sich im wesentlichen aus Ca, Si, Al, Fe, Na, K, S und Cl zusammensetzen. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei der Alterung von Flugaschen beobachtet [263 - 266]. Es handelt sich hier um Calcium(silikat)-(aluminat)(ferrat)(sulfat)hydrate (kurz: Ca-(Silikat)hydrat⁷), die gewöhnlich durch stark exotherme Prozesse gebildet werden. Frische Schlacken weisen aufgrund der vorherrschenden chemischen Eigenschaften ein alkalisches, zementähnliches Milieu auf, so daß die aus der Zementforschung gewonnenen Erkenntnisse auf das Medium „Schlacke“ übertragen werden können. In der Regel ist die Bildung der Ca-(Silikat)hydrate eng verknüpft mit den in den Schlacken ablaufenden Korrosionsvorgängen. Die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen ummanteln die Schlackebruchstücke und führen allmählich zur Verfestigung des Schlackematerials.

In den untersuchten Schlacken konnte ein breites Spektrum an verschiedenen Ca-Hydratphasen mit REM/EDX nachgewiesen werden, die sich in ihrer Morphologie und in ihrem Chemismus unterscheiden. Die mittels REM/EDX ermittelte semiquantitative chemische

⁷ Ca-(Silikat)hydrate bzw. Ca-(Silikat)hydratphasen werden hier als synonym für Calcium(silikat)-(aluminat)(ferrat)(sulfat)hydrate verwendet und umfassen die Gruppe der Calciumsilikathydrate (CSH), Calciumaluminat(ferrat)silikathydrate (CA(F)SH) und Calciumaluminat(ferrat)hydrate (CA(F)H) mit C = CaO, A = Al₂O₃, S = SiO₂, H = H₂O, wie auch Zeolithe und Mono- und Trisulfate (z. B. Ettringit).

Zusammensetzung der verschiedenen Ca-(Silikat)hydratphasen ist in Anhang 12 tabellarisch zusammengefaßt.

Einen Einblick in die Vielfalt der beobachteten Ca-(Silikat)hydrate liefert Abb. 88. Die einzelnen Kristalle erscheinen teils als schmale Leisten, als stengelige oder tafelige Kristalle (Abb. 88, Beispiel P34-17, P34-14, P34-15), gelegentlich können sie auch einen gewellten tafeligen Habitus aufweisen, ähnlich gewellten Folien (Abb. 88, Beispiel P41-10). Zu Beginn sind nur einzelne isolierte Kristalle zu erkennen. Mit zunehmender Alterung der Schlacken bilden sich Faserbündel, die teils in Rosetten angeordnet (Abb. 88, Beispiel P34-11) sind. Tafelige Kristalle sind hingegen ähnlich einer Kartenhaustextur (Abb. 88, Beispiel P34-14) gestapelt, wie es bei Tobermorit bekannt ist [262]. Mit zunehmender Wachstumsdauer bedecken sie allmählich gleichmäßig, in dichten Aggregaten angeordnet, die Partikeloberfläche.

Die charakterisierten Ca-(Silikat)hydrate setzen sich im wesentlichen aus Ca, Si und Al zusammen. In Spuren können sie Na, K, Mg, Mn, P, Fe, Cu, Zn, Pb, Ti, Cl und S enthalten, wobei die Phosphat-, Sulfat- und Chloridgruppen die für die Ca-Hydratstruktur üblichen OH-Gruppen substituieren [239]. Im allgemeinen führt der Austausch zu einer allmählichen Ausdehnung der Ca-Hydratstruktur [267] und erhöht letztendlich die Festigkeit des Materials [268].

Die Fixierung der Schwermetalle erfolgt teils infolge eines Einbaus in wasserunlösliche Ca-Silikathydratphasen (z. B. C-S-H- und C-A-S-H-Phasen), die aufgrund ihrer lockeren Struktur Fremdatome stabil einbauen können [75]. Teils erfolgt die Bindung über Sorption oder Fällung [269 - 271]. Nach RICHARDSON *et al.* [272] werden Fremdionen, wie Al und Fe, generell nicht in das Gitter eingebaut, sondern befinden sich als eigene Phase in lagenweisen Zwischenschichten vom Monosulfat- oder Mg-Al-Hydroxydtyp. So kann Zn beispielsweise als Mischkristall zwischen Ca-Hydroxozinkat und Ca-Silikathydrat gebunden vorliegen, wobei diese Reaktion möglicherweise über ein Zwischenprodukt dem Ca-Hydroxozinkat erfolgt [273]. Wie der direkte Zn-Einbau erfolgt, ist allerdings unklar. Auch für PbO konnte KERSTEN *et al.* [273] einen vollständigen Einbau in Ca-Silikathydratphasen nachweisen, bei einem Zusatz von Cd- und Ni-Hydroxiden konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Für Zn und Cd ist ferner auch eine Fixierung über Sorption als Ca-Hydroxocadmat ($\text{CaCd}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) auf der Oberfläche der Ca-Silikathydrate möglich [274]. Im Gegensatz zu Zn und Pb, deren Fixierung überwiegend als eigenständige Phasen in Zwischenschichten der Ca-(Silikat)(aluminat)hydraten erfolgt, kann Cr(III) über Substitution, eventuell mit Si, direkt in die Struktur aufgenommen werden [275]. Möglicherweise kann Cr(III) auch in einem stabilen Ca-Cr-Komplex vorliegen, der infolge einer Säurelaugung in einen amorphen Cr-Komplex (möglicherweise Cr-Oxid/Hydroxid) umgewandelt, Cr dabei aber nicht freigesetzt wird [276]. Teils kann auch das Ca in den Ca-Silikathydratphasen durch Pb substituiert werden, wie es bei der Untersuchung zur Synthese von Flurellestadit ($\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$) beobachtet wurde [277].

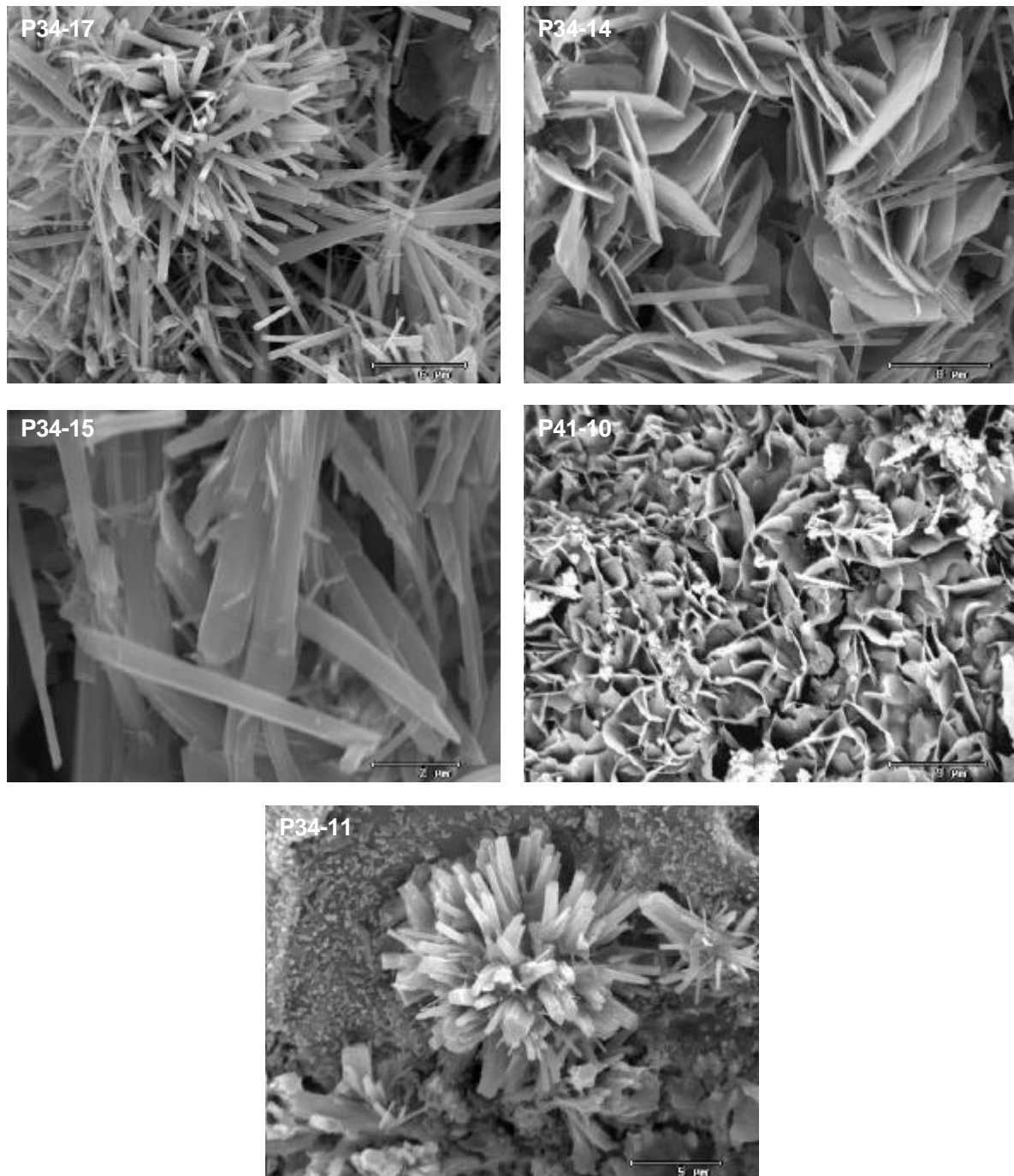


Abb. 88: Die Morphologien der Ca-(Silikat)hydratphasen ist sehr vielfältig. Neben nadeligen (P34-17), tafeligen (P34-14), leistenförmigen (P34-15) Kristallen, können sie einen Habitus ähnlich gewellter Folien (P41-10) haben. Die Kristalle sind oft in Rosetten (P34-11) oder in einer Kartenhaustextur (P34-14) angeordnet. Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Die Sorption ist abhängig vom Ca/Si-Verhältnis und nimmt mit zunehmendem Si-Gehalt zu [270]. Im Vergleich zu den anderen im alkalischen Milieu metallsorbierenden Schlackenphasen, wie Calcit, Goethit und Tonminerale (z. B. Ca-Bentonit), zeigen die Ca-Silikathydrate eine deutlich höhere Sorptionseigenschaft für Zn [66, 67]. Im Gegensatz zu Zn sorbieren Pb und Cd in gleichen Teilen an Goethit/Tonmineralen und Ca-Silikathydraten. Für Ni konnte keine Sorption nachgewiesen werden, für Cu ist nur Calcit sorptionsfähig. Ca-Silikathydrate besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und damit auch eine hohe Sorptionskapazität [73].

Ca-(Silikat)hydrate können beträchtliche Schwermetallkonzentrationen fixieren. Bei Tobermorit konnte ein Einbau bis zu 15 % ZnO nachgewiesen werden [41]. Nach KORMANENI *et al.* [241] ist erst bei einem Schwermetalleinbau von 50 % auf der Ca-Position ein Zusammenbruch der Tobermorit- und Xonotlitstruktur zu erwarten.

Die Festlegung von Cr(VI) im Zementmilieu erfolgt im wesentlichen durch Ettringit und Tetracalcium-Aluminat-Monosulfat-Hydrat (Monosulfat, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{SO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), wobei Cr(VI) als Chromat auf der Al- oder S-Position eingebaut wird [278]. Gewöhnlich bilden sich dabei Mischkristalle zwischen Ca-Sulfat und Ca-Chromat [279], wobei durch diese Phasen wiederum eine Fixierung von Cd, Co, Ni, Pb und Zn möglich ist [280].

Aufgrund ihrer strukturbedingten Eigenschaften nehmen die Zeolithe bei den Alterationsvorgängen eine besondere Rolle ein. Die lockere Bindung der Kationen und H_2O -Gruppen in der Zeolithstruktur ermöglicht einen Austausch der Kationen bereits bei geringer Temperatur, ohne daß die Alumosilikatstruktur dabei zerstört wird. Sie könnten daher durchaus Schwermetalle einbauen und so als Speicherminerale dienen.

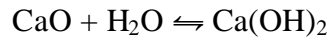
Wie in der Glaskorrosion bereits beschrieben, bilden sich in feuchten Schlacken infolge der hohen Cl-Gehalte (Salztreiben) nach wenigen Stunden gelartige Überzüge auf den Schlackenoberflächen aus. Nach wenigen Stunden bis Tagen sind einzelne Ca-(Silikat)hydratphasen auf der Schlackenoberfläche zu erkennen (Abb. 85). In der Regel sind es feine Nadeln oder Leisten. Frische Schlacken besitzen infolge des gelösten Kalkes CaO und Portlandits $\text{Ca}(\text{OH})_2$ einen pH-Wert von ca. 12, so daß die den Glaschemismus bestimmenden Elemente, wie Si, Al, Ca, aber auch S, Cl, K, Na, Fe, in Spuren auch Schwermetalle, mobilisiert werden können (Kap. IV 3.3.3). Aufgrund des gelösten Kalkes CaO und Portlandits $\text{Ca}(\text{OH})_2$ können bis zu 8 % Ca bereits im Lösungsmedium frischer Schlacken mobilisiert werden (siehe Elution, Kap. IV 5). Bei entsprechendem chemischen Milieu können die gelösten Ionen lokal auf der Glasoberfläche als Ca-(Silikat)hydratphasen ausfallen.

Die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen aus Kalk- und Portlandit dokumentiert die Rasterelektronenaufnahme in Abb. 89.

Die Aufnahme zeigt einen infolge der Präparation geöffneten Blasenhohlraum einer Schlacke, in dem eine Gruppe von kubischen Kalkkristallen CaO ($< 2 \mu\text{m}$) zu beobachten ist. In manchen Bereichen ist der Kalk bereits durch hexagonale Portlanditkristalle $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($< 20 \mu\text{m}$) und durch dünne, nadelige Ca-(Silikat)hydratphasen (Probe P60, Anhang 12) ersetzt. Kalk CaO wird aufgrund der thermischen Dissoziation von Calcit CaCO_3 und von anderen Carbonaten im Verbrennungsofen wie folgt gebildet:



Infolge des anschließenden Quenchprozesses im Naßentschlacker kann der neugebildete Kalk gemäß folgender Gleichung zu Portlandit gelöscht werden [7], [62]:



$$\Delta H = - 65\text{kJ/mol}$$

Bei diesem äußerst exothermen und vor allem sehr spontan ablaufenden Prozeß können Temperaturen bis zu 100 °C entstehen [259].

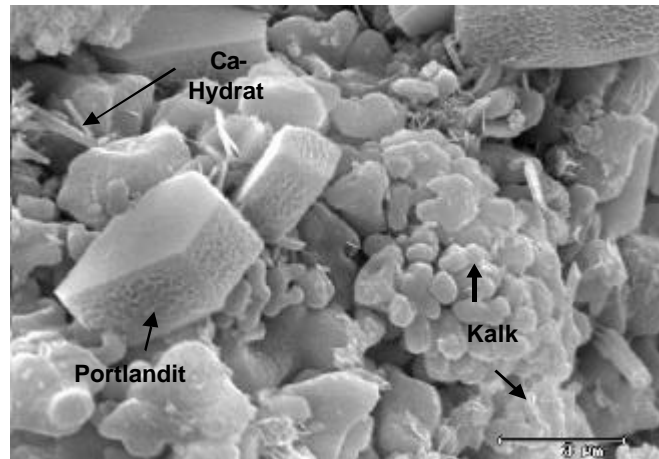


Abb. 89: Phasenvergesellschaftung aus kubischen Kalkkristallen CaO und hexagonalen Portlanditkristallen Ca(OH)_2 neben nadeligen Ca-(Silikat)hydratphasen (Probe P60, Anhang 12) in einem Blasenohlraum einer Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Aufgrund der oben beschriebenen thermischen Dissoziation kommt es während der Verbrennung zu Entgasungsprozessen (CO_2). Es bilden sich zahlreiche Entgasungsbläschen in der Schlackenschmelze, die dann in der erstarrten Schmelze als Blasenohlräume zu erkennen sind. Kalk ist innerhalb dieser Blasenohlräume gegen den Kontakt mit Wasser durch den Quenchprozess vorerst geschützt und wird nicht sofort zu Portlandit gelöscht. Erst durch die allmähliche Abkühlung der warmen und feuchten Schlacken gelangt sukzessiv Feuchtigkeit über Entspannungsrisse zu den Hohlräumen. Auch der remanente Kalk kann nun reagieren und zu Portlandit gelöscht werden. Aufgrund der komplexen, chemisch lokal sehr variierenden Zustände in den Schlacken kann daher Kalk, Portlandit und auch Ca-Hydrat in enger Vergesellschaftung angetroffen werden.

Den Bildungmechanismus der oben beschriebenen Ca-(Silikat)hydratphasen zeigt der Bildzyklus auf Abb. 90 sehr anschaulich. In der Aufnahme Abb. 90, links oben, ist ein idiomorpher, hexagonaler Portlanditkristall auf der Oberfläche einer frischen Schlacke zu erkennen. Er zeigt keine auffälligen Reaktionsspuren. Im Gegensatz dazu weist der Portlanditkristall in der Aufnahme, rechts oben, deutliche Anlösungsstrukturen auf. Die Honigwabenstruktur des angelösten Portlanditkristalls indiziert einen selektiven Lösungsprozeß. Ca-Ionen können bevorzugt aus der Portlanditstruktur herausgelöst werden. Dieses Herauslösen erfolgt vermutlich nicht stöchiometrisch, so daß es sich hier um einen inkongruenten Lösungmechanismus handelt, der zur Freisetzung von Calcium führt [35, 270, 281]. Dadurch löst sich die Portlanditstruktur allmählich auf, es bilden sich neue Kristalle einer nadeligen Ca-Hydratphase. In der Aufnahme Abb. 90, links unten, sind die Portlanditkristalle vollständig aufgelöst, es ist nur noch eine schwammähnliche Struktur zu

erkennen, die in den EDX-Untersuchungen immer noch eine Portlandit-zusammensetzung aufweist. Mit zunehmender Verwitterungsdauer wachsen die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen und ersetzen allmählich vollständig den Portlandit (Abb. 90, rechts unten). Die neugebildeten Ca-(Silikat)hydrate bestehen aus Ca, Al, S, Si, Cl und in Spuren K, wobei der Chlorgehalt mit zunehmender Korngröße ansteigt (Probe P61, Anhang 12). Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung handelt es sich um eine Calcium-Silikat-Aluminat-Hydratphase (CSAH). Die beschriebene Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen aus Kalk und Portlandit ist somit ein Lösungs- und Fällungsprozeß, gekoppelt mit einer Hydratation.

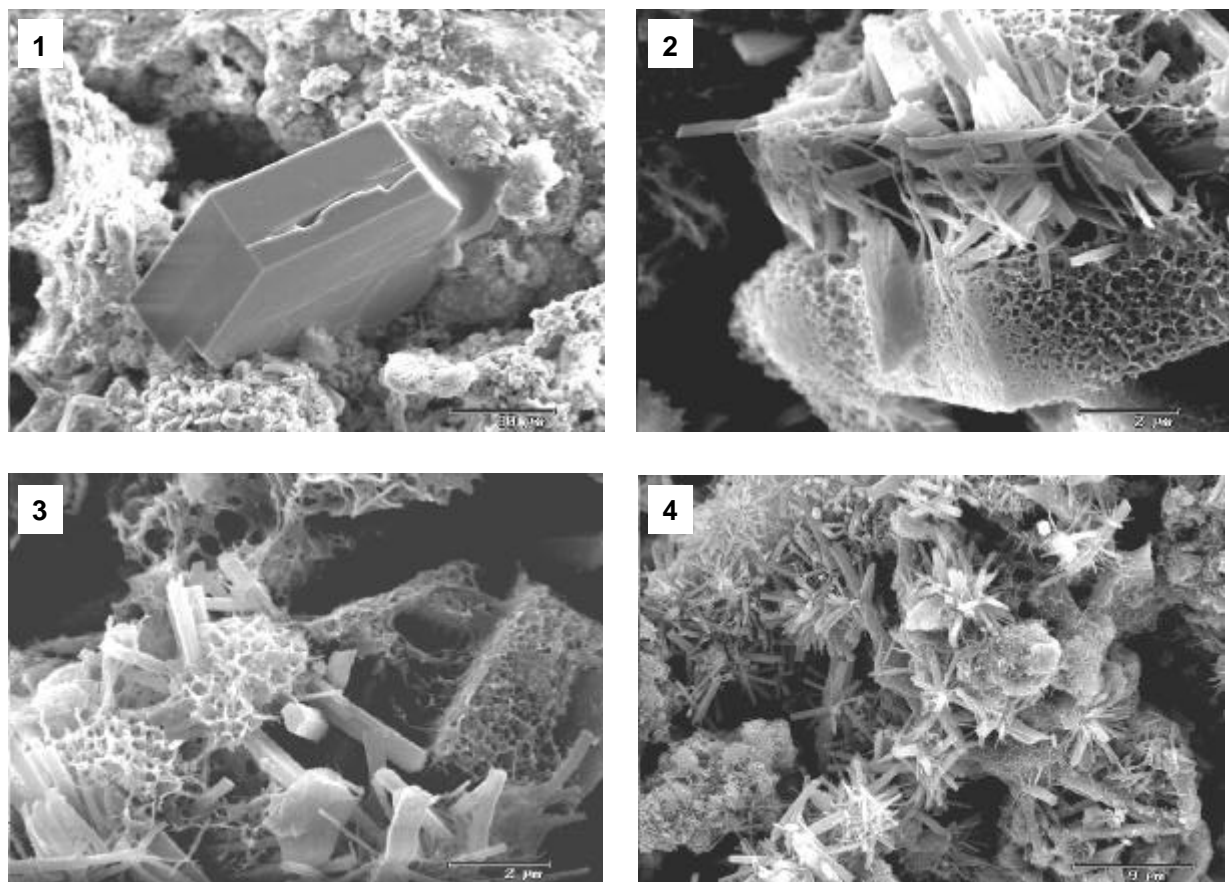


Abb. 90: Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen aus Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Bildungsmechanismus siehe Text, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Die Untersuchung der gealterten Schlacken zeigte, daß in der Regel jeder Alterungsprozeß von der Bildung verschiedener Ca-(Silikat)hydratphasen begleitet wird. Selbst bei der Korrosion von Metallen und Legierungen trifft man teils einzelne Ca-Hydratkristalle an. Partiiell werden die korrodierten Metallfragmente von einer Ca-Hydrat-führenden Schicht umhüllt. Diese Ca-(Silikat)hydratphasen zeigen erhöhte Gehalte an den durch die Korrosion freigesetzten Metallionen. Neben dem in Kap. IV 3.3.2.1 (Eisenkorrosion) vorgestelltem Beispiel, zeigt Abb. 91 die Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen während der Korrosion eines Metalltropfens, eingebettet in einer glasigen Matrix. Infolge chemischer und physikalischer Bedingungen bilden Fe-reiche und Si-reiche Gläser Mischungslücken, diese äußern sich durch Entmischungen ($< 1 \text{ mm}$). Auf der Oberfläche dieses Fe-Schmelztropfens

sind feine Nadeln ($< 5 \mu\text{m}$) zu erkennen, die sich im wesentlichen aus Ca, Al, Si, Fe, Mg, Ti und Cl zusammensetzen (Probe P41_9, Anhang 12). Die Ca-(Silikat)hydratphasen umhüllen vollständig den Schmelztropfen. Die REM-Aufnahme zeigt deutlich, daß der Alterationsprozess direkt an der Oberfläche des Schmelztropfens ansetzt.

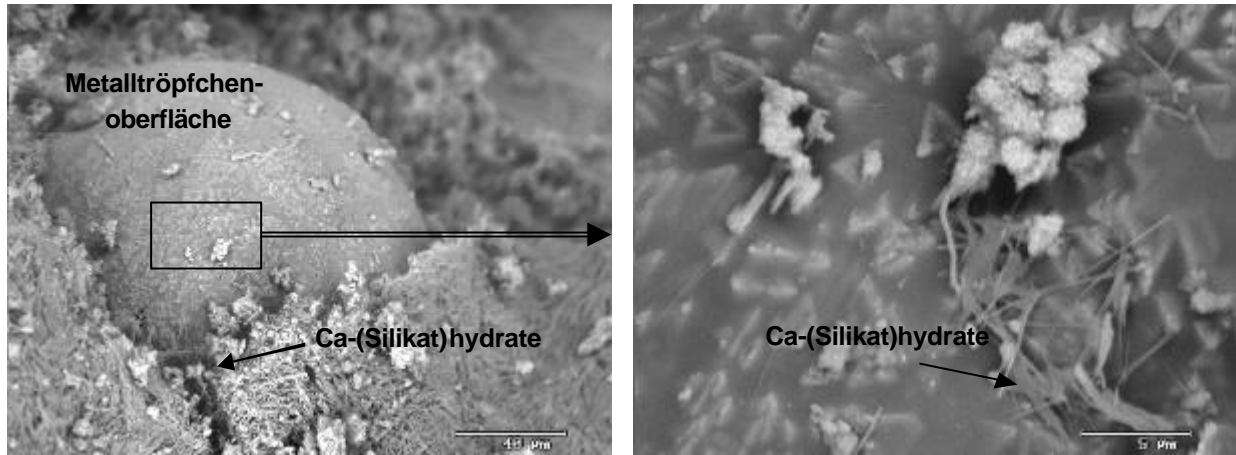


Abb. 91: Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen um einen Metallschmelztropfen in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE; (Anhang 12, Probe P41_9).

Die Bildung dieser Ummantelung zeigt auch das nächste Beispiel (Abb. 92). In der Aufnahme in Abb. 92 ist ein Fe-Fragment zu erkennen, das eingebettet in einer glasigen Matrix (rechts im Bild) vorliegt. Im linken Rand des Bildes zum korrodierten Fragment angrenzenden Bereich ist ein Korrosionssaum zu erkennen. Er setzt sich aus Ca-(Silikat)hydratphasen zusammen. Das Elementverteilungsbild (Abb. 92, unten) zeigt einen Fe-Austausch zwischen dem korrodierten Fe-Fragment und der Ca-Hydrat-Zone. Der Korrosionssaum läßt sich in 3 Zonen unterteilen. Direkt auf der Oberfläche des Fe-Partikels ist ein schmaler Bereich ($< 15 \mu\text{m}$) aus Fe-Chloriden zu erkennen (Zone 1). Zone 1 folgt Zone 2, die sich aus Si, Al, Ca und in Spuren Fe zusammensetzt. Vermutlich handelt es sich bei Zone 2 um einen amorphen Reaktionssaum. Die angrenzende Zone 3 besteht aus Ca-(Silikat)hydratphasen mit variierenden Fe-Gehalten. Im Kontakt zur glasigen Matrix ist kein Elementaustausch zu beobachten.

Neben den beschriebenen Lösungsvorgängen und den am gelösten Feststoff lokal beobachteten Fällungsprozessen der Ca-(Silikat)hydratphasen können die gelösten Si, Al und Ca-Ionen abtransportiert werden und dort ausfallen. Ein Beispiel dafür ist die zwei Jahre alte, verfestigte Schlackenprobe in Abb. 93.

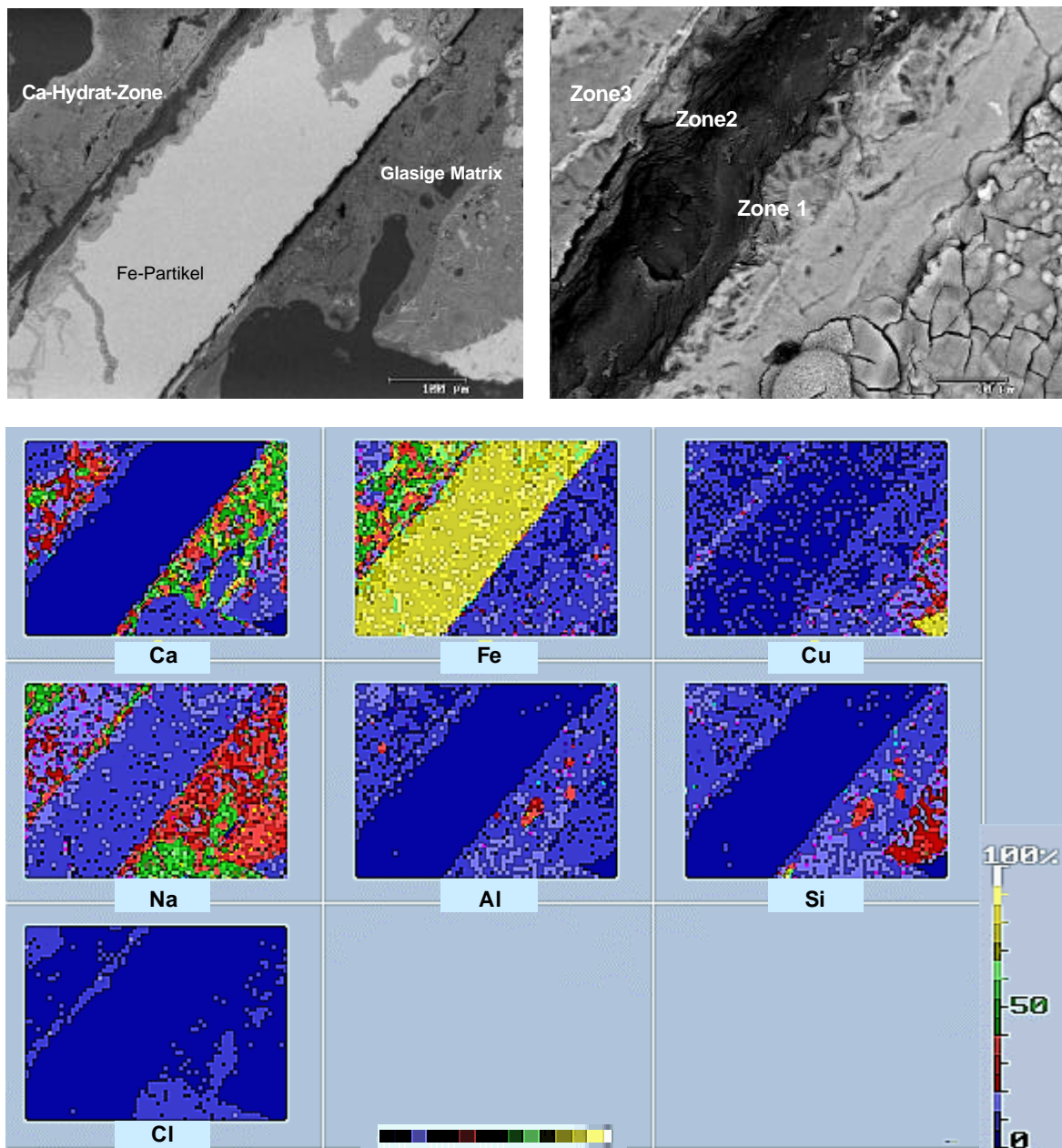


Abb. 92: Korrodiertes Metallfragment mit Ca-Hydrat-Kruste, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Die Aufnahme zeigt eine verfestigte, aschige Schlackenmatrix, in der im linken Bereich ein größeres silikatisches Schmelzprodukt ($< 15 \mu\text{m}$) zu sehen ist. Im Zentrum der Aufnahme ist ein Aggregat sphärolithisch angeordneter Ca-(Silikat)hydratphasen zu erkennen. Der Kern des Aggregates setzt sich aus feinkörnigen Ca-(Silikat)hydratphasen ($< 1 \mu\text{m}$) dichtmaschig zusammen. Zum Rand hin nimmt die Korngröße der Ca-(Silikat)hydrate zu, es sind lange Nadeln bis zu $10 \mu\text{m}$ zu erkennen. Die Zunahme der Kornlänge der Kristalle führt zu einer Auflockerung des Aggregatgefüges. In der nahen Umgebung des Aggregates sind weitere Ca-(Silikat)hydratphasen zu erkennen, die unregelmäßig die verfestigte, aschige Matrix durchziehen. Die Verfestigung dieser Probe ist im wesentlichen auf Ca-(Silikat)hydratphasen zurückzuführen. Die beschriebenen Ca-(Silikat)hydrate sind im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen nicht lokal auf der korrodierenden Phase ausgefallen. Die aufgrund von Korrosion

in Lösung gegangenen Stoffe sind vielmehr vom Bildungsort abtransportiert und abhängig vom chemischen Milieu ausgeschieden worden. Entsprechend ihren Bildungsbedingungen ($T < 100\text{ °C}$) liegen die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen gewöhnlich als amorphe und semikristalline, und somit als röntgen-amorphe Phasen vor, wobei der amorphe Zustand einen metastabilen Zwischenzustand darstellt [239]. Semikristalline Ca-(Silikat)hydratphasen besitzen einen niedrigen Kondensationsgrad der Silikatanionen und hohe Stapelfehl-ordnungen, ferner sehr breite Reflexe in ihren Röntgenbeugungsdiagrammen [262]. Aufgrund ihres röntgenamorphen Zustandes war eine röntgenographische Charakterisierung dieser Phasen (außer Portlandit) nicht möglich.

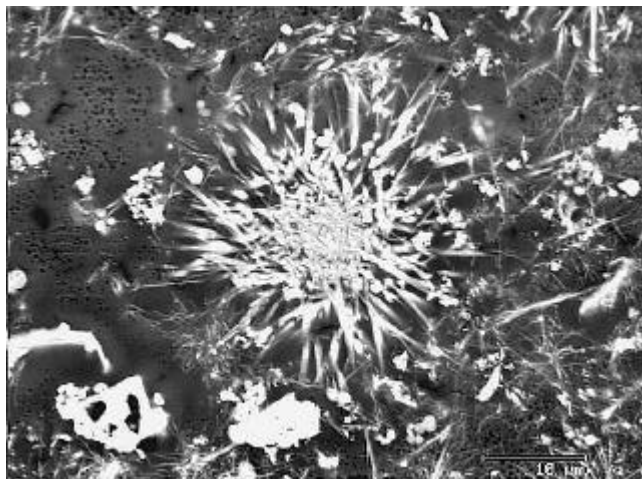


Abb. 93: Ca-(Silikat)hydratphasen in Aschematrix, 2 Jahre alte Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.

Die beschriebenen Beispiele der Bildungsmöglichkeiten der Ca-(Silikat)hydratphasen spiegeln die Komplexität der Bildungsvorgänge der Ca-(Silikat)hydratphasen (Portlandit, Zementphasen) wider. Die Reaktionen sind ein Zusammenspiel von Lösungs-, Oxidations-, Fällungs- und Hydratationsprozessen. In Abb. 94 sind die Bildungsvorgänge nochmals schematisch zusammengefaßt. Einerseits können Ca-(Silikat)hydratphasen *primär* direkt aus dem zum Teil übersättigten Schlackeeluat, das sich infolge des Quenchprozesses gebildet hat, ausfallen, bevorzugt in Blasen Hohlräumen (Abb. 94, 1). Die Oberflächen der Schlacken dienen dabei als Kristallisationskeime. Andererseits können die Ca-(Silikat)hydratphasen erst mit Einsetzen der Alterationsvorgänge aus der sich dabei bildenden Lösung, also *sekundär*, ausfallen (Abb. 94, 2, 3, 4). Dabei können monphasige Mineralaggregate (Abb. 94, 2, z. B. Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Schlackepartikel bzw. mehrphasige Mineralaggregate (Abb. 94, 3), z. B. Schlackeglas, Keramik und Zement als „Nährphase“ für die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen dienen. Ein Teil der gebildeten Lösung kann am Lösungsort lokal als Ca-(Silikat)hydratphasen ausfallen (Abb. 94, 2 und 3). Gewöhnlich werden die monphasigen Mineralphasen vollständig aufgelöst oder durch Hydrolyse umgewandelt. Die dabei gebildeten Kristalle haben, entsprechend den Bildungsbedingungen, semikristalline Eigenschaften (Abb. 94, 2). Sind jedoch Schlackepartikel, wie Schlackegläser, Keramik oder Zement, beteiligt, so bildet sich im ersten Stadium eine gelartige Schicht auf der Partikel-

oberfläche aus. Über Dissoziationsvorgänge bilden sich erst allmählich einzelne (semi-kristalline) Hydratkristalle aus (Abb. 94, 3).

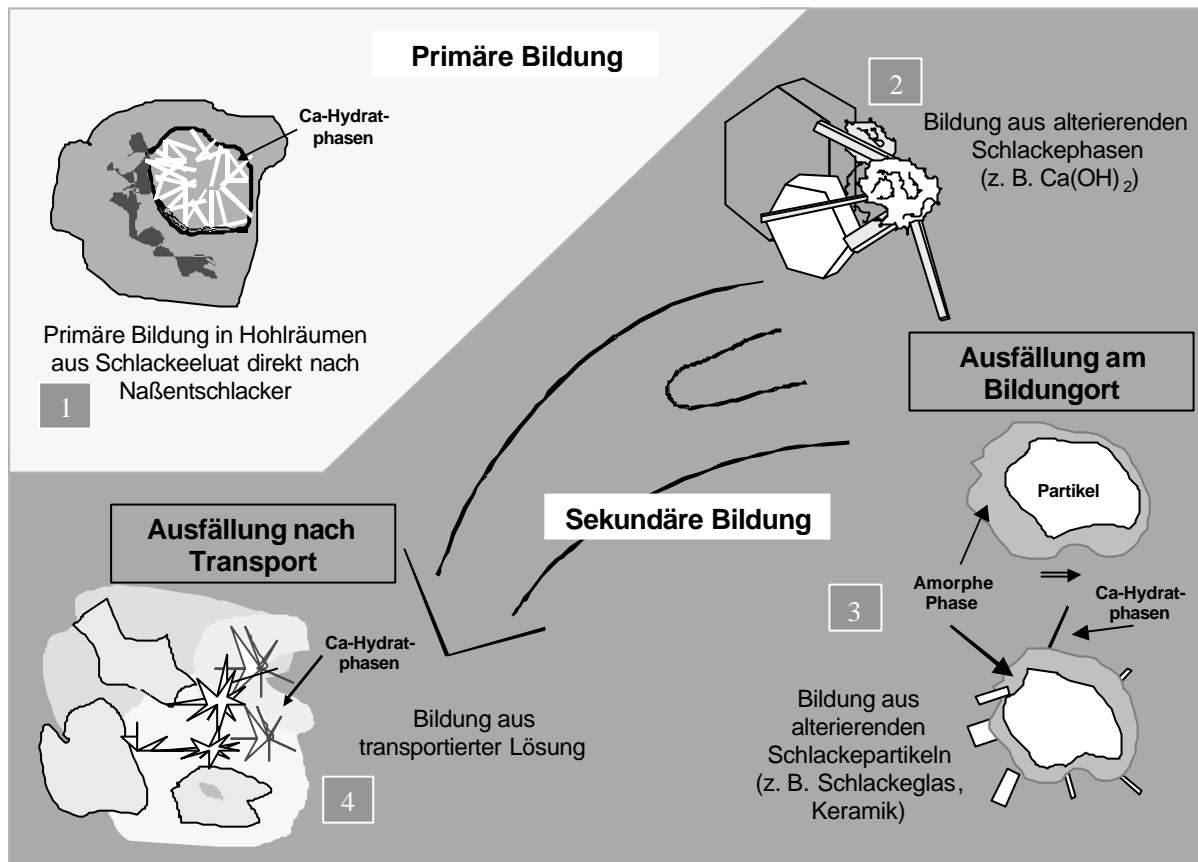


Abb. 94: Schematische Darstellung der verschiedenen Bildungsmechanismen von Ca-(Silikat)hydratphasen.

Teilweise kann sich die gebildete Lösung aber auch mit dem Deponiesickerwasser vermischen und vom Lösungsort als „Lösungsfracht“ abtransportiert werden (Abb. 94, 4). Abhängig vom chemischen Milieu bildet sich, entfernt vom Lösungsort, aus der Lösungsfracht metastabil eine amorphe bzw. gelartige Masse aus, die sich allmählich in semikristalline Kristalle bzw. Aggregate umwandelt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß ein Teil der transportierten Lösung bei der Korrosion von Schlackekomponenten miteinbezogen wird und mit der dabei gebildeten Korrosionslösung zu Ca-(Silikat)hydratphasen reagiert (siehe Metall- und Glaskorrosion, Kap. IV 3.3.2 und 3.3.3)

Die Neubildung der in den Schlacken befindlichen Ca-(Silikat)hydrate wird, ähnlich wie es für die aus der Industrie bekannten Calciumsilikathydratphasen bekannt ist [262, 282], wesentlich von der Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit von Ca(OH)_2 und SiO_2 sowie von der Zusammensetzung der Reaktionspartner und der Wassermenge beeinflusst. Die Löslichkeit von Ca(OH)_2 sinkt mit steigender Temperatur, so daß die Bildungsreaktionen aus einer nahezu gesättigten Ca(OH)_2 -Lösung starten.

Auch bei den Schlacken kann davon ausgegangen werden, daß die Bildung der Ca-(Silikat)hydrate zu Beginn von der Lösungsgeschwindigkeit des schwerlöslichen SiO_2 be-

stimmt wird, wie es ASSARSON [283] für die CSH-Phasen postuliert hat. Die Löslichkeit von SiO_2 steigt mit der Temperatur und dem pH-Wert. Dabei werden Komplexe von H_3SiO_4^- und $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ gebildet, die zusammen mit den gelösten Ca^{2+} -Ionen die Ca-(Silikat)hydratphasen bilden [284].

Ist das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vollständig verbraucht, so kann ähnlich wie bei der Bildung der CSH-Phasen von einer allmählichen Zunahme der $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Komplexionen in der Lösung ausgegangen werden [262]. Da die neugebildeten Ca-(Silikat)hydrate nicht mehr mit der Lösung im Gleichgewicht stehen, ist von einer allmählichen Umwandlung in Ca-ärmere Ca-(Silikat)hydratphasen auszugehen. Da die Umwandlungsprozesse hauptsächlich von Diffusionsvorgängen durch die Ca-Hydratschicht bestimmt werden, verlaufen die Umwandlungsprozesse sehr langsam [261].

Die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen erfolgt unter sehr exothermen Prozessen und kann durch folgende vereinfachte Gleichung beschrieben werden:



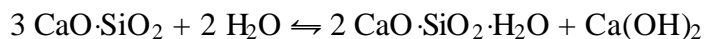
Bereits kleine Mengen anorganischer oder organischer Zusätze können die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen deutlich beeinflussen. Ähnlich wie bei Portlandzement kann davon ausgegangen werden, daß bei Anwesenheit von Salzen, wie CaCl_2 und NaCl , die Hydratation und die damit verbundene Wärmeentwicklung beschleunigt wird. So zeigte HENNING [259], daß bei einer Zugabe von 1,1 % CaCl_2 die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung während der Hydratation von Portlandzement in der Regel um $0,001 \text{ J} \cdot (\text{s g})^{-1}$ höher liegt als bei reinem Wasser, die maximale Werte lagen bei ca. $0,0045 \text{ J} \cdot (\text{s g})^{-1}$.

Einen weiteren beschleunigenden Einfluß auf die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen stellt die bei der Hydratation vorherrschende Temperatur dar. Analog zu chemischen Zusätzen geht mit steigender Temperatur eine Zunahme der Hydratationsgeschwindigkeit und somit eine Verkürzung der Verfestigungsdauer einher.

Die Beschleunigung der Bildungsprozesse der Ca-(Silikat)hydratphasen hat somit einen entscheidenden Einfluß auf die Hydratation der Ca-(Silikat)hydratphasen in den Schlacken. Unter Einwirkung höherer Temperaturen und Salzen, wie es bei den untersuchten Schlacken der Fall ist, kann die bei der Hydratation maximal freizusetzende Wärme in einem weitaus kürzeren Zeitraum erfolgen.

Neben der Temperatur und der Wirkung chemischer Zusätze als Beschleuniger, hat auch die spezifische Oberfläche der Reaktionspartner einen wesentlichen Effekt auf die Hydratationsgeschwindigkeit, da die Vorgänge diffusionskontrolliert ablaufen (heterogene Systeme). Mit zunehmender Mahlfeinheit ist, ähnlich wie bei Portlandzement, von einem Ansteigen der freisetzbaren Hydratationswärme auszugehen [259].

Die Verfestigung der Schlacke infolge von Ca-(Silikat)hydratphasen erfolgt einerseits in hydratischer Form. Ca-(Silikat)hydrate können jedoch in einem weiteren Reaktionsschritt — der Hydrolyse — zu anderen Ca-(Silikat)hydratphasen reagieren:



Die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen und die damit verbundene Verfestigung der Schlacken ist eine enge Verknüpfung beider Mechanismen: Hydratation und Hydrolyse.

Ca-(Silikat)hydratphasen (z. B. Zementphasen, Ettringit) sind gewöhnlich bei Anwesenheit von Salzen, wie Chloriden und Sulfaten (Sulfattreiben), langfristig nicht stabil. Über eine Substitution der OH-Gruppe durch die Chlor- und Sulfationen ist eine Volumenvergrößerung zu beobachten [268]. Salze stellen somit neben dem vorherrschenden pH-Wert den wesentlichen kontrollierenden Faktor der Ca-Hydratkorrosion dar [285].

3.3.4.3 Bildung von Carbonaten

Einen wesentlichen Beitrag zur Verfestigung liefern neben den Ca-(Silikat)hydraten die Carbonatisierungsreaktionen (Calcitbildung direkt über Kalk und Portlandit, Carbonatisierung der Ca-(Silikat)hydratphasen). Die gealterten Schlacken zeigen generell höhere C-Gehalte (0,4 - 2,5 Gew.-%) als die frischen Schlacken mit 0,25 Gew.-%.

In exponierter Lage können im Laufe der Lagerungszeit und bei genügender CO₂-Zufuhr die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen carbonatisiert werden. Die Carbonatisierung von Ca-(Silikat)hydratphasen (Carbonate und Ca-(Silikat)hydratphasen nebeneinander) konnte nur an Proben, die unter atmosphärischen Bedingungen gealtert sind, direkt beobachtet werden. Schlackeproben der Bohrkerne (2 Jahre alte Schlacken) zeigten hingegen entweder Carbonate oder Ca-(Silikat)hydratphasen. Ein Beispiel für eine Carbonatisierung von Ca-(Silikat)hydratphasen liefern die Aufnahmen in Abb. 95.

Die linke Aufnahme zeigt einen geöffneten Blasenhohlraum einer Schlacke, die ca. ein Jahr lang unter atmosphärischen Bedingungen gealtert ist. Die Oberfläche des Blasenhohlraumes ist mit einer dicken Reaktionsschicht aus tafeligen Ca-(Silikat)hydratphasen ausgekleidet. Die Vergrößerung läßt deutlich eine oberflächliche Korrosion dieser Ca-(Silikat)hydratphasen erkennen. Mittels EDX-Untersuchungen konnten in diesen „Korrosionshäuten“ stark schwankende Kohlenstoffgehalte von maximal 500 ppm nachgewiesen werden und weisen somit auf eine Carbonatisierung der Ca-(Silikat)hydratphasen hin. Die untersuchten Phasen enthalten noch hohe Konzentrationen an Si und Al, so daß nur von einer oberflächlichen Ausbildung einer carbonathaltigen Schicht ausgegangen werden kann, ähnlich wie es GLASSER [270] in seiner Studie beschreibt. Dabei erfolgt die anschließende Auflösung inkongruent durch Ca-Freisetzung. Die Löslichkeit der Ca-Silikathydrate ist dabei abhängig vom Ca/Si-Verhältnis. Bei Verringerung des Ca/Si-Verhältnisses ist zunächst eine Erhöhung der Ca-Silikathydrat-Stabilität zu beobachten [286]. Fällt der pH-Wert unter 8, so setzt ein kongruentes Lösen der Struktur unter Bildung von Calcit und Silicatgel ein [287]. Teils kann eine Erhöhung der Angreifbarkeit der Ca-(Silikat)hydratphasen durch Metalleinbau beobachtet werden [288]. Eine vollständige Umsetzung der Ca-Silikathydratphasen zu Calcit und Silikatgel ist jedoch unwahrscheinlich. So zeigen die im Rahmen der vorliegenden Studie durchgeführten REM-Untersuchungen, daß selbst nach 2 Jahren Lagerung noch unreaktierte

Ca-Silikathydrate im Inneren der Schlackeproben vorlagen. Die Probe wies aufgrund ihrer ungeschützten Lagerung oberflächlich eine Reaktionsschicht aus Carbonaten auf, die vermutlich einer Carbonatisierung des inneren Schlackenbereichs entgegengewirkt hat. Diese Beobachtungen werden durch Untersuchungen an Mörteln aus römisch-gallischen Bauten bestätigt [289]. Der innere Bereich der Mörtelproben enthielt trotz CO_2 -Zutritt uncarbonatisierte Ca-Silikataluminathydrate. Die Oberfläche war von einer dicken Reaktionsschicht umhüllt, die den inneren Bereich gegenüber weiterem Zutritt von CO_2 -haltigem Wasser geschützt hat.

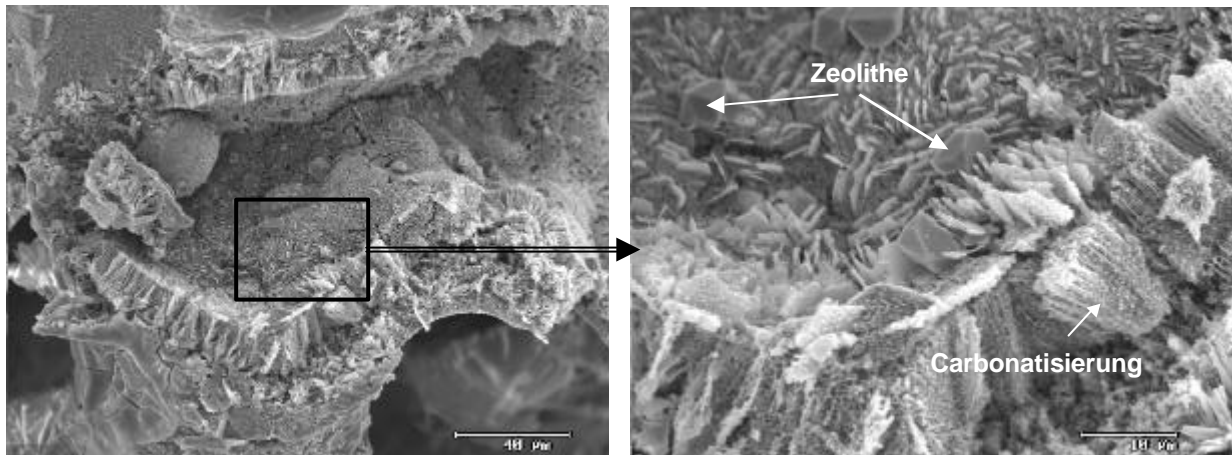


Abb. 95: Carbonatisierung von Ca-(Silikat)hydratphasen in Schlacken (1 Jahr alt) der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Nach HENNING [259] kann die Geschwindigkeit der Carbonatisierung von Zement folgendermaßen formuliert werden:

$$d_c = k \cdot \sqrt{t} \quad (30)$$

d_c Carbonatisierung in mm

t Carbonisierungsdauer in Jahren

k Carbonisierungskonstante (stoffeigene Konstante)

Entsprechend Gleichung (30) verlangsamt sich die Carbonatisierung während der Lagerung ständig.

Im Allgemeinen sind Ca-(Silikat)hydratphasen bei Anwesenheit von CO_2 nicht stabil und reagieren entsprechend folgender Gleichung zu Carbonat und kieseligem SiO_2 [259]:



Auf diesem Ca-Hydratsaum sind ferner einzelne, isolierte, idiomorphe Kristalle zu beobachten, die sich hauptsächlich aus Si, Al, in geringen Mengen Ca, Na, K, Fe und OH zusammensetzen. Vermutlich handelt es sich hier um einen Vertreter der Zeolithgruppe. Zeolithe sind H₂O-haltige Tektosilikate mit besonders weitmaschig angelegten Strukturen, Hohlräumen oder Kanälen. In diesen Lücken können große Kationen, wie Ca²⁺, Na⁺ und K⁺, aber auch Wassermoleküle (Zeolithwasser) eingelagert werden. Gewöhnlich bilden sie sich hydrothermal auf Mandelräumen oder Spalten vulkanischer Gesteine. Ihre Bildung wird aber auch im Zusammenhang mit Umwandlungsprozessen von natürlichen und technischen Gläsern, wie auch vulkanischen Tuffen beobachtet [227]. Andere Zeolithvertreter (z. B. Chabasit und Natrolith), wie JOVANOVIĆ *et al.* [212, 245, 254] sie in ihrer Studie über Korrosion von Schmelzgranulat beschreiben, konnten nicht nachgewiesen werden.

Nicht nur Ca-(Silikat)hydratphasen können bei entsprechenden chemischen Bedingungen carbonatisiert werden. Bei ausreichendem CO₂-Angebot kann auch Portlandit Ca(OH)₂ direkt mit H₂CO₃ zu Calcit CaCO₃ gemäß folgender Gleichungen exotherm reagieren:

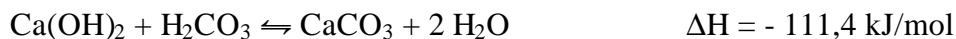


Abb. 96 zeigt die Oberfläche einer ca. 2 Jahre alten Schlacke.

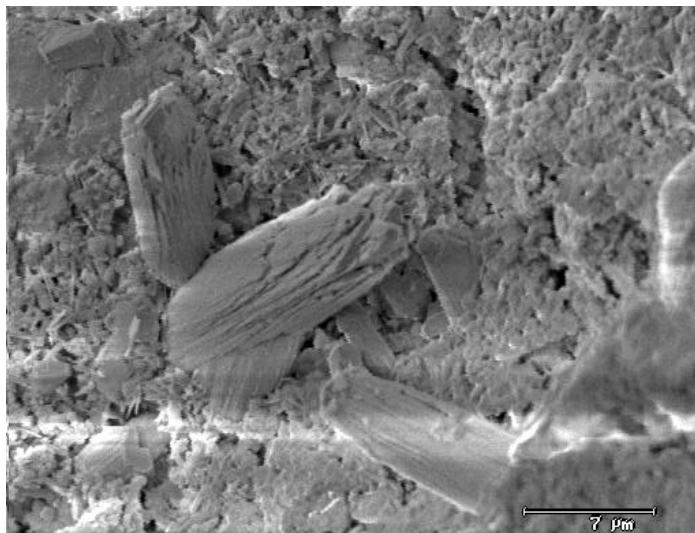


Abb. 96: Calcit CaCO₃ in 2 Jahre alten Schlacken (Bohrprofil), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Auch hier wurde ein Blasenohlraum infolge der Präparation geöffnet. Auf der Oberfläche sind mehrere Aggregate zu erkennen, die aus sklenoedrischen Calcitkristallen gebildet werden. Im Gegensatz zu der relativ häufig anzutreffenden Reaktion des Portlandits zu Ca-(Silikat)hydratphasen, wird die direkte Carbonatisierung von Portlandit eher selten an den alternden Schlacken der MVA Ingolstadt beobachtet. Strukturell bestehen die Carbonate aus inselartigen Anionen-Komplexen. Haben die eingebauten Kationen einen Radius < Ca²⁺, z. B. Mg²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ oder Mn²⁺, so kristallisieren sie ditrigonal-sklenoedrisch wie Calcit.

Demgegenüber erscheinen Carbonate mit Kationen, deren Radien $> \text{Ca}^{2+}$ sind, z. B. Pb^{2+} oder Ba^{2+} , rhombisch wie Aragonit. Neben Calcit konnte untergeordnet Dolomit, allerdings nur röntgenographisch nachgewiesen werden.

Ferner war auch die seltene Bildung von verschiedenen Schwermetallcarbonaten (u.a. PbCO_3 , CuCO_3) in Verbindung mit der Metallkorrosion zu beobachten. Neben der Fixierung der Schwermetalle durch Ca-(Silikat)hydratphasen kann also auch von einer Festlegung durch schwerlösliche Carbonate ausgegangen werden, ähnlich wie es FICHTEL *et al.* [290, 291] in ihrer Studie über das Auslaugverhalten von Schlacken beschreiben.

3.4 Auswirkungen durch die Bildung von Ca-(Silikat)hydraten und Carbonaten

Zu Beginn der Alteration werden nur einzelne isolierte Ca-(Silikat)hydratphasen auf den Schlackenoberflächen beobachtet. Mit zunehmendem Alter bilden sich Phasenbündel bzw. -aggregate, die allmählich die Schlackenpartikel umhüllen (Abb. 97).

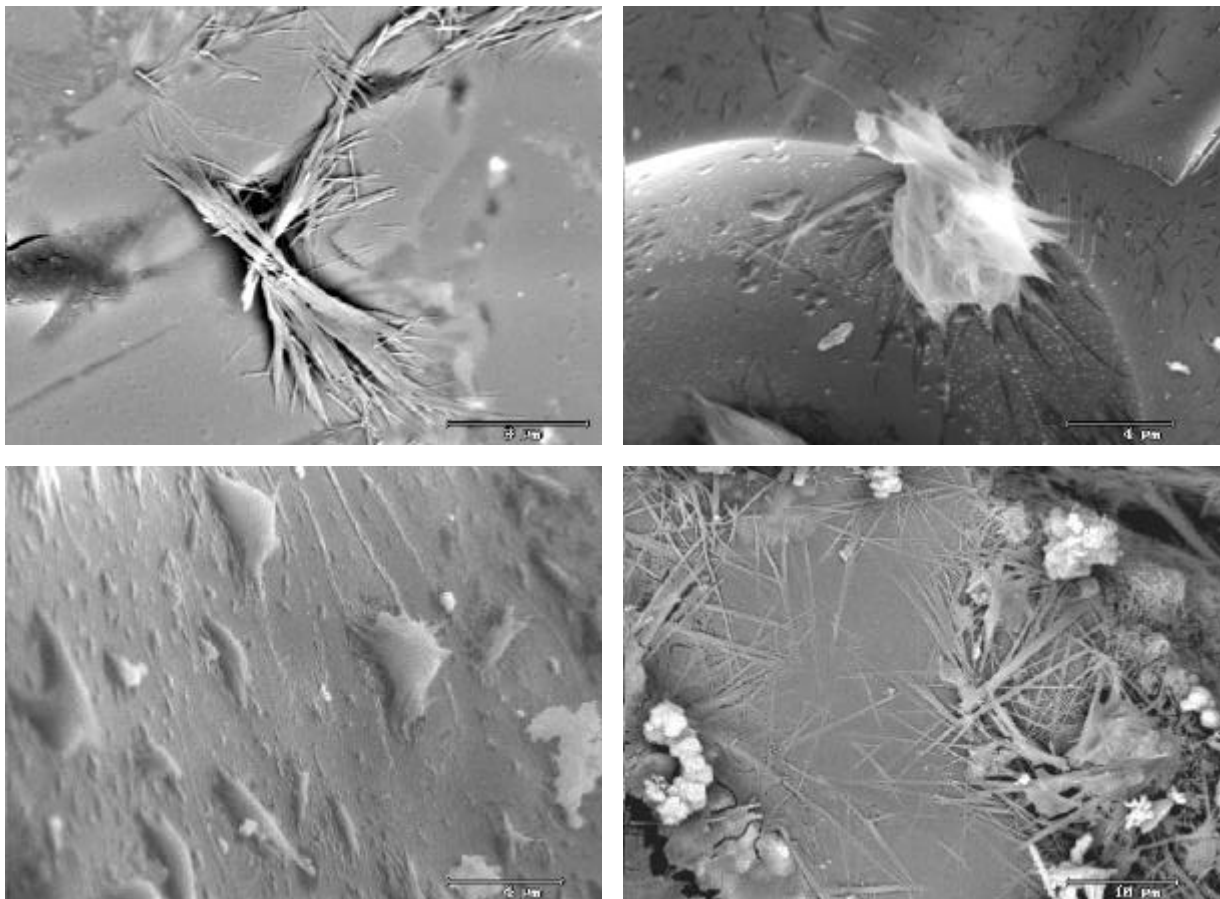


Abb. 97: Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen um Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.

Diese Umhüllungen bestehen aus einem feinphasigen Mineralgemisch aus Ca-(Silikat)Hydratphasen, Carbonaten und Zeolithen. Im Laufe der Deponierung werden die Schlackefragmente allmählich vollständig umhüllt. Es bilden sich Ummantelungen, die wenige nm, aber auch μm bis mm mächtig sein können (Abb. 98). Die Beispiele oben rechts

und unten stellen Schmelzprodukte dar, die von einer Ca-, Si-, Al-, C-reichen Kruste umhüllt werden. Im Beispiel Abb. 98, links oben, ist ein Aluminiumfragment zu sehen, das bereits von einer dicken Hülle aus Ca-Silikataluminathydraten ummantelt wird.

Bestehen die Verkrustungsphasen aus schwerlöslichen Phasen, so umschließen sie relativ stabil die Schlackefragmente, ähnlich wie es in Studien zur chemisch-physikalischen Stabilisierung von Schlacken durch Additive beobachtet wird [62, 292, 293]. Die Porosität wird dadurch reduziert und mögliche Lösungs- und Transportwege nach außen abgeschlossen, die Folge ist eine Minimierung (Demobilisierung) bzw. Unterbindung (Immobilisierung) des Stoffaustausches zwischen Lösung und Lösungsmedium [293 - 296]. Die Auslaugung der Schlackefragmente wird dadurch deutlich erniedrigt, so daß die beobachteten Verkrustungen hemmend auf die fortlaufende Korrosion wirken.

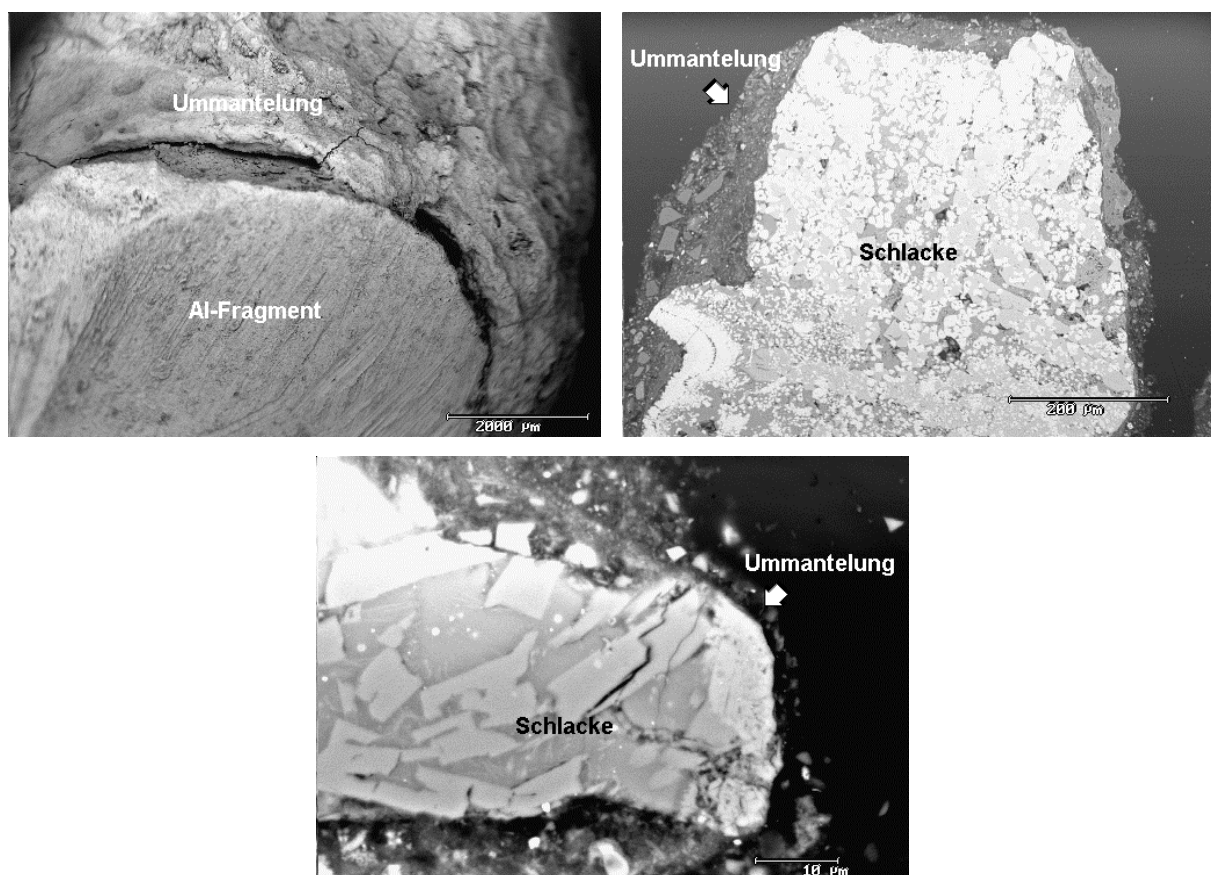


Abb. 98: Ummantelungen von Schlackeproben der MVA Ingolstadt; REM/SE (oben links) + SE (oben rechts, unten).

Im Laufe der Alteration ist aufgrund der Calcium(silikat)hydrate, wie auch der Carbonate, eine allmähliche Verfestigung des Schlackenmaterials zu beobachten.

Aufgrund der zementähnlichen Eigenschaften finden MVA-Schlacken oft als Zuschlagstoffe für Zement und Beton Verwendung. Die aus der Schlacke stammenden Ca-(Silikat)-hydratphasen sind jedoch bei Anwesenheit von Sulfat und Kohlendioxid nicht stabil und werden teils in andere Ca-(Silikat)hydratphasen umgewandelt oder reagieren zu Calcit und Kieselgel (siehe Kap. IV 3.3.4). Die Folge ist eine Volumenvergrößerung, die letztendlich zu

einer Zerstörung des Zementgefüges führen kann [238, 239]. Ähnlich wie bei Zementen mit Zuschlägen aus Flugaschen ist unter Verwendung von MVA-Schlacken auf die unterschiedliche Reaktionszeit der beiden Stoffkomponenten (Schlacke-Zement) zu achten, das durch Aufmahlen des Schlackenmaterials kompensiert werden kann [296].

3.5 Quantifizierung des Phasenbestandes gealterter Schlacken

Die Quantifizierung des Phasenumsatzes gealterter Schlacken erfolgte röntgenographisch; der Calcitgehalt wurde indirekt mit der IR-Spektroskopie, der CaO-Gehalt mit der Titrationmethode ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 14 zusammengefaßt.

Tab. 14: Quantitative Phasenverteilung in 2 Jahre alten Schlacken der MVA Ingolstadt (Bohrproben).

Probe	Glas ¹ Gew.-%	Pyroxen ¹ Gew.-%	Melilith ¹ Gew.-%	Quarz ¹ Gew.-%	Calcit ² Gew.-%	Kalk ³ Gew.-%	Portlandit ¹ Gew.-%
B2-0	30	15	5	38	11,20	0,10	n. n.
B2-1	33	16	4	37	9,49	0,01	n. n.
B2-2	30	11	3	49	7,28	0,10	n. n.
B2-3	20	13	3	59	4,84	0,30	n. n.
B2-4	36	30	n. n.	25	9,42	0,09	n. n.
B2-5	12	9	n. n.	67	11,87	0,08	n. n.
B2-6	35	26	n. n.	28	10,90	0,07	n. n.
B2-7	30	29	n. n.	24	17,65	0,03	n. n.
B3-1	40	14	6	34	6,22	0,20	n. n.
B3-3	56	13	3	10	18,47	n. n.	n. n.
B3-4	30	15	5	45	5,37	n. n.	n. n.
B3-7	45	16	6	15	17,50	0,07	n. n.
B4-1	47	9	4	32	7,64	0,05	n. n.
B4-2	34	16	7	32	11,27	0,04	n. n.
B4-3	23	12	7	52	6,16	0,04	n. n.
B4-4	46	19	7	15	13,13	0,20	n. n.
B4-5	30	15	6	41	8,08	0,20	n. n.
B5-0	33	15	6	37	8,90	n. n.	n. n.
B5-1	34	15	5	37	8,60	n. n.	n. n.
B5-2	25	20	4	46	4,60	n. n.	n. n.
B5-3	26	23	4	44	2,97	n. n.	n. n.
B5-4	28	15	4	44	8,97	n. n.	n. n.
B5-7	39	16	9	27	9,49	n. n.	n. n.
B5-8	24	12	5	43	16,02	n. n.	n. n.
Durchschnitt	33	16	5	37	9,84	0,11	n. n.
Fehler	10	5	2	14	4,26	0,08	n. n.

¹ Röntgenographie ² IR-Spektroskopie ³ Fischer-Titration n. n. = nicht nachgewiesen

Im Gegensatz zu frischen Schlacken (Tab. 12) kann in zwei Jahre alten Schlacken kein Portlandit röntgenographisch mehr nachgewiesen werden. Jedoch konnten selbst in 2 Jahre alten Schlacken vereinzelt (sehr selten) mit dem Rasterelektronenmikroskop unreaktierte Portlanditkristalle in Blasen Hohlräumen beobachtet werden. Sie waren in den Blasen Hohlräumen geschützt gegen Alterationsprozesse. Eine grobe Abschätzung (REM) ergibt ca. 0,5 Gew.-% für die Konzentration an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 2 Jahre alten Schlacken. Mit

zunehmender Lagerungsdauer ist eine stetige Zunahme der Carbonatgehalte zu beobachten. So liegt er durchschnittlich in 2 Jahre alten Schlacken bei ca. $9,8 \pm 4,3$ Gew.-%. Im Gegensatz dazu nehmen die CaO-Gehalte mit zunehmender Lagerungsdauer der Schlacken ab, durchschnittlich liegen sie in gealterten Schlacken bei ca. $0,1 \pm 0,1$ Gew.-%. Für die anderen Phasen (Glas, Silikate) kann kein Trend beobachtet werden.

3.6 Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionsprozesse in MVA-Schlacken

Während des Verbrennungsprozesses stellt sich nur teilweise ein thermodynamisches Gleichgewicht unter den gegebenen Sauerstoff- und Temperaturbedingungen im Stoffsystem Schlacke ein. Die Schlacken sind unter den Bedingungen nicht stabil und passen sich dementsprechend thermodynamisch über endotherme und exotherme Reaktionen an die veränderten Umweltbedingungen an. Die Schlackenphasen haben infolge ihrer thermodynamischen und kinetischen Komplexität ein sehr hohes Reaktionspotential im Vergleich zu geogenen Schmelzprodukten [4]. Die im Rahmen dieses Forschungsprojektes durchgeführten Temperaturmessungen des Schlackendeponiekörpers Großmehring (Maximaltemperatur von 85 °C) zeigen deutlich, daß die Einstellung dieses Gleichgewichtes und die damit verbundene Temperaturentwicklung innerhalb des Schlackendeponiekörpers in dem beobachteten Zeitraum vor allem durch exotherme Reaktionen bestimmt wird. Neben diesen Einflüssen wirkt aber auch die bei den exothermen Verwitterungsreaktionen freiwerdende Wärme entscheidend auf den Reaktionsverlauf der im alternden Deponiekörper zu beobachtenden Verwitterungsvorgänge ein.

Abhängig von chemischen und physikalischen Parametern, wie u. a. Kinetik, Reaktionsoberfläche, Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Wasserpermeabilität, Sauerstoffugazität, pH-Wert und Temperatur, laufen diese Verwitterungsreaktionen zwischen Tagen und Jahren ab. Zur Klärung der Alterungsprozesse im Deponiekörper wurden nach ca. 2 Jahren Lagerungszeit 5 Rotations-Kernbohrungen im Trockenbohrverfahren mit einer jeweiligen Mächtigkeit von 7 m durchgeführt. Die gewonnenen Proben wurden anschließend chemisch und mineralogisch charakterisiert, der Phasenbestand mikroskopisch und röntgenographisch quantifiziert. Die Quantifizierung des Hauptphasenbestandes der gealterten Schlacken und der frischen Schlacken zeigen für die Hauptkomponenten keinen wesentlichen Unterschied. Hingegen kann für die Nebenkomponten beobachtet werden, daß innerhalb weniger Wochen bis Monate Portlandit und Kalk nahezu verschwinden. Weiterhin nimmt mit zunehmender Lagerung der Anhydritgehalt ab und der Gipsgehalt allmählich zu. Ferner weisen die gealterten Schlacken höhere Konzentrationen an Carbonat (Calcit, Dolomit) auf. Die Quantifizierung des Phasenbestandes ist in Tab. 12 und Tab. 14 zusammengefaßt.

Die chemische Zusammensetzung der 2 Jahre alten Schlacken (Bohrung) wurde mittels RFA ermittelt. Die Analysen zeigen keine klaren Trends. Für die Hauptkomponenten kann nur für Al_2O_3 eine Abnahme zur Basis, für CaO eine Zunahme zum Kern der Deponie beobachtet werden. Für die Neben- und Spurenelemente Cl, Cu und Zn zeigt sich eine Zunahme in den

Bohrkernen mit der Tiefe. Hingegen nehmen die Konzentrationen für S, Cd, Ni und Ba zum Inneren der Deponie zu.

Im Vergleich zu den frischen Schlacken besitzen die gealterten Schlacken um den Faktor 10 höhere Gehalte an S. Ungewöhnlich sind die hohen Pb-Gehalte in den Bohrproben, die teils doppelt so hoch sind wie in den frischen Schlacken.

An den Schlacken der MVA Großmehring konnten folgende Alterationsprozesse aufgezeigt werden: Lösungsreaktionen, Glaskorrosion, Kalklöschung, Sulfidverwitterung, Hydratations- und Oxidationsreaktionen, ebenso Verfestigungsreaktionen (wie Carbonatisierungsvorgänge und Bildung von Zementphasen). Als Neubildungen infolge von Verwitterungsprozessen im Deponiekörper wird das Auftreten von Metallhydroxiden- und -salzen (z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCl_2 , FeCl_3 , Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$, Friedel'sches Salz $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Portlandit, Calcit und andere Metallcarbonate, Gips und eine Vielfalt an Calcium(silikathydraten (z. B. Zementphasen, Zeolithe, Ettringit) beobachtet. Die Ca-(Silikat)hydratphasen erscheinen als feine nadelige, plattige, aber auch leistenförmige Phasen, die teils als isolierte Kristalle, aber auch in größeren Aggregationen die Schlackenoberfläche bedecken. Gewöhnlich wird ihre Bildung in Verbindung mit den oben beschriebenen Alterationsprozessen beobachtet. Die Ca-(Silikat)hydratphasen setzen sich im wesentlichen aus Ca, Si und Al zusammen; untergeordnet findet man Na, K, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Ti, Cl, S und P. Infolge ihrer semikristallinen Eigenschaften können sie röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Zu Beginn der Schlackelagerung sind oft nur einzelne isolierte Ca-Hydratkristalle auf der Schlackenoberfläche zu beobachten. Mit zunehmender Lagerungsdauer ummanteln sie allmählich die einzelnen Schlackepartikel. Nach wenigen Wochen zeigen die verwitternden Schlackepartikel einige μm -mächtige Ummantelungen aus einer Phasenvergesellschaftung mit Carbonaten, Zeolithen und Zementphasen. Die Mächtigkeit dieser Ummantelungen nimmt mit zunehmender Lagerungsdauer der Schlacke zu. Zwei Jahre alte Schlacken weisen teils Ummantelungen von wenigen mm Dicke auf und verkitten allmählich die einzelnen Schlackefragmente miteinander. Die beobachteten Verkrustungen passivieren die Oberfläche der Schlackepartikel und können so mit zunehmender Mächtigkeit weiteren Korrosionsvorgängen entgegenwirken (Demobilisierung bzw. Immobilisierung).

Parallel mit der Bildung dieser Passivierungsschichten ist eine Abnahme des pH-Wertes zu beobachten. In frischen Schlacken beträgt er ca. 12 bis 12,5 und wird durch CaO und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verursacht (Elutionsversuche, siehe Kap. IV 5). In gealterten Schlacken des Schlackenbergs (Oberfläche) ist der pH-Wert nach 4 – 5 Monaten auf ca. 7 – 10 abgesunken. Nach 2 Jahren Lagerung hat sich ein pH-Wert zwischen 6 bis 11 eingestellt. Titrationsversuche von JOHNSON [5] zeigen, daß die Abnahme des pH-Wertes durch Einbinden des CaO und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verursacht wird. Die Pufferung der pH-Werte zwischen 11 und 9 erfolgt in erster Linie durch leicht lösliche Ca-(Silikat)hydrate, bei einem pH-Wert zwischen 6 bis 7 sind es Carbonate und Bicarbonate. Der pH-Wert ist einer der wichtigsten Kontrollfaktoren der Verwitterungsprozesse.

Für die Temperaturentwicklung maßgebliche Prozesse sind die Metallkorrosion, die Kalklöschung, die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen und die Carbonatisierung (bei ausreichender CO₂-Zufuhr).

Nur im stark basisch oder stark sauren Milieu können die für die Temperaturentwicklung entscheidenden exothermen Reaktionen (wie die Metallkorrosion und Glasverwitterung: Basis für die Zementphasenbildung) ablaufen. D. h., nach ca. 4 – 5 Monaten beginnen die exothermen Prozesse allmählich zu stagnieren; es kann weniger Material korrodieren.

Im Lösungsmedium ist aber noch genügend gelöste Si- und Al-haltige Fracht vorhanden, so daß sich weiterhin Ca-(Silikat)hydrate bilden können, die bei ausreichendem Kohlendioxidangebot carbonatisiert werden. Die neugebildeten Ca-(Silikat)hydrate und Carbonate bilden allmählich Umhüllungen um die Schlackefragmente aus, die ähnlich einen Stoffaustausch erschweren. Die wachsenden Verkrustungen bilden Passivierungsschichten aus, die selbst mit abnehmendem pH-Wert, allerdings stark verzögert, anwachsen.

Durch die Passivierung wird die Reaktionsfähigkeit und das Auslagverhalten beeinflusst. Bei einer dynamischen Belastung können die Passivierungsschichten zerstört werden und die ursprüngliche Reaktivität wiederhergestellt werden, vorausgesetzt ein geeignetes Lösungsmedium ist vorhanden, so daß die Korrosionsprozesse wieder einsetzen können. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Elutionsversuche zeigen nur eine sehr geringe Mobilisation von Schwermetallen. Nur für Pb, Cu und Zn konnten in frischen (pH-Wert ca. 12) und gealterten Schlacken (pH 7 – 10) eine etwas erhöhte Mobilisation beobachtet werden (siehe Elution, Kap. IV 5). Die mobilisierten Schwermetalle fallen entweder als Schwermetallsalze oder -hydroxide aus. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von KIRBY *et al.* [37] überein. Sie können aber auch von neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen (z. B. Zementphasen, Zeolithe) aufgenommen werden. Inwieweit sie die Schwermetalle in ihre Struktur substituieren [297] und somit als sogenannte „Speicherminerale“ dienen können [298] oder nur adsorbieren [75], konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Ob die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen über lange Sicht (mehrere Jahre bis Jahrzehnte) eine stabile Phase in den Schlacken darstellen, ist unklar.

Untersuchungen von [75] zeigen, daß die Stabilität der neugebildeten Zementphasen im wesentlichen vom vorherrschenden Carbonatpuffer abhängig ist. Mit abnehmendem Carbonatpuffer ist ein einhergehender Abbau der Zementphasen zu beobachten. Mit dem Abbau der Zementphasen können wiederum die „gespeicherten“ Schwermetalle mobilisiert werden [69, 75]. Die Freisetzung der Schwermetalle ist eng mit dem vorherrschenden pH-Wert gekoppelt. Elutionsversuche zeigen, daß bei einem pH-Wert von ca. 4 eine starke Mobilisation von Schwermetallen zu beobachten ist [5, 41, 47].

Das Schlackematerial verfestigt sich mit zunehmender Lagerungsdauer. Diese Verfestigung ist u. a. auf die Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen zurückzuführen. Teils ist jedoch auch bei ausreichendem CO₂-Zutritt eine Verfestigung infolge von Carbonatisierungsreaktionen (Neubildung von Calcit, Carbonatisierung der Zementphasen) möglich. So zeigen besonders die oberflächennahen Gebiete der Deponie eine rasche Zementierung.

4 Deponiegasmessungen

Bei der ersten Messung am 15.11.1999 zeigte sich dabei die in Abb. 99 dargestellte Verteilung der Gasgehalte. In den obersten vier Metern der Deponie war kein CO_2 im Deponiegas nachzuweisen. Ab dieser Tiefe stiegen die CO_2 -Werte kontinuierlich zur Tiefe hin an und erreichten in 8 m Tiefe Konzentrationen von 75 mg/m^3 im Deponiegas. Bei der Messung von CH_4 zeigte sich eine sehr ähnliche Verteilung. Bis zu einer Tiefe von 4 m lagen die Methankonzentrationen bei unter 100 mg/m^3 . Danach steigen sie ebenfalls kontinuierlich bis auf 1.600 mg/m^3 an.

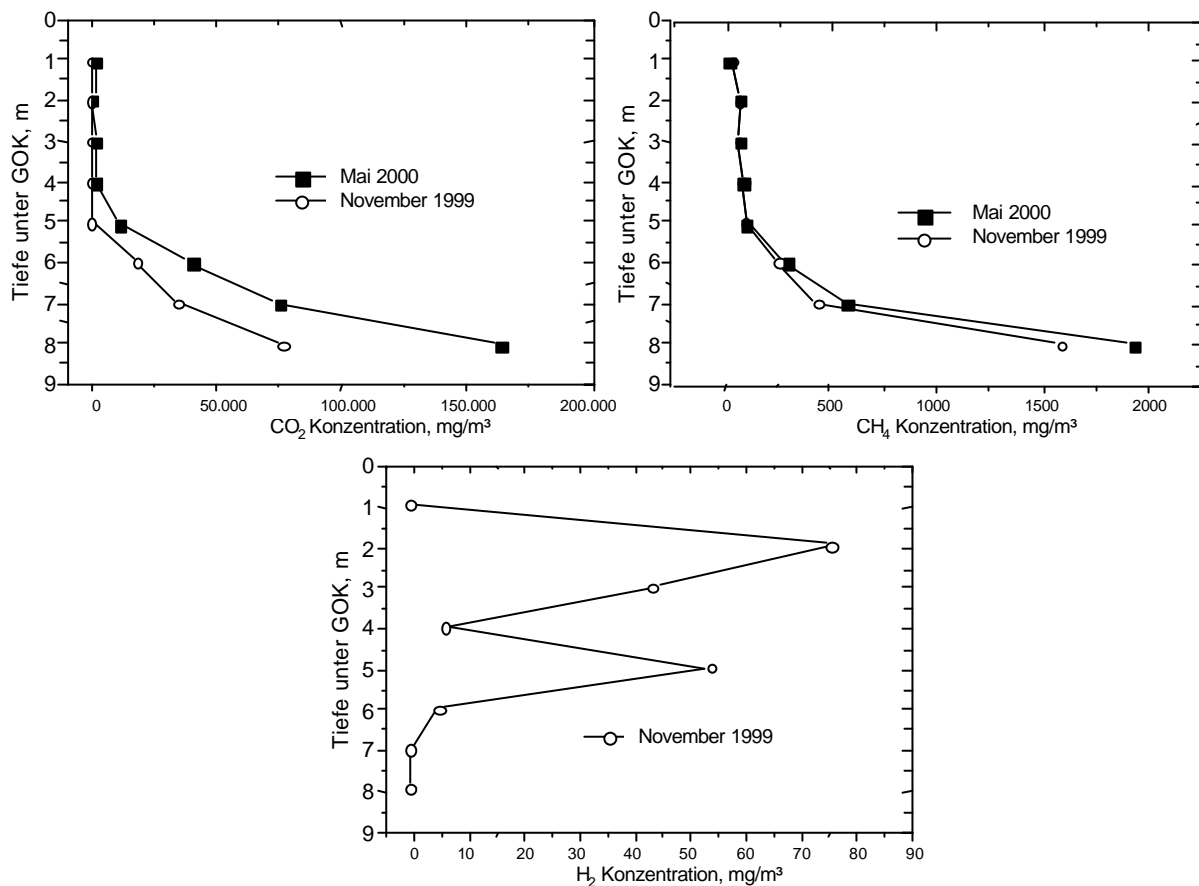
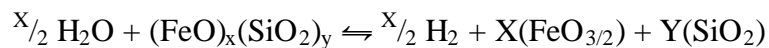


Abb. 99: Tiefenaufgelöste Darstellung der während der beiden Gasmessungen (November 1999 und Mai 2000) bestimmten Konzentrationen von Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff (nur November 1999) im Deponiegas der Schlackedeponie Großmehring.

Bei der Wasserstoffmessung ließ sich diese gleichmäßige Verteilung im Deponiegas nicht beobachten. Hier lagen die Konzentrationsmaxima in den oberen Deponiebereichen. Ein Meter unter GOK lag der Wasserstoffgehalt im Deponiegas bei 75 mg/m^3 , sank dann zu 3 m hin auf 8 mg/m^3 ab. In 4 m Tiefe war mit 55 mg/m^3 ein zweites Maximum zu verzeichnen. Ab einer Tiefe von 6 m war kein Wasserstoff mehr nachzuweisen. Die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen im Deponiegas liegen allesamt unter der UEG (Untere Explosionsgrenze, 4 Vol.-%) und stellen somit kein Risiko für eventuelle Wasserstoffverpuffungen auf der Deponie dar.

Die erhöhten Konzentrationen an Wasserstoff im Deponiegas ist einerseits auf die Korrosion des Aluminiums, wie auch verschiedener Zinklegierungen, zurückzuführen (siehe Metallkorrosion Kap. IV 3.3.2).

Eine weitere ursächliche Quelle für die im Deponiekörper beobachtete H₂-Entwicklung könnte auch in der abiotischen Korrosion von Fe²⁺-haltigen Schlackensilikatphasen, wie Monticellit, Pyroxen, Olivin und Schlackegläser, mit H₂O gesucht werden, ähnlich wie es TODD *et al.* [299] für Basalte nachweisen konnte bzw. auch bei der Serpentinisierung beobachtet wurde [300, 301]. Die Reaktion lautet vereinfacht:



Nach TODD *et al.* [299] liegt die maximale H₂-Entwicklung (ca. 13 nmol H₂ (g Basalt)⁻¹) bei einem pH-Wert von ca. 6, wobei unter Anwesenheit von FeCl₂ und erhöhten Temperaturen (ca. 60 °C) generell eine Beschleunigung der Korrosionsreaktion zu erkennen ist, und die H₂-Ausbeute mit maximal 18 nmol H₂ (g Basalt)⁻¹ deutlich höher liegt als ohne FeCl₂. Da dieser Prozeß nur ohne Anwesenheit von Sauerstoff ablaufen kann, in der Deponie jedoch überwiegend oxidierende Bedingungen vorliegen, ist diese mögliche Reaktion wohl eher unwahrscheinlich.

Bei der zweiten Meßreihe (18.05.2000) zeigte sich eine ähnliche Verteilung der gemessenen Gase (Abb. 99). Wasserstoff konnte bei dieser Deponiegasmessung aus technischen Gründen nicht bestimmt werden. Bei Kohlendioxid und Methan zeigte sich die im November 1999 festgestellte Verteilung mit niedrigen Konzentrationen in den oberen Deponiebereichen und nach unten zunehmenden Gehalten. Dabei war zu erkennen, daß die Konzentrationen allesamt höher als im November 1999 lagen. Das Maximum lag beim CO₂ mit 163 g/m³ mehr als doppelt so hoch wie im November 1999. Auch beim CH₄ war diese erhöhte Konzentration im Deponiegas zu beobachten. Hier lagen die Maximalwerte mit 1.950 mg/m³ um 21 % höher. Sollte sich bei weiteren Untersuchungen herausstellen, daß diese Konzentrationen im Deponiegas auf mikrobiologische Aktivitäten zurückzuführen sind, so würde der Unterschied der Gaskonzentrationen der beiden Messungen sich mit einer erhöhten mikrobiologischen Produktion mit fortschreitender Lagerungsdauer der Schlacke oder einer in den warmen Sommermonaten erhöhten Gasproduktion erklären lassen.

5 Elutionsversuche an frischen und gealterten Schlacken

5.1 Elutionsversuche nach DIN 38414-S4

Die Ergebnisse der Elution nach DIN 38414-S4 sind in Anhang 13 zusammengefaßt und in Abb. 100 in Abhängigkeit von der Bohrtiefe graphisch dargestellt. Zur Untersuchung kamen neben frischen, gequenchten Schlacken (S-Qu) gealterte (2 Jahre) Schlacken der Bohrprofile

B2, B4 und B5. Die chemische Zusammensetzung der Festproben B2, B4 und B5 ist in Anhang 8 und 9 tabellarisch aufgelistet.

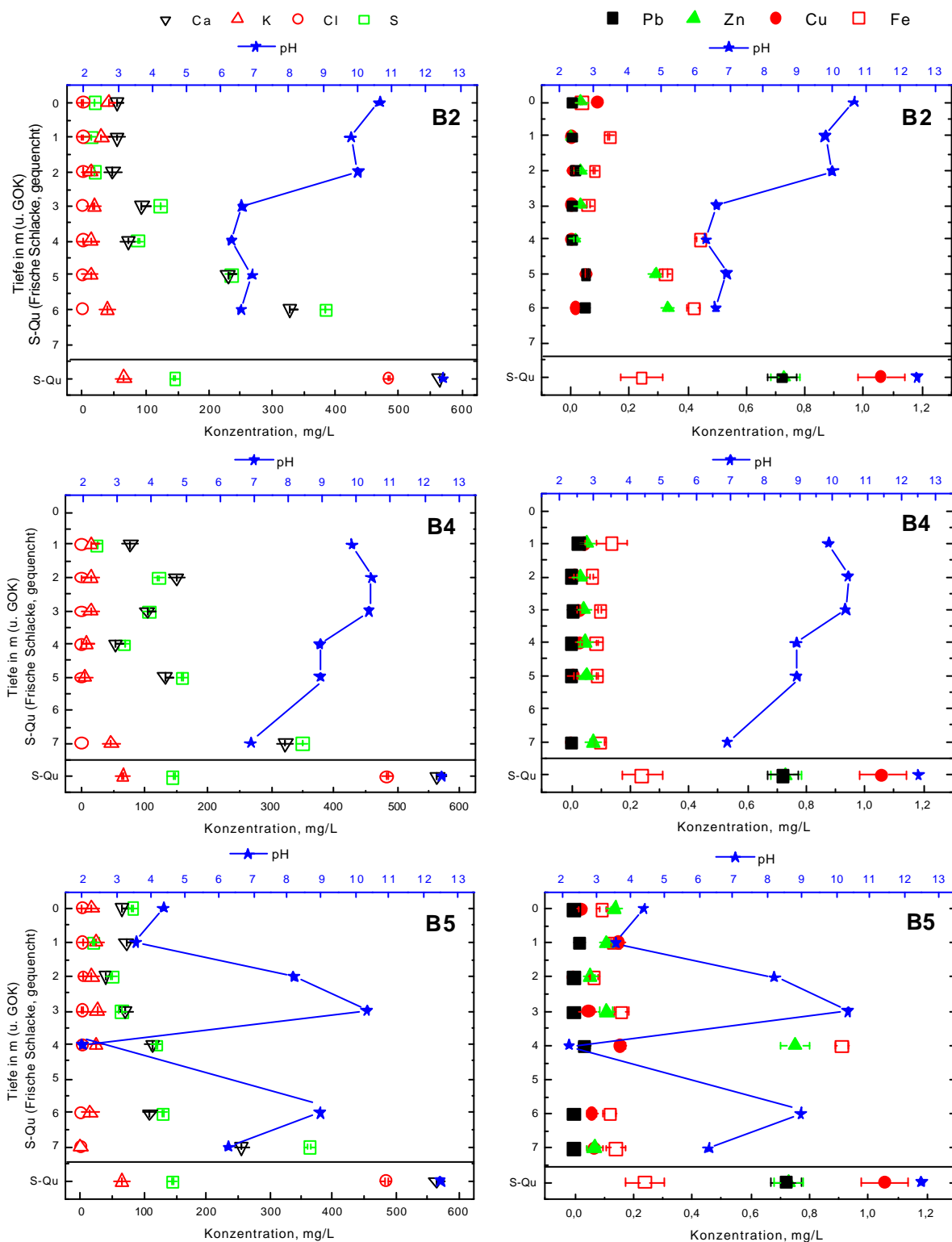


Abb. 100: Elutionsversuche zur Freisetzung von Ca, S, Cl, K, Fe, Cu, Zn und Pb mit frischen, gequenchten Schlacken (S-Qu) und 2 Jahre alten Schlacken (Bohrprofil2 B2, B4 und B5) nach DIN 38414-S4.

Die frischen Schlacken zeigen in den Elutionsversuchen einen pH-Wert von 12,5. Das Eluat enthält erhöhte Gehalte an gelöstem Ca⁸ (565 mg/L) und Cl (485 mg/L). Die Konzentrationen für S lagen bei 146 mg/L, für K bei 65 mg/L. Für Si lag die Konzentration bei 1 mg/L. An Metallen und Schwermetallen konnte nur für Cu, Zn, Pb und Fe eine erhöhte Mobilisation beobachtet werden. Die Konzentrationen lagen für Cu bei 1,06 mg/L, für Zn bei 0,73 mg/L, für Pb bei 0,72 mg/L und für Fe bei 0,24 mg/L.

Die Eluate des Bohrpfiles B2 zeigen in den oberen 2 m (u. GOK) einen pH von 10 und niedrige Elementkonzentrationen. Ab einer Tiefe von 3 m (u. GOK) fällt der pH zwischen 6 bis 7 ab, den er bis zu einer Tiefe von 6 m (u. GOK) hält. Mit fallendem pH ist eine zunehmende Mobilisation von Ca und S mit der Tiefe zu erkennen, die kontinuierlich für das Profil B2 bis zum Bohrende (6 m u. GOK) ansteigt. So enthält das Eluat der 6-m-Probe (u. GOK) ca. 330 mg/L an Ca und ca. 390 mg/L an S. Für Si und Cl kann im Profil B2 nur eine geringe Auslaugung gemessen werden. Die Konzentration für Si liegt in allen Eluaten des Profils bei ca. 1 mg/L, für Cl < 3 mg/L. Die Konzentrationen für K liegen in Profil B2 zwischen 11 und 400 mg/L. Ein Trend mit der Tiefe kann nicht beobachtet werden. Die Mobilisation der Metalle ist in Profil B2 sehr gering (Fe < 0,4 mg/L, Cu < 0,09 mg/L, Zn < 0,30 mg/L, Pb < 0,05 mg/L).

Auch in Profil B4 ist ein Abnehmen des pH-Wertes mit der Tiefe zu erkennen (von 10 auf 7), jedoch verläuft die Abnahme gleichmäßiger als in Profil B2. Bis zu einer Tiefe von 4 m (u. GOK) ist nur eine geringe Auslaugung an Ca und S zu beobachten. Ab einer Tiefe von 5 m (u. GOK) steigen die Konzentrationen für Ca und S im Eluat mit der Tiefe an und erreichen in der Bohrtiefe von 7 m (u. GOK) mit ca. 560 mg/L für Ca und ca. 350 mg/L für S die maximalen Konzentrationen. Für Si liegen die Konzentrationen in den Eluaten bei < 1 mg/L, für Cl < 0,4 mg/L und für K zwischen 5 – 50 mg/L. Ein Trend mit der Tiefe kann auch hier nicht aufgezeigt werden.

5.2 Versuche zur Freisetzungskinetik

5.2.1 Elutionen an frischen Schlacken

Die Kinetikversuche an frischen Schlacken wurden über einen Zeitraum von 72 h durchgeführt. Die Daten sind in Anhang 14 tabellarisch zusammengefaßt und in Abb. 101 dargestellt. Im Eluat der frischen Schlacke stellte sich mit Versuchsbeginn ein pH-Wert von 12,5 ein, der während der ganzen Versuchsdauer stabil blieb.

Für Ca, S und K ist während der ganzen Versuchsdauer ein Ansteigen ihrer Konzentrationen im Eluat zu beobachten, wobei für K die Konzentrationskurve deutlich langsamer ansteigt als es für Ca und S der Fall ist. Während der ersten 24 h Versuchsdauer ist für Ca ein kurzes Abfallen der Konzentrationen zu beobachten, wobei sich dieser Effekt auch für S und K,

⁸ Generell wird für das gelöste Element nicht die Elektrolyt-, sondern nur die Elementbezeichnung verwendet.

allerdings deutlich schwächer, zeigt. Für Ca liegen die Eluatkonzentrationen zwischen 1242 - 2161 mg/L, für S zwischen 568 – 1023 mg/L und für K zwischen 198 - 235 mg/L.

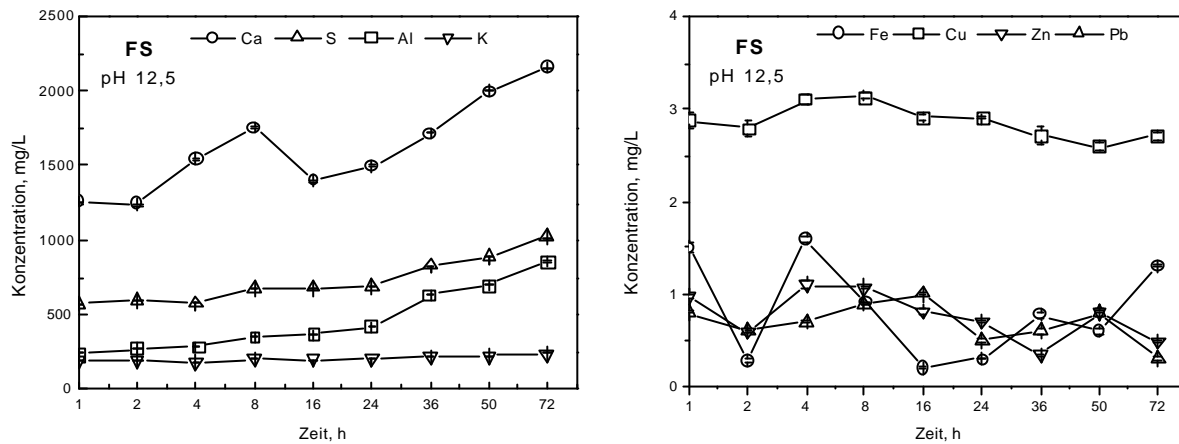


Abb. 101: Elutionsversuche zur Kinetik an frischen Schlacken der MVA Ingolstadt.

Auch für Aluminium ist ein stetiges Ansteigen der Gehalte in den Eluaten zu erkennen. Aus frischen Schlacken wird zwischen 240 bis 856 mg/L Aluminium freigesetzt. Auffällig ist der ähnliche Kurvenverlauf für Al und S, so daß hier auf Sorption bzw. Ausfällen einer Al-S-haltigen Phase geschlossen werden kann. Die Mobilisation für Fe liegt zwischen 0,2 bis 1,5 mg/L. Für die Schwermetalle können nur für Cu, Zn und Pb höhere Mobilisationen in den Versuchen gemessen werden. So enthalten die Eluate frischer Schlacken zwischen 2,6 und 3,1 mg/L Cu, zwischen 0,3 und 1,1 mg/L Zn und zwischen 0,3 und 1,0 mg/L Pb. Während der ganzen Versuchsdauer zeigen Cu, Zn und Pb eine schwache Fluktuation in ihren Eluatkonzentrationen. Nur für Cu und Zn nehmen die Konzentrationen ab einer Versuchsdauer von ca. 4 h allmählich ab.

5.2.2 Elutionen an 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken

Neben den frischen Schlacken wurde auch von 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken das Lösungsverhalten untersucht. Die Alterung der verwendeten Schlacken erfolgte in kleinen Hügeln auf der Deponie Großmehring, wobei die Proben jeweils von der Oberfläche der Hügel stammen. Die Ergebnisse des Kinetikversuchs sind in Abb. 102 und Abb. 103 dargestellt und in Anhang 14 tabellarisch zusammengefaßt.

Die pH-Werte der Versuchsreihen liegen zwischen 11 und 11,5 und blieben während der ganzen Versuchsdauer konstant. Für die Ca-, S- und K-Kurven kann generell eine Zunahme der Konzentrationen mit der Versuchsdauer beobachtet werden. Im Gegensatz zu den 5 Wochen alten Schlacken weisen die Ca-Konzentrationen der 2 und 3 Wochen alten Schlacken innerhalb der ersten 15 h Versuchsdauer starke Schwankungen im Kurvenverlauf auf. Die Konzentrationen für Ca liegen zwischen 97 - 272 mg/L, für S zwischen 44 – 99 mg/L und für K zwischen 9- 18 mg/L. Für die 5 Wochen alten Schlacken sind die Schwankungen

in der anfänglichen Elution deutlich schwächer ausgeprägt. Die Elutionsgehalte der 5 Wochen alten Schlacken liegen für Ca zwischen 79 und 179 mg/L, für S zwischen 46 und 112 mg/L und für K zwischen 11 und 21 mg/L.

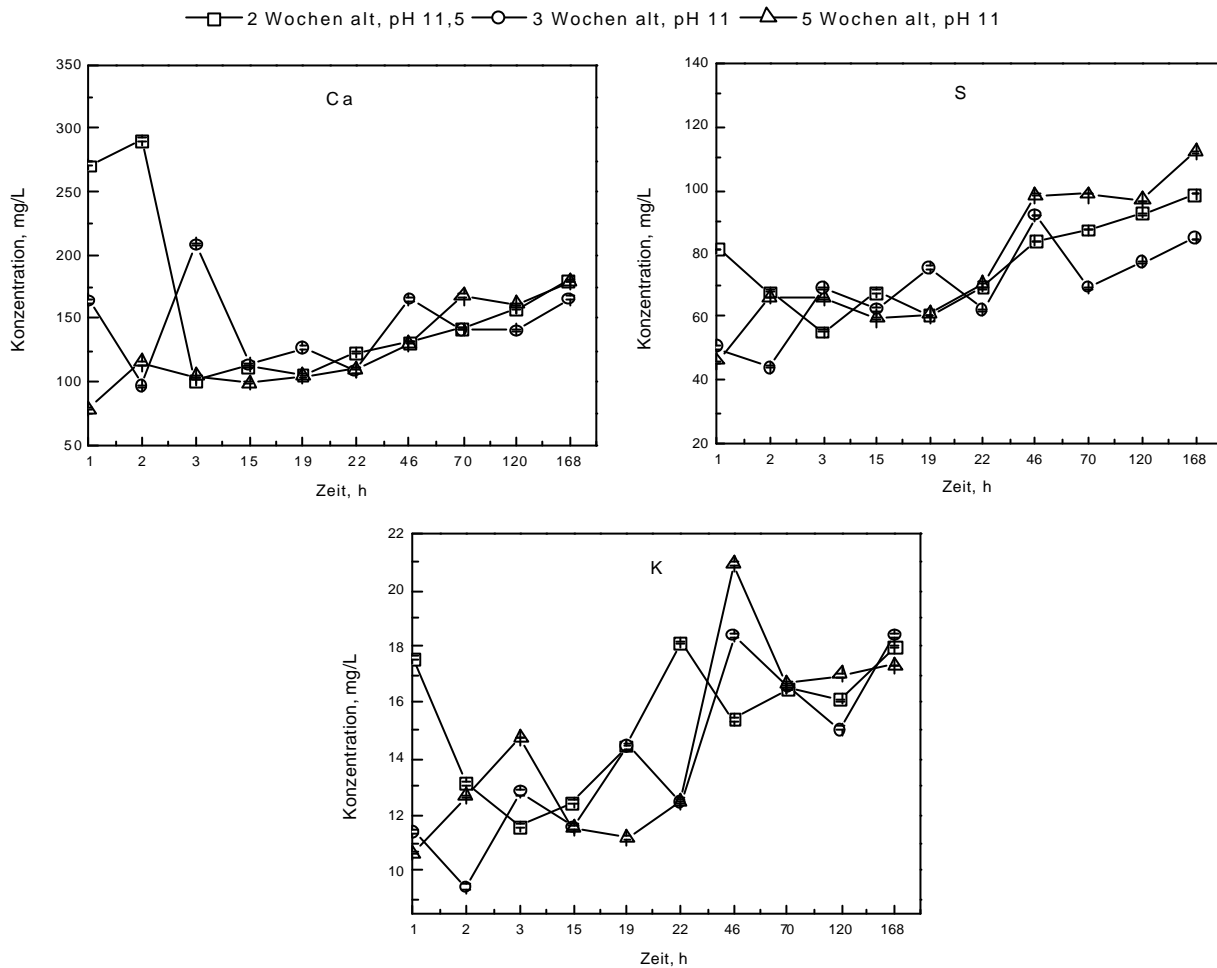


Abb. 102: Kinetikversuche zur Freisetzung von Ca, S und K aus 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken der MVA Ingolstadt.

Mit Beginn der Elutionen werden generell starke Lösungsvorgänge für Eisen beobachtet. Bei den 2 Wochen alten Schlacken ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt und nimmt mit dem Lagerungsalter ab. Die Konzentrationen liegen für die 2 Wochen alten Schlacken zwischen 0,3 – 30 mg/L. In den 3 Wochen alten Schlacken liegen die Fe-Konzentrationen zwischen 0,04 und 9,3 mg/L, für die 5 Wochen alten Schlacken nur noch zwischen 0,09 und 1,09 mg/L. Nach ca. 15 h Elution bleiben die Fe-Gehalte relativ konstant, es hat sich vermutlich ein Gleichgewicht zwischen Eluat und zu lösender Feststoffphase eingestellt. Möglicherweise können die Unterschiede der Fe-Gehalte auch auf die stark schwankenden Gehalte der Metallfraktionen in den Schlacken zurückgeführt werden.

Für die Schwermetalle können auch für die 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken nur für Cu, Pb und Zn eine stärkere Mobilisation nachgewiesen werden. Auch hier zeigen die Kurven der 2 und 3 Wochen alten Schlacken im Gegensatz zu den 5 Wochen alten Schlacken, deren Konzentrationen nahezu konstant bleiben, in den ersten 15 bis 20 h starke Schwankungen in

ihren Gehalten. Nach einer Versuchsdauer von ca. 19 h werden nur noch geringe Spuren an Schwermetallen gelöst, die Kurven verlaufen auf einem Plateau. Auch hier ist in den 2 Wochen alten Schlacken mit 0,21 – 5,5 mg/L für Cu, 0,01 – 8,3 mg/L für Zn und 0,06 – 1,73 mg/L für Pb die stärkste Mobilisation zu beobachten. Für die 3 Wochen alten Schlacken liegen die Gehalte für Cu zwischen 0,1 und 3,3 mg/L, für Zn zwischen 0,01 und 5,6 mg/L und für Pb zwischen 0,1 und 0,8 mg/L. Mit 0,2 – 0,38 für Cu, 0,02 – 0,4 mg/L für Zn und 0,07 für Pb kann in den 5 Wochen alten Schlacken das schwächste Auslaugverhalten beobachtet werden. In der Regel ist ein rasches Abfallen der Konzentrationen innerhalb der ersten 20 h Versuchsdauer zu beobachten.

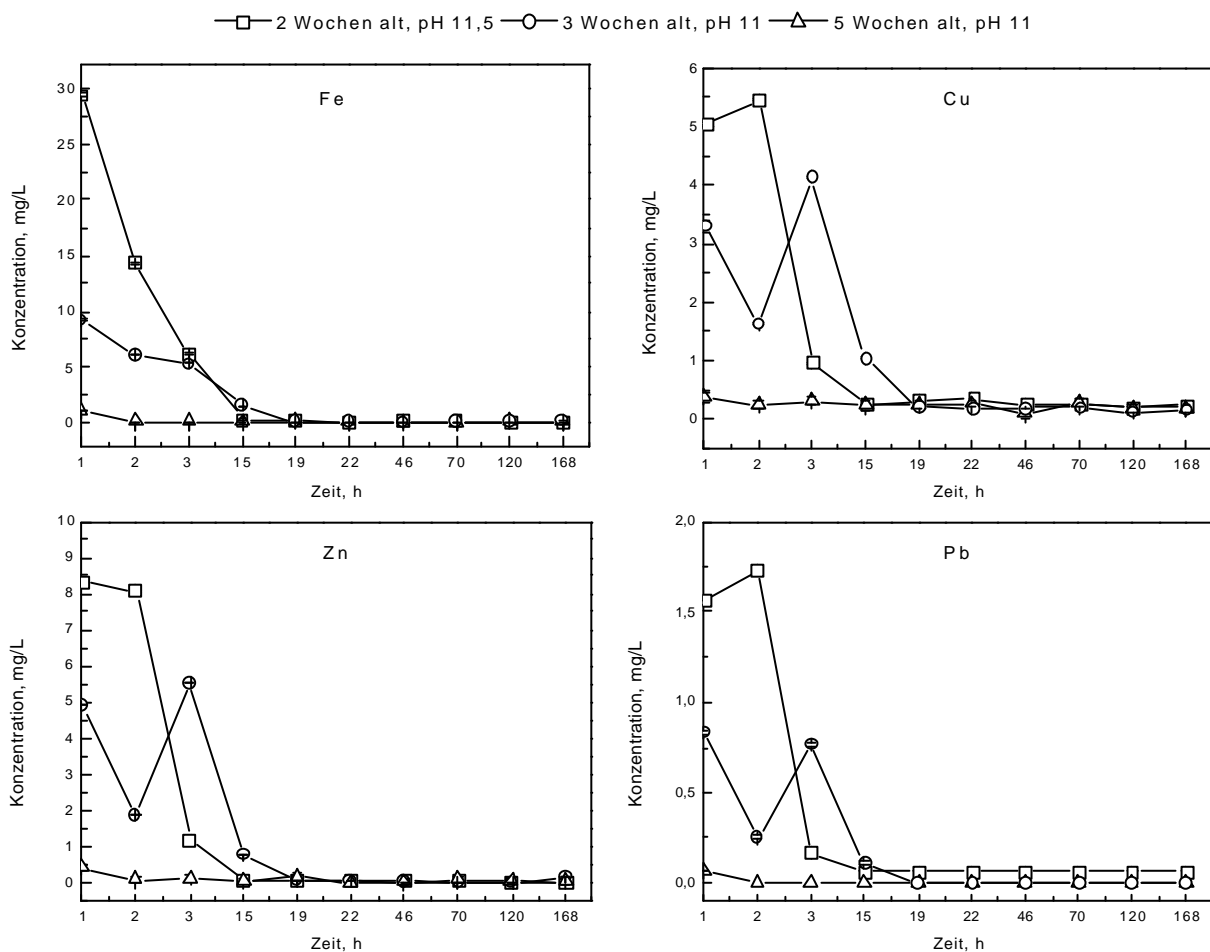


Abb. 103: Kinetikversuche zur Freisetzung von Fe, Zn, Cu und Pb aus 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken der MVA Ingolstadt.

5.2.3 Elutionen an 2 Jahre alten Schlacken – Bohrproben

Bei dem verwendeten Material handelt es sich um Proben des 2. und 4. Bohrprofils, wobei Material vom 2. Bohrprofil (1. Versuchsreihe: B2-4, 2. Versuchsreihe: B2-6) aus einer Tiefe von 4 m und 6 m (u. GOK), vom 4. Bohrprofil (3. Versuchsreihe: B4-7) aus einer Tiefe von 7 m (u. GOK) entnommen wurde. Die Versuchsdauer lag für alle drei Versuchsreihen bei

72 h. Die ermittelten Daten sind in Anhang 15 tabellarisch aufgelistet und in Abb. 104 und Abb. 105 graphisch dargestellt.

Der pH-Wert liegt für alle drei Versuchsreihen während der ganzen Versuchsdauer zwischen 6 und 7 (1. Versuchsreihe: 6,31; 2. Versuchsreihe: 6,59; 3. Versuchsreihe: 6,91). Wie im statischen Elutionsversuch ist auch im Kinetikversuch eine Zunahme der Mobilisation für Ca, S und K mit der Tiefe der entnommenen Bohrproben zu beobachten. Während für die K-Kurven im allgemeinen ein Ansteigen der Konzentrationen beobachtet werden kann, ist für Ca und S kein Trend zu erkennen. Teils bleiben die Konzentrationen relativ konstant (Ca: B2-6, S: B4-7 und B2-6), teils ist auch eine Abnahme zu verzeichnen (Ca: B2-6).

Auch für Al und Fe kann in den ersten 10 h ein rasches Freisetzen beobachtet werden. Danach ist kein allgemeiner Trend in den Bohrschlacken zu beobachten. Teils bleiben die Konzentrationskurven relativ konstant (Al: B2-6; Fe: B2-4), teils ist aber auch ein Ansteigen (B4-7, B2-4), wie auch ein Abfallen (B2-6, B2-4) in ihrem Kurvenverlauf zu erkennen.

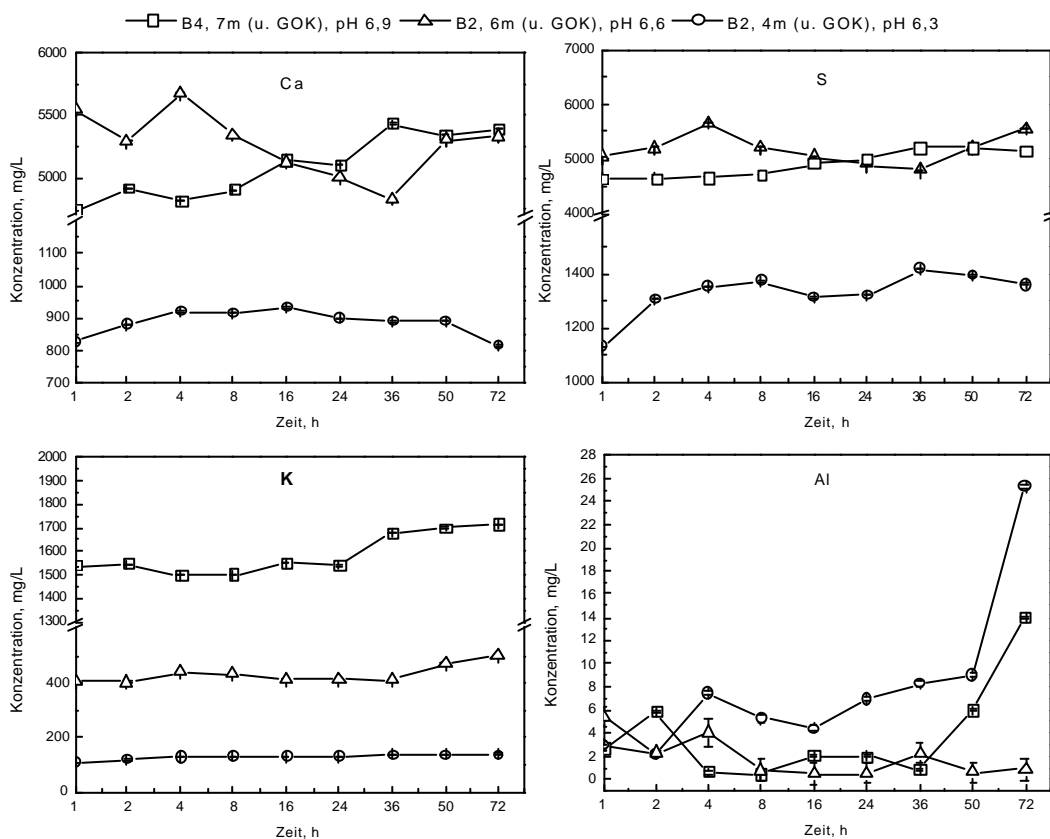


Abb. 104: Kinetikversuche zur Freisetzung von Ca, S, K und Al in 2 Jahre alten Schlacken der MVA Ingolstadt (Bohrung).

Auch für die 2 Jahre alten Schlacken (pH 6 - 7) wird im Allgemeinen nur eine geringe Schwermetallfreisetzung beobachtet. Nur für Cu, Zn und Pb kann dabei eine leicht erhöhte Mobilisation in den Kinetikversuchen aufgezeigt werden, wobei für Pb die niedrigsten Konzentrationen gemessen wurden. Generell ist kein Trend zwischen Lösungsverhalten der Schwermetalle und der Lagerungstiefe zu beobachten. Teils schwanken die Konzentrationen willkürlich während der ganzen Versuchszeit, wie es für die Pb-Kurven zu beobachten ist.

Teils bleiben die Konzentrationen anfänglich relativ konstant und steigen erst zum Versuchsende plötzlich wieder an (Zn: B4-7, Cu: B4-7).

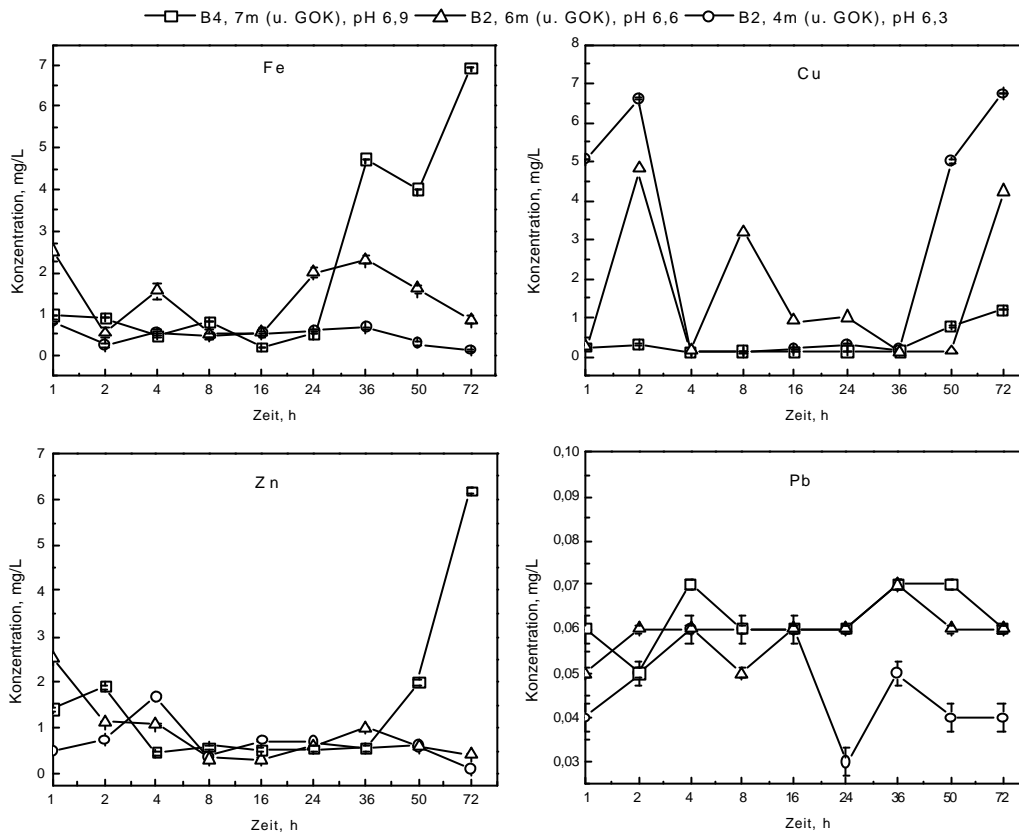


Abb. 105: Kinetikversuche zur Freisetzung von Fe, Cu, Zn und Pb in 2 Jahre alten Schlacken der MVA Ingolstadt (Bohrung).

5.3 Chemisch-Mineralogische Interpretation der Elutionsversuche

Die Schlacken zeigen in den Versuchsreihen infolge des Lagerungsalters und -ortes unterschiedliches Lösungsverhalten und spiegeln so die Komplexität der Lösungsvorgänge und des Stoffsystems Schlacke wider. Die Mobilisation in frischen und gealterten Schlacken ist von einer Reihe an Parametern abhängig. Zu unterscheiden sind dabei die Eigenschaften des zu lösenden Stoffes (Speziation, Verfügbarkeit des Schadstoffes, Freisetzungskinetik des zu lösenden Stoffes) und die des Lösungsmittels (komplexierende Liganden, Eh- und pH-Bedingungen, Temperatur). Abhängig von Lösung/Fällung und Sorption/Desorption kann das Element gelöst im Eluat vorliegen oder als amorphe oder kristalline Feststoffphase dem Eluat entzogen werden. Die Lösungsmodelle sind schematisch in Abb. 106 dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

Selten beschreiben die Konzentrationskurven einen kontinuierlichen Verlauf, wie es für Al und S der frischen Schlacken der Fall ist. Die Konzentrationskurven für Al und S zeichnen sich durch ein stetiges Ansteigen der Konzentrationen bis zum Versuchsende aus (Abb. 106, Modell 1). Ein Gleichgewicht wird nicht erreicht.

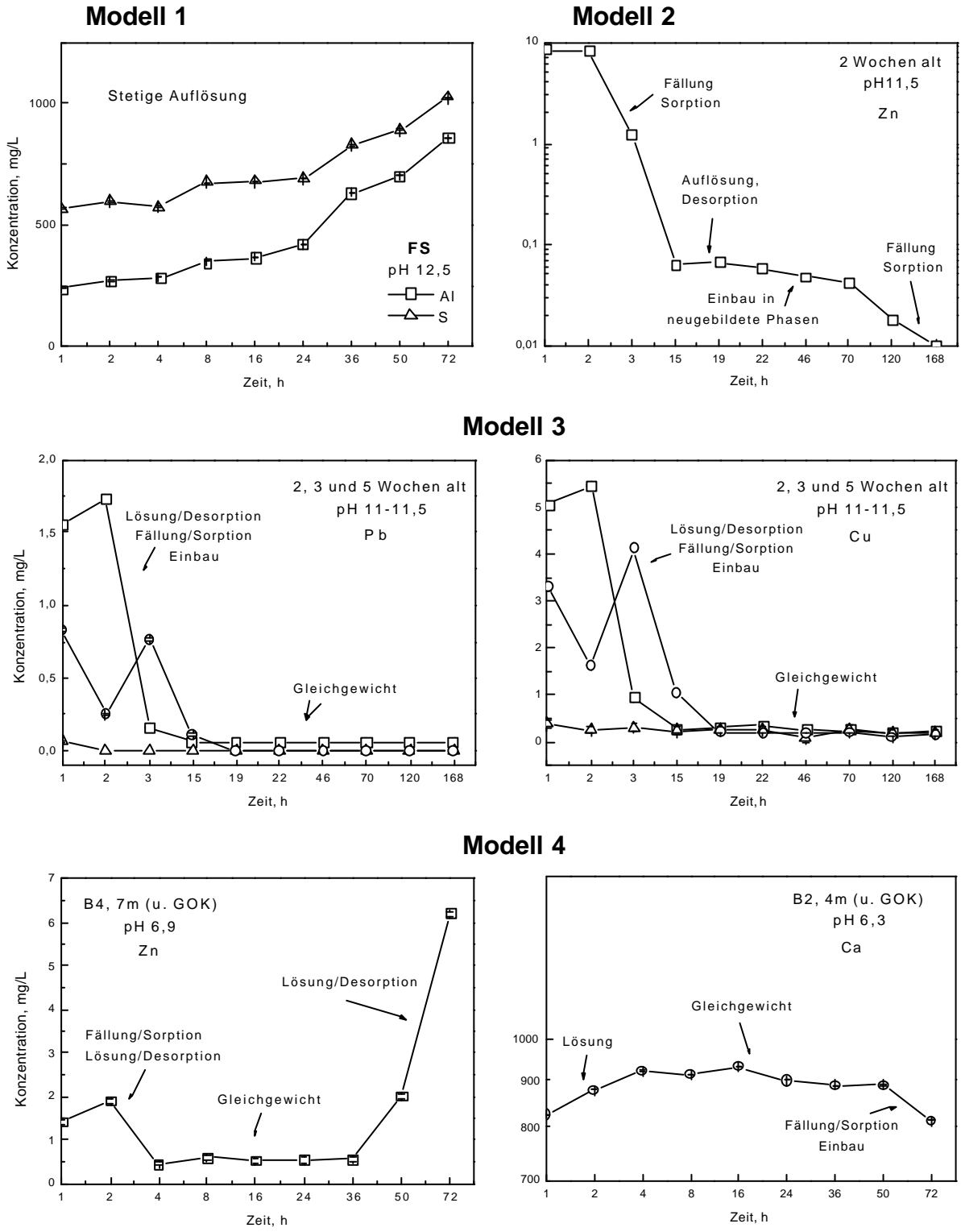


Abb. 106: Verschiedene Lösungsmodelle der Kinetikversuche, Schlacken der MVA Ingolstadt.

In der Regel schwanken die Konzentrationskurven relativ stark in ihrem Verlauf. Aufgrund des inhomogenen Stoffmaterials und des daraus resultierenden chemischen Milieus kann es lokal zur Übersättigung und so zum Ausfallen bzw. zur Sorption des gelösten Stoffes kommen. Eventuell kann die Abnahme der Konzentrationen auch auf einen Einbau des gelösten Elements in bzw. auf eine Sorption an bereits neugebildeten Phasen zurückgeführt werden. Beide Mechanismen Ausfällen/Sorption und Einbau/Sorption an neugebildete Phasen

führen zu einer Abnahme des gelösten Elementes. Ein Beispiel dafür liefert die Konzentrationskurve für Zn 2 Wochen alter Schlacken (Abb. 106, Modell 2). Nach einem anfänglich raschen Abfallen der Kurve ist ein kurzes Ansteigen der Konzentrationen (Auflösung) zu erkennen. Nach dem Anstieg nehmen die Konzentrationen bis zum Versuchsende erst langsam, dann aber weiterhin rasch ab. Das rasche Abfallen ist hier sicherlich auf Ausfällung und Sorption aus der Lösung zurückzuführen, wobei das flache Abfallen der Kurve eher mit einem allmählichen Einbau in neugebildete Phasen erklärt werden kann. Vermutlich erfolgt dieser Einbau überwiegend durch Diffusionsvorgänge.

Stellt sich hingegen ein Gleichgewicht zwischen Lösung und zu lösendem Feststoff ein, so drückt sich dieser Effekt durch ein Plateau in den Konzentrationskurven aus, wie es beispielsweise für die Schwermetalle Cu und Pb in den 2 bis 5 Wochen alten Proben der Fall ist (Abb. 106, Modell 3).

In den ersten Versuchsstunden ist aufgrund von Fällungs- bzw. Sorptionsvorgängen und Auflösung des gebildeten Niederschlages Schwankungen in den Konzentrationen zu erkennen. Nach ca. 20 Stunden Versuchsdauer bleiben die Konzentrationen relativ konstant, es hat sich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und zu lösender Phase eingestellt. Möglicherweise ist das Erreichen dieses Plateaus auch auf eine nahezu vollständige Auflösung der entsprechenden elementführenden Phase zurückzuführen.

Für manche Elemente stellt sich ein metastabiles Gleichgewicht zwischen Lösung und Feststoffphase ein. Teils geht der elementführende Feststoff wieder in Lösung, was sich durch ein Ansteigen in der Kurve ausdrückt. Teils kann das gelöste Element auch wieder ausfallen. Ein Beispiel dafür liefert die Bohrprobe B4-7 für Zn und B2-4 für Ca (Abb. 106, Modell 4).

Die durchgeführten Elutionen an frischen Schlacken (Abb. 101, Abb. 102) ergeben einen pH-Wert von 12,5, der im wesentlichen auf eine Pufferung durch Kalk (CaO) und Portlandit (Ca(OH)₂) zurückgeführt werden kann. Diese Annahme wird durch Säuretitrationsversuche von JOHNSON [5] bestätigt. Erhöhte Gehalte an gelöstem Al und S in den Eluaten, wie es in den Kinetikversuchen frischer Schlacken zu beobachten ist, deuten jedoch auch auf eine Pufferung bei pH 12,5 durch Al- und S-haltige Phasen hin. Der ähnliche Kurvenverlauf der Al- und S-Konzentrationen in Abb. 101 läßt aber auch auf eine Einbindung in eine gemeinsame Phase schließen.

Innerhalb weniger Wochen bis Monate fällt der anfängliche pH von 12,5 auf 11 bis 11,5 ab (Abb. 102 und Abb. 103). Mit zunehmender Lagerungsdauer zeigen die durchgeführten Kinetikversuche eine Abnahme der Ca, S und K-Mobilisation in den Schlacken. Teils kann die Abnahme der Ca-Konzentrationen auf das Einbinden von CaO und Ca(OH)₂ in Calcium(silikat)hydrate⁹ zurückgeführt werden [5], [270]. Die Bildung dieser Ca-(Silikat)hydrate ist abhängig vom Si-Angebot [302]. Die Konzentrationsbereiche für Ca und S

⁹ Ca-(Silikat)hydrate bzw. Ca-(Silikat)hydratphasen werden hier als synonym für Calcium(silikat)-(aluminat)(ferrat)(sulfat)hydrate verwendet und umfassen die Gruppe der Calciumsilikathydrate (CSH), Calciumaluminat(ferrat)silikathydrate (CA(F)SH) und Calciumaluminat(ferrat)hydrate (CA(F)H) mit C = CaO, A = Al₂O₃, S = SiO₂, H = H₂O, wie auch Zeolithe und Mono- und Trisulfate (z. B. Ettringit).

nähern sich allmählich an, wobei in den 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken (Abb. 107) nur schwach, in den 2 Jahre alten Schlacken jedoch deutlich ein ähnlicher Kurvenverlauf für Ca und S zu erkennen ist (Abb. 108).

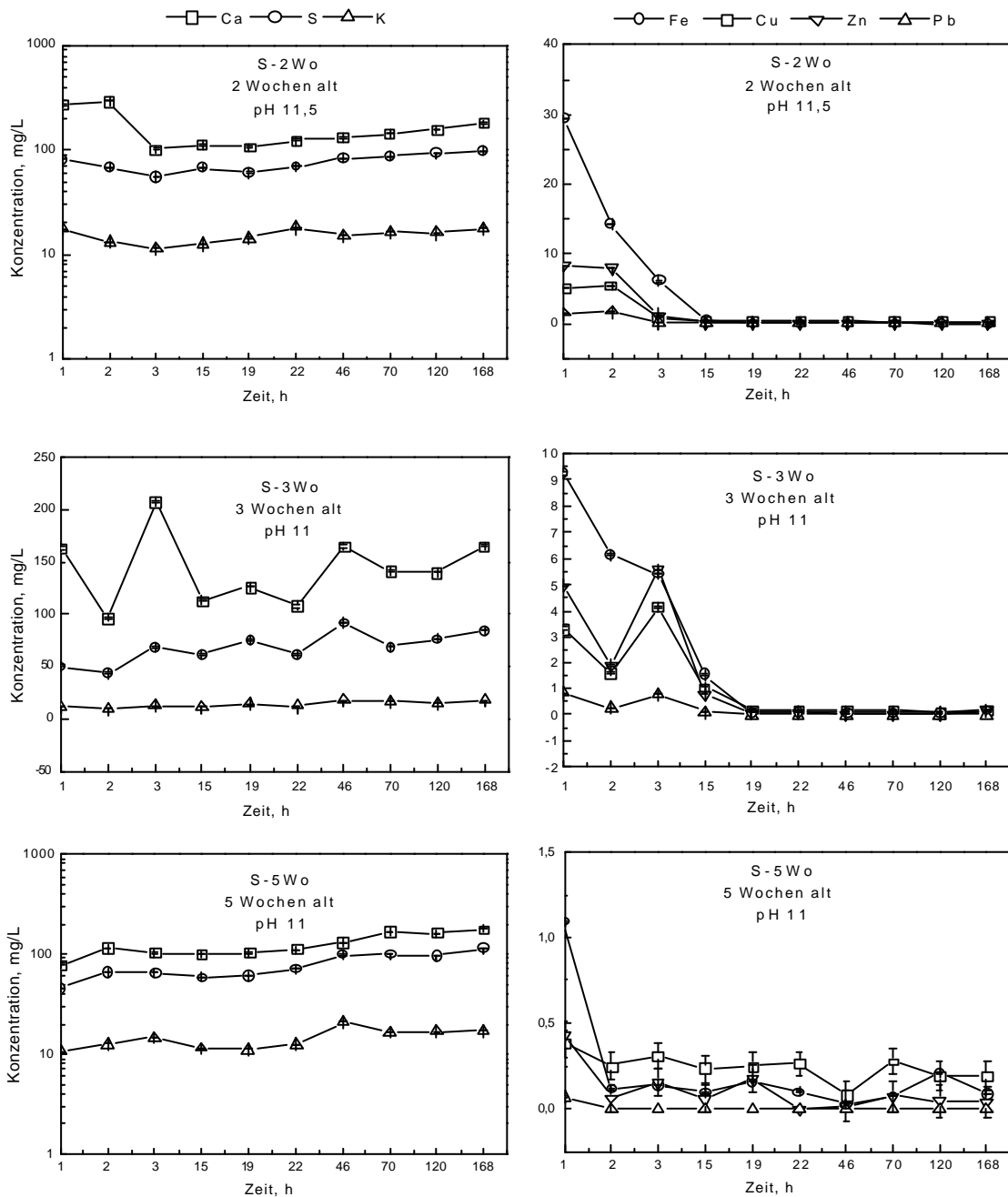


Abb. 107: Freisetzung von Ca, S, K, Fe, Zn, Cu und Pb in 2- 5 Wochen alten Schlacken der MVA Ingolstadt.

Die Einbindung von Ca und S erfolgt in eine gemeinsame Phase, wobei es sich vermutlich um eine Ca-Sulfatphase, wie Anhydrit (CaSO_4), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Ettringit, handelt. Frische und wenige Wochen alte Schlacken zeigen für Ca, S und K in der Regel während der ganzen Versuchsdauer eine stetige Zunahme in ihren Konzentrationen. Hingegen kann in den Bohrschlacken außer für K, deren Konzentrationen während der ganzen Versuchsdauer stetig ansteigen, kein Trend beobachtet werden.

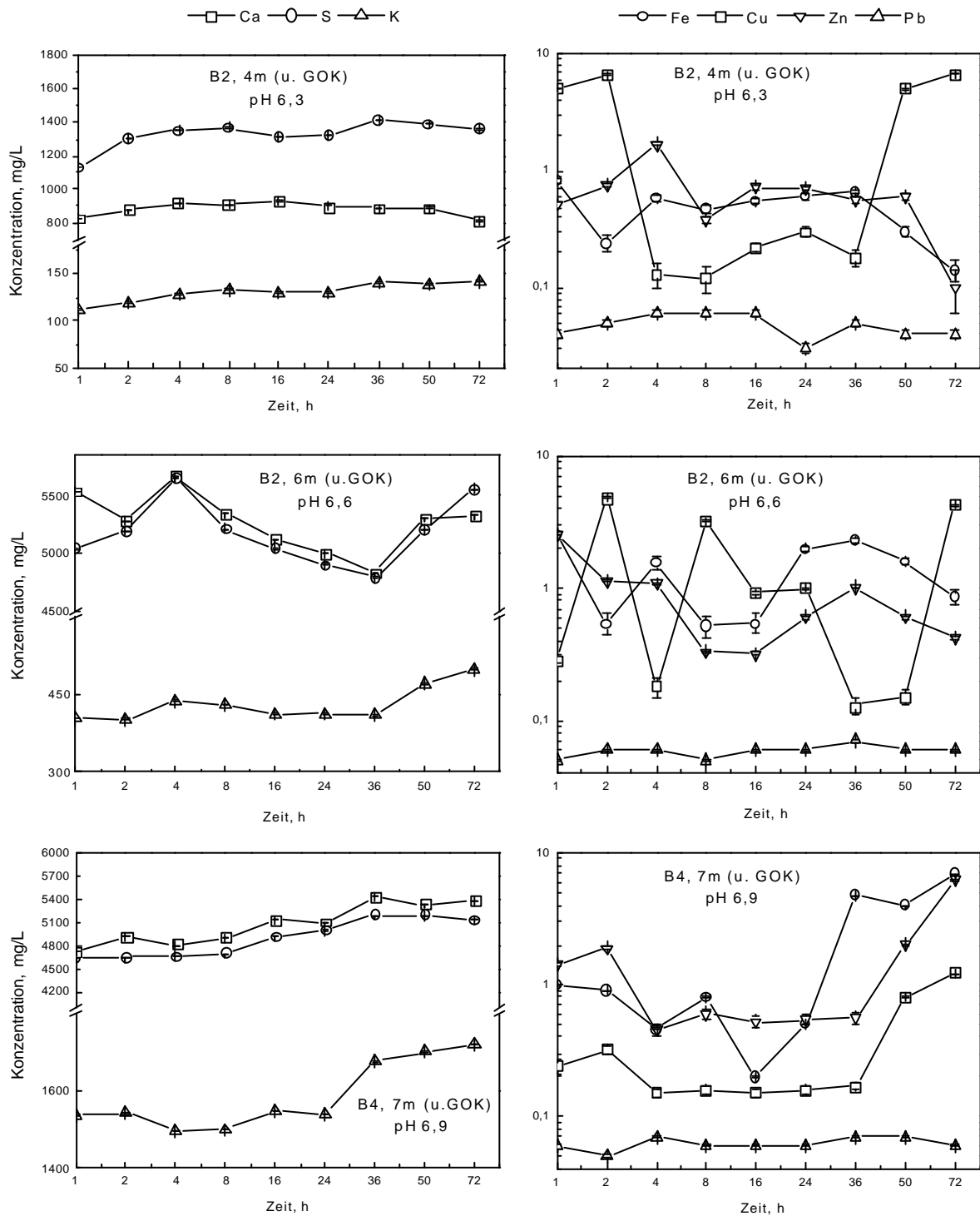


Abb. 108: Kinetikversuche zur Freisetzung von Ca, S, K, Fe, Zn, Pb und Cu aus 2 Jahre alten Schlacken (Bohrschlacken) der MVA Ingolstadt.

Die Einbindung von CaO und Ca(OH)_2 in die neugebildeten Ca-(Silikat)hydratphasen ist nicht vollständig. In Poren — gegen Hydrationsvorgänge geschützt — können selbst nach 2jähriger Lagerung, trotz Austrag durch den Naßentschlacker, unverwitterter Kalk und Portlandit angetroffen werden. Infolge der Schüttelbewegung werden die schützenden Ummantelungen der Schlackephase zerstört, so daß das bis dahin geschützte CaO und Ca(OH)_2 in Lösung gehen kann. Untersuchungen von HUBER *et al.* [91] bestätigen diese Beobachtungen. Schlacken, die über einen Zeitraum von 4 Wochen mit 100 % CO_2 begast

wurden, enthielten nach Versuchsende immer noch ca. 20 % freies Calcium. Die Konzentrationen für CaO und Ca(OH)₂ in den Ingolstädter Schlacken liegen mit weniger als 3 Gew.-% unterhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze, so daß ihr Nachweis nur mittels Fischertitration und Rasterelektronenmikroskopie möglich war.

Die Mobilisation von Al und Fe ist in frischen Schlacken stärker als in gealterten Schlacken, aber allgemein sehr gering. Dieser Effekt kann u. a. auf den in frischen Schlacken vorherrschenden pH ca. 12 und auf die erhöhten Chloridkonzentrationen, die eine Metallkorrosion beschleunigen (siehe Kap. IV 3.3.2) [86], zurückgeführt werden. Infolge der Korrosionsprozesse kommt es zur Bildung von löslichen Al- und Fe-Salzen, die über Lösungsprozesse teils aus der Deponie ausgetragen werden. Neben der Bildung von Salzen kann auch das Auftreten schwerer löslicher Al- und Fe-Verbindungen, wie Hydroxiden (Gibbsit, Hydrargillit, Goethit, Lepidocrocit), Carbonaten und verschiedenen Ca-Aluminat- und Ferratphasen, beobachtet werden.

Die genannten Phasen bilden Säume um die korrodierenden Fragmente und wirken weiteren Korrosionsprozessen entgegen. Für Al ist kein Trend in den Konzentrationskurven in Abhängigkeit vom Lagerungsalter zu ersehen. Teils bleiben die Konzentrationen relativ konstant (Gleichgewicht), teils steigen die Kurven stetig, aber auch leicht verzögert während des Versuchs an (Lösung). Im Gegensatz zu Al verhalten sich die Schlacken bezüglich ihres Lösungsverhaltens für Fe sehr unterschiedlich, abhängig von ihrem Lagerungsalter. In frischen Schlacken bleibt die Mobilisation für Fe infolge der Einstellung eines Gleichgewichtes relativ konstant. Für wenige Wochen alte Schlacken zeigt sich gleich bei Beginn des Kinetikversuchs eine starke Mobilisation (Lösung), die bis zu einer Versuchsdauer von ca. 20 Stunden rasch abfällt (Ausfallen/Sorption), um dann bis zum Versuchsende relativ konstant zu bleiben (Gleichgewicht). In den Bohrschlacken kann bei einem pH von 6 bis 7 im Allgemeinen kein Trend beobachtet werden.

Schwermetalle werden in frischen Schlacken und in gealterten Schlacken nur in geringem Maße gelöst, wobei nur für Cu, Zn und Pb eine leicht erhöhte Freisetzung erfolgt. Frische Schlacken zeigen aufgrund des stark alkalischen pH-Wertes gegenüber weniger Wochen alten Schlacken eine deutlich höhere Mobilisation an Schwermetallen (Abb. 100). Die erhöhte Mobilisation ist im wesentlichen auf die Schwermetallfreisetzung aus Glasphasen und Salzen zurückzuführen. Im alkalischen Bereich gehen Schwermetalle dabei als negativ geladene Hydroxidspezies in Lösung [63]. Mit Sinken des pH-Wertes von 11 auf 8 wird in der Regel eine Abnahme der Löslichkeit der Schwermetalle beobachtet. Nach STUMM *et al.* [63] weisen die Löslichkeitskurven exakt in diesem Bereich ihre Minima auf. Fallen die pH-Werte jedoch unter 8, so kann für Cu und Zn in einzelnen Bohrproben eine geringe Zunahme der Mobilisation beobachtet werden. Für Pb bleiben die Konzentrationen relativ konstant. Diese Beobachtungen werden teilweise durch verschiedene Arbeiten bestätigt [3, 30, 41, 64]. So wurde auch in diesen Studien eine erhöhte Mobilisation der Schwermetalle für Zn unterhalb von pH 8 und für Cu unter pH 6 nachgewiesen. Jedoch wurde im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit auch für Pb ab pH 6 eine stärkere Mobilisation beobachtet. Aufgrund der Löslichkeitseigenschaften liegen die Schwermetalle überwiegend in Carbonaten, Oxiden (u.a. Spinelle), Hydroxiden und Silikaten (u.a. Calciumsilikathydrate, Pyroxene, Melilith) unter

Bildung von Mischphasen gebunden vor. Für frische Schlacken bleiben die gelösten Konzentrationen während des Versuchs relativ konstant (Gleichgewicht). Ähnliches kann teils auch für die Bohrschlacken beobachtet werden. Teils schwanken die Schwermetallkonzentrationen jedoch stark infolge sich abwechselnder Prozesse von Fällung/Sorption und Lösung/Desorption bzw. Einbau in neugebildete Phasen. Einzelne Kurven steigen auch aufgrund von Lösung und Desorption zum Versuchsende plötzlich wieder stetig an.

Im Gegensatz zu den frischen Schlacken können in den 2 Jahre alten Schlacken nur noch geringe Mengen an Cl gelöst werden. Über Auswaschungsprozesse von leichtlöslichen Chloridverbindungen wird das Chlorid teilweise aus der Deponie entfernt. Ein anderer Teil wird in nicht lösliche bzw. schwer lösliche Ca-(Silikat)hydratphasen (z. B. Zementphasen) eingebunden (siehe Kap. IV 3.3.4.2).

In Elutionsversuchen verursachen die genommenen Bohrproben einen pH-Wert zwischen 4 bis 10,7. Während für Profil B2 und B4 eine stetige Abnahme des pH-Wertes mit der Tiefe von ca. 10,5 auf 7 zu beobachten ist, nimmt der pH in Profil B5 von 4 mit der Tiefe auf einen pH-Wert von 7 zu. Für alle drei Profile liegt der pH in den unteren Schichten (u. GOK) bei ca. 7. Die für die Pufferung ursächlichen Phasen werden im folgenden diskutiert:

Der relativ hohe pH-Wert von ca. 10,5 in gealterten Schlacken (B2: 10,7; B4: 10,4) kann auf die Lösung des restlichen CaO und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und auf die während den Elutionsversuchen gelösten Calcium(silikat)hydrate zurückgeführt werden, wie es auch GOLKE [303] und FÖRSTNER *et al.* [41] in ihren Arbeiten diskutieren. Titrationsversuche an Schlacken zeigen, daß zwischen pH 10 bis 11 bevorzugt die neugebildeten leicht löslichen Calcium(silikat)hydrate inkongruent in Lösung gehen, d. h. das Ca wird selektiv aus der Struktur herausgelöst [41]. Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Untersuchungen deuten daraufhin, daß jedoch in erster Linie der amorphe Anteil der neugebildeten Calcium(silikat)hydrate gelöst wird.

Zwischen pH 8 bis 9 setzt ein kongruentes Lösen der Ca-(Silikat)hydratphasen, der Carbonate, Silikatphasen, ferner der Aluminium- und Eisenhydroxide und -sulfate ein [5]. Mit zunehmender Tiefe ist ein allmähliches Ansteigen der Gesamtkohlenstoffgehalte, wie auch eine zunehmende Aktivität der Mikroorganismen zu beobachten (siehe Kap. II 3.3). Die kristallinen Calcium(silikat)hydratphasen reagieren teilweise mit dem aus der Luft bzw. aus dem organischen Abbau stammenden CO_2 und werden so zu Calcit und Kieselgel abgebaut. Diese Abbauprozesse erfolgen jedoch größtenteils nur in den äußeren Bereichen der Schlackefragmente. Selbst nach 2jähriger Lagerung wurden in den inneren Bereichen dieser Proben unreaktierte Ca-(Silikat)hydratphasen nachgewiesen. Die Löslichkeit der Calcium(silikat)hydrate wird vor allem durch den in den Schlacken vorherrschenden Carbonatpuffer kontrolliert. Mit zunehmender Carbonatisierung der Calcium(silikat)hydrate sinken die in den Elutionen erzielten pH-Werte [41].

Ab pH 7 puffern vor allem Bicarbonat, Calciumsilikate und andere Silikate die Lösung [3]. Einen wesentlichen Anteil zur Pufferung liefern auch die oben erwähnten Lösungsvorgänge von Anhydrit, Gips und Ettringit. Auf die Bohrprofile bezogen, erfolgt die Pufferung des in den Schlacken vorherrschenden pH-Wertes durch Carbonate auf pH 8 – 9 im Profil B4,

zwischen 4 und 5 m (unter GOK), oder durch Bicarbonate und Sulfate auf pH-Werte zwischen 6 – 7 für Profil B2, zwischen 3 bis 6 m (unter GOK), bzw. für Profil B4, 7 m (unter GOK).

Im Gegensatz zu Profil B2 und B4 ist für Profil B5 eine Zunahme des pH-Wertes mit der Tiefe zu beobachten. Im Inneren der Deponie ist im Gegensatz zu den anderen Profilen B2 und B4 ferner ein starkes Schwanken des pH-Wertes zu erkennen. Die stark sauren Bereiche (pH 2 – 4) in den Profilen deuten auf die Lösung von Sulfiden hin.

Trotz der unterschiedlichen Verläufe der pH-Kurven kann in den verschiedenen Profilen eine zunehmende Mobilisation von S und Ca mit der Tiefe beobachtet werden. Diese beobachtete Anreicherung muß auf Lösungsvorgänge in den oberen 4 m (unter GOK) des Bohrprofils und auf Fällungsreaktionen ab einer Tiefe von 5 m (unter GOK) zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu den frischen Schlacken zeigen Ca und S ein gekoppeltes Lösungsverhalten. Die Ca- und S-Konzentrationen im Eluat sind immer sehr ähnlich, so daß von einer Einbindung von Ca:S von ca. 1:1 ausgegangen werden kann. Vermutlich handelt es sich dabei um Anhydrit CaSO_4 , Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und leichtlösliche Ca-(Silikat)hydratphasen (z. B. Ettringit oder andere Ca-Al-S-Verbindung).

V Wärmebilanz der Deponie

1 Phasenumsatz

Aufgrund exothermer Reaktionen kommt es im Deponiekörper Großmehring zu einem Temperaturanstieg, die maximalen Temperaturen liegen bei ca. 90°C. Die im Rahmen der vorliegenden Studie durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die beobachtete Wärmeproduktion im wesentlichen auf folgende Prozesse zurückzuführen ist:

- Eisenkorrosion
- Aluminiumkorrosion
- Kalklöschung
- Verfestigungsprozesse (Carbonatisierung, Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen)
- Sulfidverwitterung

Die oben genannten Korrosionsvorgänge und die damit verbundenen Neubildungen sind in Tab. 15 vereinfacht zusammengefaßt.

Tab. 15: Korrosionsprozesse in alterierenden Schlacken der MVA Ingolstadt.

Prozess	Ausgangsphase	Produkt
Eisenkorrosion	Fe ⁰	Fe(OH) ₃ Fe-Salze
Aluminiumkorrosion	Al ⁰	Al(OH) ₃ Al-Salze H ₂
Kalklöschung	CaO	Ca(OH) ₂
Ca-Hydrat-Phasen-Bildung	Glas Ca(OH) ₂	Ca-Hydrate (z. B. Zementphasen, Zeolithe, Ettringit)
Carbonatisierung	Ca(OH) ₂ Ca-Hydrate	carb. Zementphasen Calcit Kieselgel SiO ₂ Sulfat H ₂ O
Sulfidersetzung	Metallsulfide	Metallhydroxide H ₂ SO ₄

Um eine genaue Bilanzierung der wärmeproduzierenden Prozesse zu erstellen, war eine Quantifizierung des jeweiligen Phasenumsatzes notwendig. Die im folgenden beschriebene Abschätzung des Phasenumsatzes bezieht sich auf ein Schlackentrockengewicht von $2,2 (\pm 0,1) \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Für die Kalklöschung und Carbonatisierung, wie auch für die Sulfidverwitterung erfolgte diese Abschätzung durch Bestimmung des Phasenbestandes (Lichtmikroskopie, Röntgendiffraktometrie) und der chemischen Zusammensetzung (Röntgenfluoreszenzanalyse, Fischertitration, IR-Spektroskopie).

Für die Metallkorrosion und die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen war eine quantitative Erfassung mit den oben genannten Methoden allein nicht möglich. Die Eisen- und Aluminiumkorrosion, wie auch die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen, werden im wesentlichen über gelartige bzw. amorphe und semikristalline Phasen kontrolliert. Für einen Großteil dieser Korrosionsphasen fehlen die für die exakte Identifikation notwendigen kristallographischen Kenndaten, so daß auch eine qualitative Charakterisierung nur teilweise möglich war. Aufgrund ihres röntgenamorphen und feinkristallinen Charakters konnten diese Phasen daher weder röntgenographisch, noch lichtmikroskopisch quantitativ erfaßt werden.

Die korrodierten Schlackefragmente bilden in der Regel aufgrund der Mineralisation Korrosionssäume auf ihren Oberflächen aus, die sich aus einem engmaschigen und komplexen Phasengemisch zusammensetzen. Aus der unterschiedlichen Zusammensetzung des korrodierten Metallfragmentes und des Korrosionssaumes resultieren verschiedene Rückstreuoeffizienten, so daß eine Erfassung der Mächtigkeiten mit dem Raster-elektronenmikroskop möglich war. Die Dicke der Säume variierten zwischen nm- bis mm-Bereichen (siehe Methoden, Kap. III 2.1.3).

In frischen Schlacken sind Eisen und Aluminium die häufigsten Metalle, so daß die Erfassung der Ummantelungsmächtigkeiten auf sie reduziert wurde. Die übrigen Metalle, wie Cu und Zn, blieben unberücksichtigt. Ferner wurden nur Säume in die Abschätzung miteinbezogen, die aus Metallhydroxiden und -salzen zusammengesetzt waren. Zur Untersuchung kamen nur Partikel > 2mm.

Die Dickemessungen der Ummantelungen der korrodierten Eisenfragmente in 2 Jahre alten Schlacken (Bohrkerne) sind in Anhang 16 tabellarisch zusammengefaßt. Ein Vergleich der Messungen zeigt Abb. 109.

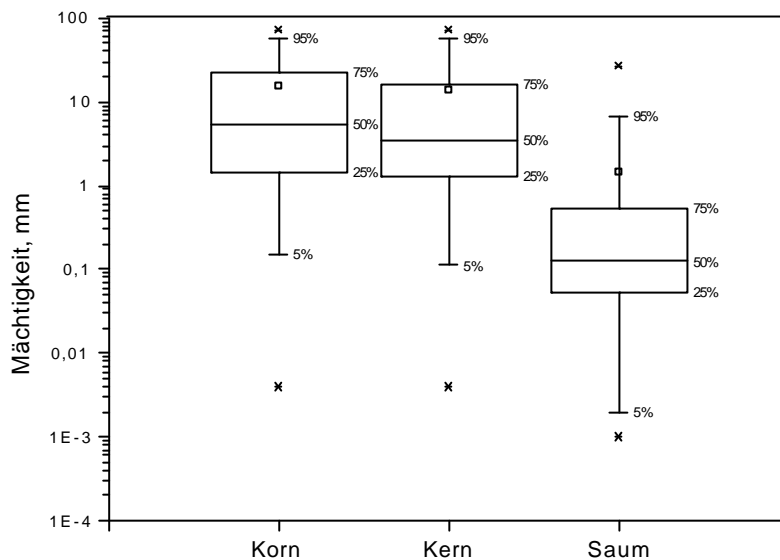


Abb. 109: Vergleich der Messungen der Kern -, Saum -, und (Gesamt)kornmächtigkeiten von 41 korrodierten Eisenfragmenten (Anhang 16).

Für die prozentuale Abschätzung der Korrosionssäume ergibt sich somit für die Eisenkorrosion eine Umsetzung von 13 ± 24 Vol.-%, bezogen auf 1 m^3 (= ca. 2200 kg) Schlacke (Anhang 16). Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt 4 Vol.-%. Ein Vergleich der einzelnen Messungen ist in Abb. 110 dargestellt.

In 1 m^3 (ca. 2200 kg) frischer Schlacke ist ca. 6,5 Gew.-% metallisches Fe^0 enthalten (Stoffkomponenten, Kap. IV 2), das 143 kg unreaktiertem Fe^0 entspricht. Nach Abschätzung der Korrosionssaumdicken reagieren 13 Vol.-% metallisches Fe^0 entsprechend folgender Gleichung:



Diese Abschätzung entspricht einer Gesamtmenge von 18,7 kg reagiertem Fe^0 . Bezogen auf 2 Jahre Lagerungszeit und 1 m^3 (= ca. 2200 kg) Schlacke könnte damit ca. $2,1 \text{ W/m}^3$ aufgrund der Eisenkorrosion freigesetzt werden.

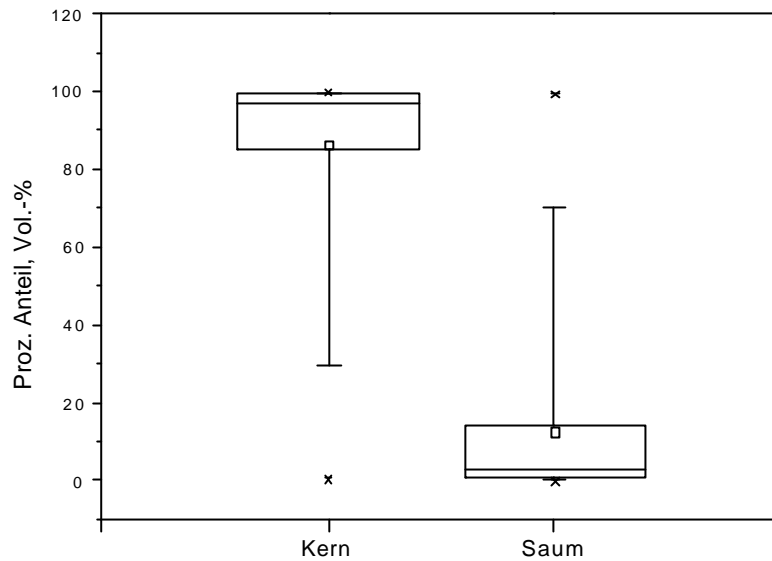


Abb. 110: Berechnete prozentuale Verteilung der Volumenanteile Kern-Saum zu Gesamtkorn von 41 korrodierten Eisenfragmenten (Anhang 16).

Die für die Aluminiumkorrosion ermittelte Abschätzung der Gesamtkorn-, Kern- und Saummächtigkeiten ist in Anhang 17 tabellarisch aufgelistet und in Abb. 111 dargestellt.

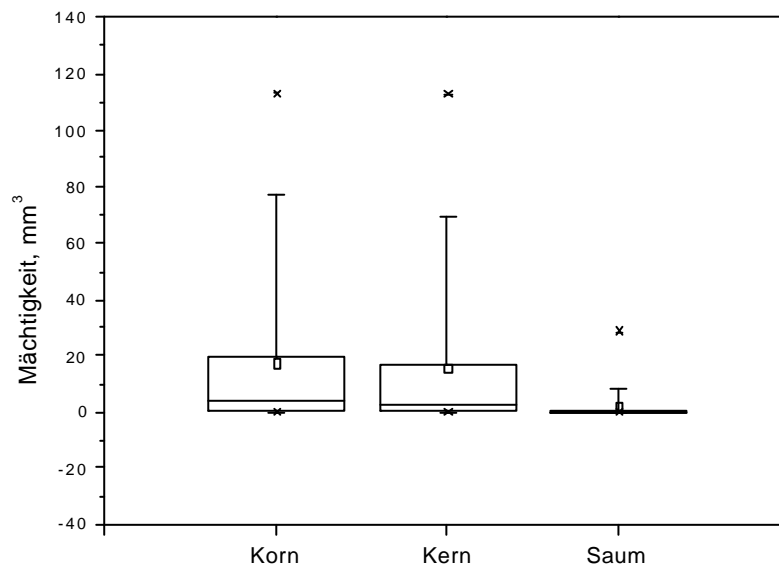
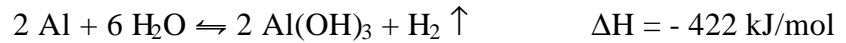


Abb. 111: Vergleich der Messungen der Kern-, Saum-, und (Gesamt)kornmächtigkeiten von 41 korrodierten Aluminiumfragmenten (Anhang 17).

Für die Aluminiumkorrosion ergibt sich aus dieser Abschätzung eine Umsetzung von 16 ± 24 Vol.-%, wobei der Fehler für den Mittelwert bei 4 Vol.-% liegt.

Der Anteil an metallischem Aluminium Al^P beträgt in frischen Schlacken ca. 1 Gew.-% (Stoffkomponenten, Kap. IV 2). Rechnerisch ergibt sich daraus ein Gehalt von ca. 22 kg Al^P

in 1 m³ (ca. 2200 kg) Schlacke. Entsprechend der Saumabschätzung reagiert somit ca. 16 Vol.-% Al^p innerhalb von 2 Jahren entsprechend folgender Gleichung:



Nach 2 Jahren Lagerung könnten ca. 3,54 kg abreagiertes Al^p in 1 m³ (= ca. 2200 kg) Schlacke enthalten sein. Daraus ergibt sich für die erfaßte Aluminiumkorrosion eine Leistung von ca. 0,43 W/m³, bezogen auf 1 m³ (= ca. 2200 kg) Schlacke nach 2 Jahren Lagerung (Anhang 17).

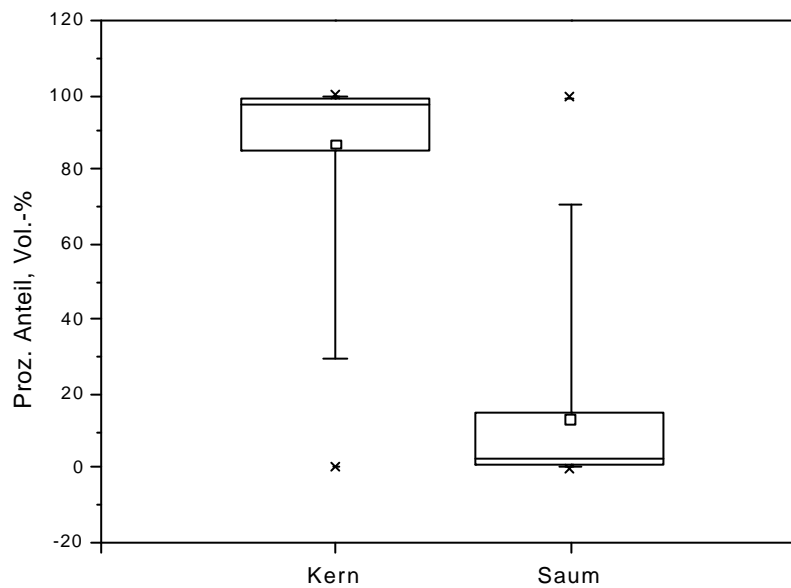
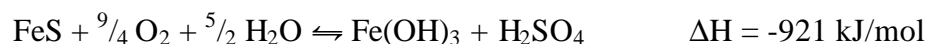


Abb. 112: Berechnete prozentuale Verteilung der Volumenanteile Kern-Saum zu Gesamtkorn von 41 korrodierten Al-Fragmenten (Anhang 16).

In 2 Jahre alten Schlacken waren Fe-Sulfide weder röntgenographisch noch mit dem Rasterelektronenmikroskop nachzuweisen. Sie korrodieren vermutlich sehr schnell nach dem Austrag aus dem Naßentschlacker exotherm nach folgender Gleichung zu Fe-Hydroxiden und Schwefelsäure (Sulfidzersetzung):



Eine Abschätzung mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt, daß ca. 0,005 % Eisensulfide in frischen Schlacken enthalten sind, was einer Gesamtmenge von ca. 0,1 kg in 1 m³ (= ca. 2200 kg) Schlacke entspricht. Werden die Eisensulfide vollständig umgesetzt, so entspricht das in einem Zeitraum von 2 Jahren ca. 0,017 W/m³.

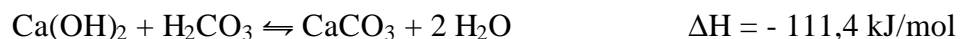
Neben den Sulfiden ist auch der ungelöschte Kalk CaO mit ca. 2,1 Gew.-% in frischen Schlacken der MVA Ingolstadt nur ein Nebenbestandteil. 2 Jahre alte Schlacken haben

durchschnittlich noch ca. 0,1 Gew.-% CaO die Alteration überstanden hat. Somit werden 2 Gew.-% Kalk zu Portlandit entsprechend folgender Gleichung gelöscht:



In 1 m³ (= 2200 kg) frischer Schlacken kann bis zu 44 kg ungelöschter Kalk CaO enthalten sein. Die Kalklöschung kann somit über einen Zeitraum von 2 Jahren bis zu 0,81 W/m³ produzieren.

Im nachfolgenden Schritt reagiert der neugebildete Portlandit nun mit CO₂ zu Calcit (Carbonatisierung) oder mit den gelösten Ionen zu Ca-(Silikat)hydratphasen (z. B. Zementphasen, Zeolithen, Ettringit), was in den gealterten Schlacken häufiger beobachtet wurde. Mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten ca. 0,5 % Portlandit in 2 Jahre alten Schlacken nachgewiesen werden. Ausgehend von 2,6 Gew.-% Ca(OH)₂ (Bildung über Kalklöschung), beträgt das Reaktionspotential für Portlandit mindestens 2,1 Gew.-%. Portlandit Ca(OH)₂ kann gemäß folgenden Gleichungen zu Calcit CaCO₃ reagieren:



Angenommen es werden 50 % des in den Schlacken über die Kalklöschung (1,05 Gew.-%) gebildeten Portlandit carbonatisiert, so entspricht das einer Menge von ca. 23 kg Ca(OH)₂/m³ Schlacke. Nach 2 Jahren Reaktionszeit entspricht das einer maximalen Leistung von 0,6 W/m³, wobei ca. 31 kg Calcit anfällt.

1,05 Gew.-% Portlandit sind bei der Bildung der Ca-(Silikat)hydrate (z. B. Zementphasen, Zeolithe, Ettringit) einbezogen. Über die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen bei Raumtemperatur sind derzeit noch keine genauen Kenntnisse vorhanden. Daher wird vereinfacht folgende Gleichung für die Bilanzierung herangezogen:



Die Leistung bezogen auf 2 Jahre beträgt 0,7 W/m³, wobei ca. 41 kg an Calciumsilikatphasen anfallen.

Aus der obigen Berechnung bezüglich der Carbonatisierung aus Portlandit kann in 1 m³ (= ca. 2200 kg) Schlacke bis zu 30 kg Calcit direkt gebildet werden. Die Untersuchung der 2 Jahre alten Schlacken zeigte jedoch einen durchschnittlichen Carbonatgehalt von ca. 9,8 Gew.-% (196 kg/m³). Der Fehlbetrag von ca. 166 kg/m³ Calcit deutet daraufhin, daß ein wesentlicher Anteil des Carbonates nicht über Portlandit Ca(OH)₂ gebildet wird, sondern über die Carbonatisierung anderer Phasen entsteht. Beispielsweise können Ca-(Silikat)hydrate

(z. B. Zementphasen) mit CO_2 zu Carbonaten und Kieselgel SiO_2 zersetzt werden [213, 259]. Vereinfacht lautet die Gleichung:



Geht man bei der Carbonatisierung der C-S-H-Phasen von ca. - 25 kJ/mol (ΔH) aus, so würden für die Bildung von 166 kg Calcit, bezogen auf 1 m³ Schlacke, ca. 0,7 W/m³ während einer 2jährigen Lagerung geleistet werden. Vermutlich ist diese berechnete Abschätzung zu hoch angesetzt, da wahrscheinlich ein Teil des in den gealterten Schlacken ermittelten CaCO_3 nicht neugebildet wurde, sondern als Relikt (Material, das den Verbrennungsprozeß überstanden hat) vorliegt. Angenommen, es wären nur 50 Gew.-% (83 kg) CaCO_3 durch die Carbonatisierung von Ca-(Silikat)hydraten neugebildet worden, so würde sich unter dieser Voraussetzung eine Leistung von ca. 0,3 W pro m³ (= 2200 kg) Schlacke, bezogen auf 2 Jahre Lagerung, ergeben.

2 Quantifizierung der Wärmebilanz: Offenes System

Der oben vorgestellte Phasenumsatz und die durchgeführte Bilanzierung ist eine grobe Abschätzung. Jedoch liefert sie einen guten Einblick in die wärmeliefernden Prozesse und läßt eine erste Wärmebilanzierung basierend auf den beobachteten Alterationsprozessen zu. Die Bilanzierung ist in Tab. 16 nochmals tabellarisch zusammengefaßt. Sie zeigt, daß während einer 2jährigen Lagerung von 1 m³ Schlacke ca. 331.768 kJ an Wärme produziert wurden, was einer Leistung von ca. 5,3 W bezogen auf 1 m³ Schlacke entspricht.

Unberücksichtigt sind hier die Bildung von Ca-(Silikat)hydraten (z. B. Zementphasen, Zeolithen, Ettringit) direkt aus der Glaskorrosion bzw. die Hydratation der dabei entstehenden Phasen. Eine grobe Schätzung würde dabei eine zusätzliche Leistung von ca. 2W liefern (pro m³ Schlacke, 2 Jahre Lagerung).

Tab. 16: Bilanzierung des Phasenumsatzes und der Wärmeproduktion über einen Zeitraum von 2 Jahren bezogen auf 1 m³ (= ca. 2200 kg) Trockenschlacke.

Prozeß	Reaktand			Produkt			Wärme kJ	Leistung W
	Stoffmenge kg	d. Reaktanden Gew.-%		Stoffmenge kg	d. Produkte Gew.-%			
Fe-Korrosion	Fe ^o	18,7	0,85	Fe(OH) ₃	35,8	1,6	132.435	2,1
Al-Korrosion	Al ^o	3,54	0,16	Al(OH) ₃	10,23	0,46	27.685	0,4
Kalklöschung	CaO	44	2	Ca(OH) ₂	58	2,6	50.999	0,8
Carbonatisierung	Ca(OH) ₂	23	1,05	CaCO ₃	31,1	1,41	34.624	0,6
CSH-Bildung	Ca(OH) ₂	23	1,05	CaH ₂ SiO ₄	41,7	1,9	43.514	0,7
Carbonatisierung	CaH ₂ SiO ₄	111,3 - 222,6	5,1 - 10,1	CaCO ₃	83 - 166	3,8 - 7,5	20.731 - 41.463	0,3 - 0,7
Sulfidzersetzung	Sulfide	0,1	0,01	Fe(OH) ₃	0,24	0,01	1.048	0,02
Summe							311.036 - 331.768	4,9 - 5,3

Die ermittelten Werte beziehen sich auf einen Gesamtumsatz eines homogenen und gleichkörnigen Deponiekörpers während einer Lagerungsdauer von 2 Jahren unter Annahme von stetig ablaufenden Alterationsprozessen. Chemische und physikalische Faktoren (u. a. Reaktionsgeschwindigkeit, Auflösungsrate, Diffusionskoeffizienten, Wirkung von chemischen Komponenten als sogenannte Reaktionsbeschleuniger, Zwischenlagerungsbedingungen) und materialspezifische Eigenschaften der Schlacke (u. a. Korngröße, Inhomogenität der Schlacken), die den Phasenumsatz jedoch entscheidend beeinflussen, sind bei der durchgeführten Bilanzierung unberücksichtigt geblieben.

Viele dieser exothermen Reaktionen (Kalklöschung, Al-Korrosion, Sulfidersetzung) laufen aufgrund lösungsbedingter Parameter sehr spontan ab. Teils sind diese Reaktionen bei entsprechendem pH nach einem Jahr Lagerungszeit, zumindest in der Feinfraktion, weitgehend abgelaufen. Für die gröbere Fraktion erfolgt die Alteration wesentlich langsamer. Nach einem Jahr beginnen im Allgemeinen die exothermen Prozesse allmählich zu stagnieren.

Manche Reaktionen können durch bestimmte Parameter, wie z. B. erhöhte Temperatur und Anwesenheit von chemischen Komponenten, beschleunigt ablaufen.

So wirken beispielsweise Salze bei der Bildung von Calcium(silikat)hydraten als sogenannte Beschleuniger. Dabei wird jedoch die maximal produzierbare Wärme in einem kürzeren Zeitraum freigesetzt, als es ohne Chloride zu beobachten ist. Bei Anwesenheit von Chloriden können somit bei der Bildung von Ca-(Silikat)hydraten deutlich höhere Temperaturen erzeugt werden, als es ohne Chloride der Fall wäre [259].

Einen weiteren wichtigen Faktor für die Bilanzierung bildet die Inhomogenität der Schlacken (Materialzusammensetzung), wie auch die verschiedenen Lagerungsbedingungen. In manchen Horizonten sind Anreicherungen von Metallfragmenten zu erkennen, die in diesen Bereichen die Wärmetönung entscheidend beeinflussen. Liegen die Horizonte länger frei, so können bei ausreichender Befeuchtung und Belüftung verstärkt die Verfestigungsreaktionen ablaufen, die dann die Wärmeentwicklung kontrollieren. Ein entscheidender Faktor spielt natürlich auch der pH-Wert und letztendlich auch die Zusammensetzung des Lösungsmittels. Alle diese Faktoren ändern sich innerhalb eines Horizontes, wie auch mit der Horizonttiefe in der Deponie, so daß eine Pauschalisierung bzw. Quantifizierung der ablaufenden Reaktionen für die einzelnen Horizonte nicht möglich ist.

Der Wärmeproduktion wirken die beschriebenen endothermen Alterationsprozesse (u. a. Glaskorrosion, Salzlösung) entgegen. Die in Kap. II 3.5 vorgestellte Modellierung zur Wärmeproduktion zeigt, daß nach ca. 1 Jahr Lagerung keine Wärmezunahme durch exotherme Reaktionen mehr zu verzeichnen ist. Die Temperaturen beginnen allmählich zu stagnieren und nehmen teilweise ab. Diese Beobachtung ist auf das Abklingen der exothermen Stoffumsätze in den lagernden Schlacken zurückzuführen. So zeigen wenige Monate gelagerte Schlacken nur noch geringe Gehalte an ungelöschtem Kalk und Portlandit. Sie sind überwiegend in Carbonaten und Zementphasen gebunden und sind somit nach einem Jahr Schlackenlagerung nicht mehr direkt an der Wärmeentwicklung (Zunahme) beteiligt. Infolge einer allmählichen Ummantelung bzw. Verkrustung (u. a. Carbonat, Ca-(Silikat)hydrat-

phasen) der einzelnen Schlackefragmente wird mit zunehmender Lagerung der Stoffaustausch erschwert. Die Alterationsprozesse (vor allem Metallkorrosion, Glaskorrosion → Ca-(Silikat)hydratphasenbildung) können nur noch stark gehemmt ablaufen. Die dabei freigesetzten Wärmemengen reichen nicht mehr für eine weitere Erwärmung der Schlackeschichten aus. Ein allmählicher Wärmeaustausch zwischen den verschiedenen Horizonten mit unterschiedlichen Wärmehalten ist die Folge.

Die vorgestellte Bilanzierung des Wärmehaushaltes ist nur ein stark vereinfachtes Modell. Infolge der Inhomogenität der eingebauten Schlacken (z. B. variierender Gehalte an metallischem Eisen und Aluminium) besitzen die beschriebenen Alterationsprozesse unterschiedliche Wichtungen in den einzelnen Horizonten. Ferner zeigen die verschiedenen Horizonte stark unterschiedliche Carbonatgehalte, so daß auch hier die durch die Carbonatisierung freigesetzte Wärmemenge in den verschiedenen Horizonten stark schwanken kann. Jedoch kann generell festgestellt werden, daß die exothermen Stoffumsätze primär vor allem über die Eisenkorrosion (2,1 W) und die Kalklöschung (0,81 W), wie auch über die Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen (0,69 W), wie Zementphasen und Zeolithen, bestimmt werden. Die Bildung der Ca-(Silikat)hydratphasen während der Eisenkorrosion ist bei der Bilanzierung nicht miteinbezogen worden. Bei ausreichender CO₂-Zufuhr gewinnt die Carbonatisierung (ca. 1,3 W) immer mehr an Bedeutung für die Wärmebilanz. Bei der Erfassung des Phasenumsatzes für die Eisen- und Metallkorrosion blieb im wesentlichen die Feinfraktion unberücksichtigt. Jedoch zeigen die im Rahmen der vorliegenden Studie durchgeführten Untersuchungen, daß gerade die Korrosion der Aluminiumfeinfraktion sehr schnell verläuft. Daher ist für die Aluminiumkorrosion eine höhere Wärmeleistung zu erwarten, als es in der obigen Abschätzung ermittelt wurde.

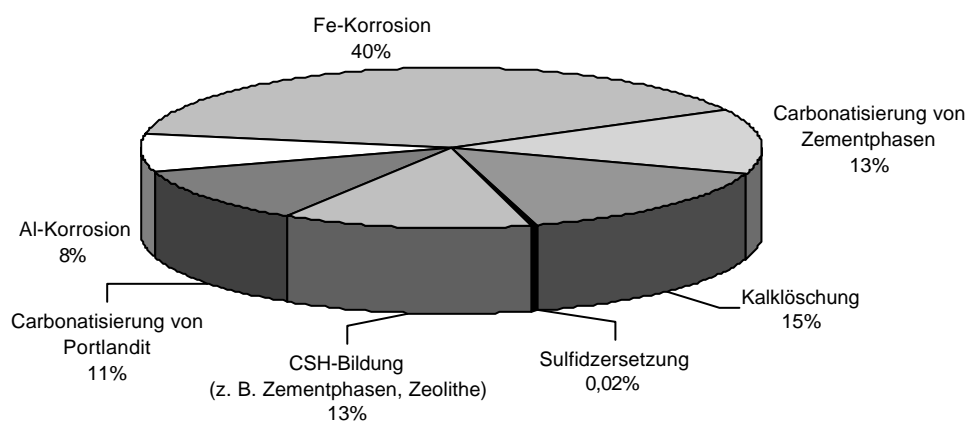


Abb. 113: Bilanzierung der exothermen Prozesse, bezogen auf 2 Jahre Deponierung und 1 m³ Schlacke.

3 Wärmebilanz für ein abgeschlossenes System (abgedeckte Deponie)

Ausgang für die folgenden Überlegungen sind eine gequenchte Schlacke, die in einem geschlossenen System altert. In einem abgeschlossenen System ist weder ein Luft- und Wärme-, noch ein Wasseraustausch mit der Umgebung möglich, so daß das abgeschlossene System im entfernten Sinn ein Modell einer abgedeckten Deponie darstellt. Für die folgenden Überlegungen liegt eine Schlacke zugrunde, die keine Zwischenlagerung erfahren hat.

Für die exothermen Alterationsreaktionen (Eisenkorrosion, Carbonatisierung), die die Wärmetönung der oben beschriebenen Wärmebilanz bestimmen, sind der Sauerstoff und das Kohlendioxid aus der Luft, wie auch H_2O die kontrollierenden Faktoren neben dem vorherrschenden pH-Wert.

Mit Beginn der Lagerung setzt vermutlich auch im abgeschlossenen System infolge des stark alkalischen Milieus und der gelösten Chloridionen die Metallkorrosion ein. Auch hier ist mit Sicherheit die Bildung von Oxiden und Hydroxiden, wie auch Salzen zu beobachten. In einem geschlossenen System kann jedoch der infolge der Aluminium- und Zinkkorrosion anfallende Wasserstoff nicht abgeführt werden, er reichert sich allmählich an. Aufgrund fehlender H_2O - und O_2 -Zufuhr stagnieren diese Prozesse jedoch relativ schnell in der lagernden Schlacke.

Durch die fehlende zusätzliche Wasserzufuhr ist im allgemeinen der Stofftransport innerhalb der Schlacke sehr gering. Die Reaktionen werden nur vom lokal vorherrschenden chemischen Milieu bestimmt. Anreicherungen und Auswaschungen in bestimmten Horizonten, wie es in einem offenen System der Fall ist, können in einem abgeschlossenen System nur sehr schwach bis gar nicht beobachtet werden. Chloride und Sulfate würden in einem abgeschlossenen System nicht abgeführt werden können und in der Deponie verbleiben.

Frische Schlacken zeigen keine nachweisbare biologische Aktivität. Erst während der Lagerung werden über das Regenwasser Bakterien in die Deponie eingebracht, die einen allmählichen, aber stetigen Anstieg der CO_2 - und CH_4 -Konzentration verursachen. Für ein abgeschlossenes System ist daher von einer nicht nachweisbaren biologischen Aktivität und somit auch von einer fehlenden CO_2 - und CH_4 -Produktion auszugehen.

Naß gequenchte Schlacken sind wassergesättigt, so daß das in den Schlacken enthaltene H_2O für die Kalklöschung vermutlich ausreichen würde. In einem offenen System reagiert der neugebildete Portlandit teilweise mit dem vorhandenen CO_2 (Umgebungsluft, biologische Aktivität) zu Calcit. Auch die infolge der Alteration neugebildeten Calciumsilikatphasen sind bei Anwesenheit von CO_2 nicht stabil und reagieren teilweise zu Calcit. Infolge der Einbindung des CaO und Ca(OH)_2 und aufgrund der anschließenden Carbonatisierung, stellt sich im offenem System im Laufe der Lagerung ein pH-Wert zwischen 7 bis 10 ein. Zurückgeführt wird das auf eine Pufferung durch Carbonate und Bicarbonate. Im Gegensatz dazu kann in den alternden Schlacken aufgrund des fehlenden CO_2 -Angebotes nur mit einer sehr geringen Carbonatisierung gerechnet werden. Der Portlandit wird vermutlich vollständig zu Calciumsilikaten, wie Zementphasen, Ettringit und Zeolithen, umgesetzt. Inwieweit dabei auch eine Hydratation stattfindet, wird von dem Wasserangebot abhängen. Die Pufferung in diesem System würde daher im wesentlichen durch die leichtlöslichen Zementphasen und

Zeolithe, wie auch durch die Calciumsulfate kontrolliert werden und der pH somit relativ konstant bei ca. 10 – 11 bleiben.

Der exotherme Wärmehaushalt eines geschlossenen Systems würde also in erster Linie über die Bildung von Calciumsilikathydraten und Calciumsulfaten kontrolliert werden. Kalklöschung und Aluminiumkorrosion wären von dem durch die Quenchung aufgenommenen Wassergehalt und durch das vorhandene Sauerstoffangebot abhängig. Gleiches gilt für die Eisenkorrosion.

Schlacken, die in einem geschlossenen System lagern, besitzen vermutlich auch nach einer 2jährigen Lagerung einen pH zwischen 10 bis 11. Anreicherungen an Chloriden und Sulfaten durch fehlendes Sickerwasser würden vermutlich nach Austrag der gealterten Schlacken aus dem geschlossenen System eine erhöhte Emissionsbelastung für die Umwelt darstellen. Erst nach Austrag der Schlacken würde eine allmähliche Carbonatisierung der Schlacken einsetzen, die sicher auch zu einer stetigen Volumenzunahme führen würde. Mit dem Austrag würde sofort die Metallkorrosion einsetzen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Schlacken, die im geschlossenen System gealtert sind, ein äußerst instabiles Phasensystem darstellen, das selbst nach zwei Jahren Lagerung noch als Deponiereaktor beschrieben werden muß.

VI Diskussion der Temperaturentwicklung

Die Untersuchungen zeigen, daß die Temperaturerhöhung im Deponiekörper (Kap. II 3.1) auf exotherme Reaktionen in der lagernden Schlacke zurückzuführen ist. Eine pauschale Interpretation der Temperaturentwicklung allein auf die beobachteten Phasenreaktionen ist allerdings nicht möglich. Vielmehr müssen, gekoppelt mit den Alterungsvorgängen der deponierten Schlacke, verschiedene Parameter, wie u. a. Zwischenlagerungs- und Einbaubedingungen, aber auch während des Einbaus vorherrschende klimatische Bedingungen diskutiert werden.

Daß diese Annahme richtig ist, bestätigen die unterschiedlichen Verläufe der jeweiligen Temperaturkurven der eingebauten Profile. In Profil 1, deren Schlacke schrittweise eingebaut wurde (die eingebaute Schlacke somit über eine unterschiedliche Vorgeschichte verfügt), sind verschiedene Temperaturkurven zu erkennen, die für sich jeweils einen charakteristischen Verlauf beschreiben. Somit muß im Temperaturprofil 1 jede einzelne beobachtete Schicht als Einheit betrachtet werden. Im Gegensatz zu Profil 1 wurde die Schlacke in Profil 2 relativ schnell (innerhalb von 3 Wochen) in einem Vorgang geschüttet. Die Schlacke der verschiedenen Horizonte besitzt die selbe Vorgeschichte (z. B. Zwischenlagerungsbedingungen). Dementsprechend zeigen die verschiedenen Horizonte auch einen ähnlichen Temperaturverlauf. Sie unterscheiden sich nur in den Temperaturniveaus.

Zusammenfassend können folgende Parameter genannt werden, die entscheidend auf die Temperaturentwicklung im Deponiekörper einwirken können:

- *Exotherme Reaktionen*

Direkt nach der Austragung der Schlacken aus dem Naßentschlacker setzen die Verwitterungsreaktionen, wie Lösungs-, Oxidations-, Hydratations- und Verfestigungsreaktionen, ein. Für den in der Deponie Großmehring beobachteten Temperaturanstieg sind vor allem ursächlich die exothermen Reaktionen, wie die Metallkorrosion, die Kalklöschung und die Verfestigungsprozesse (Bildung von Zementphasen, Carbonatisierung) entscheidend.

- *Wärmeeinfluß auf die Reaktionen durch bereits ablaufende exotherme Reaktionen*

Freigesetzte Wärme durch bereits ablaufende exotherme Prozesse wirken fördernd für die meisten anderen Verwitterungsprozesse.

- *pH-Entwicklung in den ablagernden Schlacken*

Infolge des anfänglichen pH-Wertes von 12 in frischen Schlacken korrodieren Metalle und Gläser. Die beobachtete Glasverwitterung liefert das für die Zementphasenverwitterung notwendige Si und Al. Die erhöhten Chlorid-Gehalte in den Schlacken wirken beschleunigend auf diese Prozesse. Mit zunehmendem Lagerungsalter nehmen die Kalk- und Portlanditgehalte in den Schlacken ab. Nach ca. 4 - 5 Monaten sind weder Kalk noch Portlandit röntgenographisch in abgelagerten Schlacken nachzuweisen. Allerdings können in manchen Schlacken (bis zu 2 Jahre alte Schlacken, Bohrkern) noch einzelne Portlanditkristalle beobachtet werden. Die pH-Werte der abgelagerten Schlacken (Bohrung) liegen zwischen 6 und 10.

- *Passivierung der Schlackepartikel*

Mit zunehmender Alterung der Schlacken ist eine Verkrustung der Schlackepartikel zu beobachten. Diese Umkrustungen (u.a. Zementphasen, Zeolithe, Carbonate) führen zur allmählichen Passivierung von den korrodierbaren Schlackefragmenten und -phasen und hemmen bzw. erschweren die fortschreitenden Korrosionsvorgänge. Beide Faktoren, Abnahme des pH-Wertes, wie auch die Passivierung, kontrollieren also entscheidend die in alternden Schlacken ablaufende Prozesse.

- *Atmosphärische Einflüsse auf die ablagernde Schlacke*

Der Effekt des Wärmeaustausches mit der Atmosphäre zeigt sich auch im Deponiekörper. Die Temperaturen in den jeweils oberen und nicht abgedeckten Schichten zeigen einen deutlichen Einfluß durch die atmosphärischen Bedingungen.

- *Untergrundeinwirkung (natürliche Barriere) auf die Temperaturentwicklung*

Ein ähnlicher Effekt zeigt sich in der DRAIN-Schicht der jeweiligen Profile. Hier kann die produzierte Wärme in den ablagernden Schlacken über den kühleren darunterliegenden Kiesuntergrund abgeführt werden.

- *Zwischenlagerung der Schlacke*

Daher ist eine Zwischenlagerung, in der die einzubauenden Schlacken ausreichend bewässert werden, von großer Bedeutung. Die in den Schlacken vorhandenen Salze kön-

nen dadurch herausgewaschen bzw. ihre lösliche Fraktion abgereichert werden. Ferner ist ein mögliches Abreagieren (pH-Abnahme, Passivierung) der Schlacke schon vor Einbau möglich.

Bei der Zwischenlagerung muß darauf geachtet werden, daß die Schlacken nicht zu hoch aufgeschüttet werden (Schlackekegel). Die aufgeschütteten Schlackekegel dürfen nicht zu dicht beieinander stehen. Es muß ein ständiger Luft- und Wärmeaustausch zwischen dem ablagernden Kegel und Umgebung möglich sein. Werden die Schlackekegel zu hoch und zu dicht geschüttet, können bereits in den zwischengelagerten Schlacken erhöhte Temperaturen (teils bis zu 40 °C) entstehen. Die Schlacken besitzen somit schon bei ihrem Einbau erhöhte Temperaturen.

- *Thermodynamischer Effekt*

Zwischen zwei Schlackenhorizonten kommt es zum Temperatúrausgleich. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses hängt von der Wärmeleitfähigkeit des Materials ab, die für trockene Schlacke bei etwa $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und für nasse Schlacke bei $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ liegt.

- *Verfestigungshorizonte in den ablagernden Schlacken*

Direkt nach jeder Schüttung setzt infolge von Hydratisierungs- und Carbonatisierungsprozessen (so weit eine CO_2 -Zufuhr möglich ist) eine Verfestigung über die Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen und Carbonaten ein. Insofern die Schlacke abtrocknen kann und ein ausreichendes CO_2 -Angebot herrscht, kommt es zur Verfestigung. Diese Verfestigungshorizonte wirken wie Stauhorizonte, die einen Wärme- und Stoffaustausch zwischen den einzelnen Schichten hemmen bzw. verhindern.

- *Schlackemächtigkeit bzw. Isolationseffekt*

Entscheidend auf die Temperaturentwicklung im Deponiekörper wirkt die Schlackemächtigkeit ein. Mit zunehmender Schüttmächtigkeit steigt die Wärmeisolation des Deponiekerns, die ein Ansteigen des Temperaturmaximums im Deponiekörper mit sich führt.

- *Niederschläge während der Deponierung der Schlacke*

Ein sehr wesentlicher Aspekt auf die Temperaturentwicklung in der Deponie stellen die Niederschläge dar. Sofern sie direkt auf die lagernden Schlacken einwirken können, führen sie zu einem allmählichen Auswaschen der Schlacken (Folge: Verringerung der Salzfracht). Andererseits wird lösliches Material (u. a. Si, Al, Fe, Cl, Zn, Cr, Cu) zu reaktivem Material transportiert und kann so z. B. zu Zementphasen abreagieren. Leicht lösliche Phasen werden allmählich aus der Deponie ausgewaschen. Das hat zur Folge, daß sich stabilere Phasen (möglicherweise Speicherminerale für Schwermetalle) anreichern. Wird eine neue Schicht (frische Schlacke) auf eine bereits zum Teil abreagierte Schicht (die Temperaturen beginnen in diesem Horizont bereits zu fallen) eingebaut, so führen natürlich auch hier erhöhte Regenfälle zum Auswaschen des neuen Horizontes. Chloridreiches und stark basisches Sickerwasser der frischen Schlacke ge-

langt in das abreagierte darunterliegende Material. Es können erneut exotherme Verwitterungsprozesse in dem abreagierten Material einsetzen und zu einer Temperaturerhöhung führen.

VII Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden frische (trocken- und naßgequenchte) und gealterte Müllverbrennungsschlacken ingenieurgeologisch, geochemisch und mineralogisch charakterisiert. Das Alter der gelagerten Schlacken lag zwischen wenigen Wochen bis maximal 2 Jahren, wobei die 2jährigen Schlacken als Bohrung durch den 10 m mächtigen Deponiekörper gewonnen wurden. Die Charakterisierung erfolgte über die Erfassung der chemischen Gesamtzusammensetzung, des Phasenbestandes und der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Schlackenphasen sowie indirekt über das Elutionsverhalten. Eine beobachtete Temperaturentwicklung im Deponiekörper und die chemische Veränderung des Sickerwassers, wie auch eine Farbänderung der Schlacken und eine rasche Verfestigung des Schlackenmaterials zeigen, daß die Schlacke in der Deponie nicht inert ist. Zur Klärung der Alterationsabläufe wurden detaillierte Studien zum Abbau des ursprünglichen Phasenbestandes, zur Phasenbildung sowie zum Bezug von Eluat zu den festen Phasen in Abhängigkeit der Lagerungsbedingungen und -dauer durchgeführt. Die dadurch gewonnenen Daten waren die Grundlage für die Entwicklung und Modellierung einer Stoff- und Wärmebilanz des Modellsystems „Schlacke“. Auf der Basis dieses Modellsystems wird unter Einbeziehung von deponierungsbedingten Parametern (z. B. Schlackeschüttung, atmosphärische Einflüsse) das Realsystem „Deponie“ (offenes System) auf seine Inertisierung hin diskutiert. Am Beispiel „Abgeschlossenes System“ sollten ferner die Abläufe einer abgedeckten Deponie simuliert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schlacken entstammen einer Monodeponie der Klasse II mit einer Gesamtmasse von ca. 200.000 t Schlacke. Sie fallen bei der Verbrennung (850–1200 °C) von Hausmüll und hausmüllähnlichem Abfall an. Die dabei entstehenden Schmelzprodukte werden über einen Naßentschlacker (Wasserbad, ca. 70 °C) ausgetragen und zwischen zwei bis drei Wochen auf dem Deponiegelände in Anlehnung an das LAGA-Merkblatt für die Aufbereitung von Schlacken zwischengelagert [122]. Nach der Abtrennung des Schrottanteils und des Überkorns wurde die zwischengelagerte Schlacke in der Deponie auf eine Gesamtmächtigkeit von 10 m eingebaut. In Anlehnung an die TA Siedlungsabfall [19] ist die untersuchte Deponie an ihrer Basis mit einer Kombinationsdichtung ausgestattet. Während der Deponierung kommt es aufgrund von exothermen Reaktionen zu Freisetzung von Energie, wobei infolge der Lagerungsbedingungen eine Temperaturerhöhung auf ca. 90 °C im Deponiekörper beobachtet wurde (Abb. 7). Diese kann sich negativ auf die Haltbarkeit der Deponieabdichtung auswirken.

Zur Charakterisierung der Schlacken kamen mehrere Analytikmethoden zum Einsatz. Dabei wurde neben der Untersuchung der Feststoffproben auch die Erfassung ihres Auslaugungsverhaltens in Abhängigkeit von Lagerungsbedingung und -dauer untersucht. Zur Charakterisierung der Feststoffproben wurden neben der Polarisations- und Ramanmikroskopie, der Röntgendiffraktometrie (XRD) und der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalytik (REM/EDX) eingesetzt. Ergänzende Untersuchungen erfolgten mit der Fischertitration (CaO , Ca(OH)_2) und mit der IR-Spektroskopie (S, C). Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Feststoffanalytik mittels Rasterelektronenmikroskopie. Frische Schlacken sind bereits bei Raumtemperatur sehr reaktiv, so daß die Entwicklung einer neuen Präparationsmethode erforderlich war. Aufgrund ihrer materialspezifischen Eigenschaften (Glasanteil bis zu 40 %) sind Schlacken „elektronenstrahlinstabil“, so daß die Meßparameter zur Feststoffanalytik mit dem Rasterelektronenmikroskop optimiert werden mußten. Das Auslaugverhalten der Schlacken wurde im Rahmen von Elutionsversuchen zeitabhängig untersucht. Die Ergebnisse dienen einer quantitativen Erfassung der Elementmobilisation und zur Abschätzung eines möglichen Umweltrisikos durch die Verwitterung von schwermetallhaltigen Schlackephase. Die quantitative Bestimmung der Eluatzusammensetzungen erfolgte mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA), mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), mit der Ionenchromatographie (IC), wie auch mit der ICP-OES.

Frische Schlacken der MVA Ingolstadt setzen sich durchschnittlich zu 42 Gew.-% SiO_2 , 19 Gew.-% CaO , 11 Gew.-% Al_2O_3 , 15 Gew.-% Fe_2O_3 , 3 Gew.-% MgO , 3 Gew.-% Na_2O und 1 Gew.-% K_2O zusammen. Der restliche Anteil von 6 Gew.-% besteht hauptsächlich aus Schwermetallen, wie Cu, Zn, Pb, Cr und Ni, und aus Spurenelementen, wie Ba, Sr, Cl und S. Die Ingolstädter Schlacken liegen damit im Durchschnitt der Literaturdaten [7, 25, 28 - 30].

Makroskopisch können die Schlacken als graues, matt erscheinendes Material beschrieben werden, das aus porösen Schmelzprodukten von mehreren cm Durchmesser besteht, gemischt mit Aschen (< 2mm) und Fragmenten aus Metallen, Gesteinen, Keramik und Altglas. Gesteine, Keramik und Altglas überstehen den Verbrennungsprozeß relativ unbeschadet und werden deshalb auch als „Durchläufermaterial“ bezeichnet.

Mikroskopisch lassen sich drei Bereiche erkennen: Zu 40 % grobe Schmelzprodukte (glasig-
aschige Matrix mit „Einsprenglingen“ aus Mineralrelikten und Neukristallisaten), zu
42 % Asche (< 2 mm) und zu 6% Metallphasen. Die Aschen bestehen aus anorganischem
und organischem Abrieb, Staub- und Rußpartikeln. Die Schmelzprodukte setzen sich aus
einer Matrix, bestehend aus einem heterogenen Glasanteil mit einer aschigen Komponente
zusammen, in der neben Material-, Mineral- und Gesteinsfragmenten vor allem kristalline und
amorphe Neubildungen zu erkennen sind. Die glasige Matrix erscheint abhängig vom
Chemismus bräunlich bis grünlich (Cu, Fe), aber auch farblos. In Abhängigkeit von den
thermischen Bildungsbedingungen zeigen die Neukristallisate idiomorphes, skelettäres oder
dendritisches Wachstum. Frische Schlacken setzen sich neben Glas hauptsächlich aus
Silikaten und Oxiden zusammen. Die Silikate umfassen im wesentlichen Quarz, Pyroxen
(Mischreihe Augit-Hedenbergit), Melilith (Mischreihe Gehlenit-Akermanit) und Monticellit.
Untergeordnet findet man auch Feldspat, Olivin und Wollastonit. Als Oxidphasen treten
Vertreter der Spinellgruppe und Korund auf. Gelegentlich trifft man auch auf Ilmenit und
Perowskit, in Blasen Hohlräumen selten auch ungelöschter Kalk. Die Sulfide sind nur in
geringen Konzentrationen zu finden, sie liegen u. a. als Pentlandit oder Chalcopyrit vor. Die
aufgeführten Silikate, Oxide und Sulfide sind durch ihre Kristallmorphologie eindeutig als
Kristallisationsprodukte aus der beim Brand entstehenden Schmelze zu erkennen. Kalk bildet
sich hingegen als Dissoziationsprodukt aus Carbonaten während des Schmelzprozesses. Die
Metalle bestehen hauptsächlich aus Eisen, Aluminium, Kupfer und ihren verschiedenen
Legierungen, wie Fe-Zn, Al-Zn, Fe-Cu, und liegen überwiegend in Fragmenten vor.

Für die chemischen Hauptkomponenten konnte für die gealterte Schlacke (Bohrproben) in der
Regel keine Veränderung mit dem Lagerungsalter aufgezeigt werden. Die S- und Cl-
Konzentrationen liegen in den Bohrproben deutlich niedriger als in den frischen Schlacken,
ferner ist für die Bohrproben ein allgemeines Ansteigen der S-Konzentrationen mit der Tiefe
zu beobachten. Die Abnahme der S- und Cl-Gehalte ist auf Auswaschung zurückzuführen.
Die Kohlenstoffgehalte nehmen mit der Lagerung deutlich zu.

Die Wassergehalte (10 – 31 Gew.-%) in der Deponie verteilen sich nicht gleichmäßig über
den gesamten Schlackenkörper (Abb. 52). Es zeichnen sich Maxima in der unteren Hälfte der
Deponie ab (31 Gew.-%). Die erhöhten Wassergehalte können teils auf das große
Porenvolumen der Schlacken zurückgeführt werden. Teilweise liegt das Wasser auch
gebunden in Gläsern, jedoch überwiegend in den Alterationsprodukten (z. B. Calcium-
(silikat)hydrate, Metallhydroxide) vor.

Direkt nach dem Austrag der Schlacken aus dem Naßentschlacker setzen Korrosionsprozesse
ein. Neben Lösungs- und Fällungsprozessen sind Oxidations- und Hydratationsreaktionen zu
erkennen. Durch CO₂-Zutritt laufen auch Carbonatisierungsvorgänge ab. Die Eluatunter-
suchungen zeigen, daß sich infolge der äußerst komplexen Reaktionen lokal unterschiedliche
chemische Systeme entwickeln können. Neben basischen werden neutrale bis hin zu sauren
Lokalitäten angetroffen.

In den ersten Wochen bis Monaten der Deponierung kommt es zur Auswaschung der leicht
löslichen Salze, wie Chloriden, der schwerer löslichen Sulfaten sowie der Metallsalzen. Die

Chloride werden größtenteils in wenigen Wochen und Monaten aus dem Deponiekörper ausgetragen. Für das Sulfat ist hingegen eine Ausfällung in den unteren Horizonten der Deponie als Sulfatphasen, wie Anhydrit und Gips, zu beobachten (Abb. 55). Die Auswaschung der Sulfate wird durch die ständige Hydratation von Anhydrit zu Gips begleitet.

Frisch gequenchte Schlacken zeigen in der Regel einen pH-Wert zwischen 12 bis 12,5, dieser Wert wird durch Kalk (CaO) und Portlandit (Ca(OH)_2) gepuffert. Nach wenigen Wochen stellt sich in den lagernden Schlacken ein pH-Wert von ca. 11 ein. Durch die Hydratation von Kalk zu Portlandit (-65 kJ/mol) kann Ca(OH)_2 mit dem aus der Luft stammendem CO_2 zu Calcit (CaCO_3) reagieren (-120 kJ/mol). Ein großer Teil des Ca(OH)_2 reagiert mit dem gelösten Aluminium und Silizium exotherm (-140 kJ/mol) zu Calcium(silikat)(aluminat)(ferrat)(sulfat)-Hydraten, wie z. B. Zementphasen, Zeolithe, Ettringit (kurz: Ca-(Silikat)hydrate). Chemisch setzen sich diese Phasen hauptsächlich aus Ca, Si, Al, Na, K, Cl und S zusammen, in geringen Konzentrationen konnte auch Fe, Zn und Cu nachgewiesen werden. Ca-(Silikat)hydrate können daher als mögliche Speicherminerale für Schwermetalle angesehen werden. Inwieweit die beobachtete Festlegung der Schwermetalle als (stabile?) Fixierung innerhalb der Struktur oder über oberflächliche Sorption erfolgt, ist unklar. Die Calcium-(Silikat)hydrate erscheinen als gelartige bis amorphe Ausfällungen. Teils sind es auch diskrete nadelige und tafelige Kristallindividuen, die in Aggregaten angeordnet allmählich die Schlackenfragmente ummanteln und so zu einer Frühfestigung des Schlackenmaterials führen. Die Stabilität der neugebildeten Ca-(Silikat)hydrate sinkt mit steigender Carbonatisierung und fallendem pH-Wert. Mit der Carbonatisierung der Oberfläche der Ca-(Silikat)hydrate setzt ein inkongruentes Auflösen der Ca-(Silikat)hydrate ein. Dabei wird das Ca-Ion selektiv aus der Struktur herausgelöst, der pH auf 9 bis 11 gepuffert. Mit weiterer pH-Abnahme auf einen Bereich zwischen 8 – 9 erfolgt allmählich ein kongruentes Lösen der Ca-(Silikat)hydrate. Teils reagieren die Ca-(Silikat)hydrate auch zu Carbonaten und carbonathaltigen Ca-Silikaten, die zementartig die Schlacke verfestigen. Ab pH 7 puffern vor allem Bicarbonate, Calciumsilikate und – sulfate, wie auch andere Silikate die Lösung.

Neben den beschriebenen Prozessen setzt direkt nach dem Austrag der Schlacke die Korrosion der metallischen Phasen ein. Infolge Oxidations- und Hydratationsreaktionen bilden sich Metalloxide, -hydroxide und –salze. Besonders die Eisenkorrosion ist ein sehr komplexer Korrosionsvorgang, bei dem neben Magnetit, Hämatit, verschiedene Fe-Hydroxide, wie Lepidocrocit und Goethit, auftreten. Bei Anwesenheit von Chloriden ist auch die Ausbildung von Fe-Salzen, wie FeCl_2 , FeCl_3 und Friedel'schem Salz, möglich. Die exotherme Korrosion von Eisen kann bis zu 790 kJ/mol freisetzen. Ähnliche Beobachtungen sind auch für die Aluminiumkorrosion (-430 kJ/mol) anzuführen, neben der Bildung von Hydroxiden, wie Bayerit und Gibbsit, ist die Al-Varietät des Friedel'schen Salzes zu nennen.

Einige der nachgewiesenen Metallkorrosionen werden gewöhnlich von einer Wasserstoffbildung begleitet. Untersuchungen des Deponiegases wiesen bis zu 75 mg/m^3 Wasserstoff im Deponiekörper nach. Die abiotische Korrosion der eisenhaltigen Silikatphasen als mögliche Wasserstoffquelle ist aufgrund des oxidierenden Milieus eher unwahrscheinlich, ähnlich spekulativ wie die Korrosion der Schlackegläser als potentieller Wasserstofflieferant. Im Rahmen der durchgeführten Deponiegasmessungen wurden erhöhte Konzentrationen an

Kohlendioxid (163 g/m^3) und Methan (1.950 mg/m^3) nachgewiesen, das auf ein Vorhandensein von Bioorganismen im Deponiekörper schließen läßt.

Die untersuchten Schlacken zeigten generell nur eine geringe Mobilisation der Schwermetalle, wobei der Auslaugungseffekt für Cu, Pb und Zn am stärksten war. Schlacken stellen daher kein erhöhtes Risiko für die Umwelt infolge Korrosionsvorgänge dar.

Im Rahmen der Studie wurde anhand der beobachteten Reaktionen und Phasenumsätze eine Stoff- und Wärmebilanz für das Realsystem „Deponie“ (offene Deponie) erstellt (Abb. 113). Nach 2 Jahren Lagerung konnte in 1 m^3 (= 2200 kg) Schlacke eine Wärme von ca. 373.229 kJ errechnet werden, das einer Leistung von ca. $5,9 \text{ W/m}^3$ entspricht. Der Wärmehaushalt wird primär durch die Eisenkorrosion (ca. $2,1 \text{ W/m}^3$) und Kalklöschung ($0,8 \text{ W/m}^3$), wie auch von der Bildung von Ca-(Silikat)hydraten ($0,7 \text{ W/m}^3$) kontrolliert, gefolgt von der Aluminiumkorrosion mit $0,4 \text{ W/m}^3$. Mit zunehmender Alterung gewinnt die Carbonatisierung (ca. $0,6 - 1,2 \text{ W}$) für die Wärmetönung immer mehr an Bedeutung. Die Sulfidkorrosion spielt im Allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle. Berücksichtigt wurden bei der Abschätzung des Phasenumsatzes bezüglich der Metallkorrosion nur Partikel $> 2 \text{ mm}$. Da in 2 Jahre alten Schlacken nur noch geringe Spuren an unreaktierten metallischen Aluminium nachgewiesen werden konnte, ist der Einfluß auf die Wärmetönung durch die Aluminiumkorrosion (Partikel $< 2 \text{ mm}$) sicher höher einzuschätzen.

Die Kalklöschung ist innerhalb der ersten Monate weitgehend abgeschlossen. Die Metallkorrosion und die Bildung der Ca-(Silikat)hydrate, wie auch die Carbonatisierung sind hingegen nach zwei Jahren Lagerung noch zu beobachten. Mit zunehmendem Alter ist allgemein eine Abnahme des pH-Wertes über die Einbindung des CaO und Ca(OH)_2 und die Bildung von Ca-(Silikat)hydrate und Carbonate zu beobachten. Diese Bildungsreaktionen werden von einem allmählichen Auswaschen der Chloride und Sulfate begleitet (Verringerung des Emissionspotentials).

Nach ca. 6 Monaten ist allmählich ein Abklingen der exothermen Prozesse zu beobachten (Abb. 7). Dieser Effekt liegt einerseits an der Abnahme des pH-Wertes und an der Auswaschung der gewöhnlich korrosionsverstärkenden Chloridkonzentration im Schlackekörper. Andererseits bilden die neugebildeten (carbonatführenden) Ca-(Silikat)hydrate und Carbonate Verkrustungen um die korrodierenden Schlackefragmente. Mit zunehmender Lagerungsdauer nimmt die Mächtigkeit dieser Ummantelungen zu. Der Stoffaustausch zwischen korrodierendem Schlackefragment und Lösungsmedium wird allmählich gehemmt, die Korrosionsprozesse können nur noch langsam ablaufen und stagnieren zum Teil. Während der Lagerung scheinen diese Verkrustungen verbunden mit der pH- und Chloridkonzentrationsabnahme relativ stabil weiteren exothermen Prozessen entgegenzuwirken. Ob dieser Effekt einer Passivierung jedoch langfristig das Schlackematerial „inertisieren“ und zur Verwertung geeignet machen kann, ist zu bezweifeln. Abrieb dieser Verkrustungen (was beispielsweise eine Verwertung als Baumaterial mit sich führt) würde neue Angriffsflächen für eine Korrosion schaffen.

Zu dem Vorschlag die Deponie frühzeitig abzudecken, ist festzustellen, daß ein geschlossenes System mit geringem Reaktionsumsatz geschaffen würde. Ein abgeschlossenes System

zeichnet sich gegenüber einem offenen System durch einen fehlenden Stoffaustausch (z. B. H_2O , CO_2) zwischen Schlacke und Umgebung aus, so daß nur ein geringer Teil der Alterationsvorgänge (z. B. Metallkorrosion) während der Deponierung ablaufen kann. Der exotherme Wärmehaushalt in einer abgeschlossenen Deponie würde daher aufgrund des Wassergehaltes in den Schlacken überwiegend durch die Bildung der Calcium(silikat)-hydratphasen und Calciumsulfatphasen kontrolliert werden. Generell ist davon auszugehen, daß die in einem abgeschlossenen System gelagerten Schlacken ein hohes Reaktionspotential aufweisen würden. Direkt nach dem Austrag aus der Deponie würden sofort die bis dahin gehemmten Alterationsvorgänge, wie die Metallkorrosion, einsetzen.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Temperaturzunahme jedoch nicht allein auf die Umsetzungsprozesse in den Schlacken zurückgeführt werden kann. Vielmehr muß sie im Kontext der Lagerungsbedingungen (z. B. Isolierung) gesehen werden. Erst die Einbeziehung der Deponierungsparameter, wie Zwischenlagerung, Einbaugeschwindigkeit der Schlacken in die Deponie, Gesamtmächtigkeit der Schlackenschüttung, aber auch die atmosphärischen Einflüsse (Wassereintrag, Sauerstoff- und CO_2 -Zutritt) in die beobachteten Alterationsprozesse, ermöglicht die Entwicklung eines realen Stoffsystems „Deponieschlacke“.

Der Wärmetransport in der Schlackedeponie findet über die feste, flüssige und gasförmige Phase statt. Die Masse der Energie geht über einen Wärmestrom zur Umgebung verloren, der bei einer Abdeckung der Deponie wohl stark eingeschränkt wird. Es besteht ein nur geringer Wärmeabtransport über den auf die Schlacke einwirkenden Niederschlag; der in erster Linie als Medium für den Stofftransport fungiert.

Die exothermen Reaktionen in der Schlacke sind nach einjähriger Lagerung zwar stark zurückgegangen, es laufen aber immer noch energieliefernde Prozesse darin ab. Diese können durch den Wärmestrom in der Deponie und zur Oberfläche/Untergrund hin jedoch abgepuffert werden. Beim Vergleich beider Profile zeigt sich eine in Profil 1 gegenüber Profil 2 verminderte Leistung in der Schlacke (Abb. 15, Abb. 16).

Für den Betrieb einer MVA-Schackedeponie ergeben sich aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen folgende Empfehlungen:

- Zur Vermeidung hoher und lange anhaltender thermischer Belastungen der Deponiesicherungssysteme ist ein flächiger Einbau der Schlacke zu bevorzugen.
- Sollte die Möglichkeit eines flächigen Einbaus aus betriebstechnischen Gründen nicht gegeben sein, so sollte die Schlacke über einen längeren Zeitraum (3 Monate) unter freiem Himmel zwischengelagert bzw. längere Einbaupausen (3 Monate) zwischen den einzelnen Schüttungen eingelegt werden.
- Bei der Zwischenlagerung sollte für ausreichenden Luftaustausch mit der Umgebung gesorgt werden (keine Schüttung in engen Kegeln).
- Die Zwischenlagerung sollte unter einer regelmäßigen Bewässerung erfolgen, so daß ein Teil der exothermen Reaktionen (z. B. Kalklöschung, Metallkorrosion) bereits während

der Zwischenlagerung ablaufen könnte. Die exothermen Reaktionen wären vor Einbau bereits teilweise beim Abklingen.

- Reinfiltration von Sickerwasser wird die Auslaugung der Schlacke beschleunigen und somit deren Endlagerqualität verbessern.
- Zur nachhaltigen Verbesserung der Schlackequalität sollte, auch wenn sich damit die Dauer der Nachsorgephase verlängert, die Aufbringung einer Oberflächenabdichtung möglichst lange herausgezögert werden.
- Die Entschrottung der Schlacke, die Fe-Korrosion beeinflusst entscheidend die Wärmetönung, ist neben deren längeren Zwischenlagerung ein probates Mittel zur Reduzierung der Wärmeentwicklung in der Schlacke.

VIII Literatur

- [1] <http://www.jjnet.de/spdmhl/mullverb.htm>: Müllverbrennung in Deutschland (1997).
- [2] B. Bilitewski: Abfallwirtschaft - Eine Einführung, Springer Verlag, Berlin (1994).
- [3] C.A. Johnson: *Chemische Eigenschaften und Langzeitverhalten der Müllschlacke*, in: Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft - Endlagerqualität am Beispiel Müllschlacke, Ittingen, Schweiz (1993) 35-53.
- [4] T. Lichtensteiger, C. Zeltner: *Wie lassen sich Feststoffqualitäten beurteilen?*, in: Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft - Endlagerqualität am Beispiel Müllschlacke, Ittingen, Schweiz (1993) 11-34.
- [5] C.A. Johnson, S. Brandenberger, P. Baccini: *Acid Neutralizing Capacity of Municipal Waste Incinerator Bottom Ash*, Environ. Sci. Technol. **28** (1995) 142-147.
- [6] T. Lichtensteiger: *Müllschlacken aus petrologischer Sicht*, Geowiss. **14** (1996) 173-179.
- [7] J. Reichelt: *Mineralogische Aspekte bautechnischer und umweltrelevanter Eigenschaften von Müllverbrennungsschlacken*, Veröffentlichungen des Institutes für Straßen- und Eisenbahnwesen der Universität Karlsruhe (TH) **47** (1996).
- [8] C. Zevenbergen, L.P. Van Reeuwijk, J.P. Bradley, R.N.J.S. Comans: *Weathering of MSWI Bottom Ash with Emphasis on the Glassy Constituents*, Journal of Geochemical Exploration **62** (1998) 293-298.
- [9] M. Turk: *Inkrustationen in Entwässerungssystemen von MVA-Schlacke- und Klärschlammproben*, Müll und Abfall **9** (1996) 587-594.
- [10] J. Kieser, S. Begand, W. Hanke: Untersuchungen kausaler Zusammenhänge zwischen Stoffumwandlungsvorgängen und Temperaturverhältnissen in der MVA-Schlackedeposition Offenbach/M., Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Vol. 204, Hess. Landesamt für Umwelt Wiesbaden, Wiesbaden (1996).
- [11] P. Döll, G. Wesselek: *Bodenphysikalische Eigenschaften und temperaturabhängiger Wasserhaushalt einer Tonabdichtung*, in: LGA Bayern (1994), 279-295.
- [12] P. Döll: *Austrocknungsgefährdung von Basisabdichtungen: Modellierung von Wasser- und Wasserdampfbewegungen in Abdichtungen und Deponiegrund*, in: LGA Bayern, (1997), 151-164.
- [13] P. Döll: *Austrocknung von Kombinationsdichtungen unter Deponien mit Wärmeentwicklung*, Müll und Abfall **5** (1998) 295-302.
- [14] H. Stoffregen, P. Döll, G. Wesselek: *Rißgefährdung von Kombinationsdichtungen durch temperaturabhängige Austrocknung*, Müll und Abfall **1** (1999) 29-35.

- [15] T. Baumann, E. Kahapka, C. Speiser, R. Niessner: *F + E Vorhaben E38: Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien*, Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik der Technischen Universität München (1998).
- [16] R. Klein, C. Speiser, T. Baumann, R. Niessner: *F158: Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien*, Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik der Technischen Universität München (1999).
- [17] R. Klein, T. Baumann, R. Niessner: *Wärmeentwicklung auf der MVA-Schlackendeponie Großmehring/Ingolstadt*, Entsorgungspraxis **3** (2000) 26-30.
- [18] *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherheit der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz KrW-/AbfG)*, in: Bundesanzeiger (1996).
- [19] 3. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall-TASi), Bundesministerium für Umwelt (1993).
- [20] T. Lichtensteiger, C.A. Johnson, H. Belevi: *Neue Qualitäten beim Deponiergut verhindern Altlasten: Endlagerqualität am Beispiel Kehrichtschlacke*, EAWAG - Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Dübendorf (1993).
- [21] D.O. Reimann, H. Hämmerli: Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis, Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg (1995).
- [22] F.G. Simon, V. Schmidt, B. Carcer: *Alterungsverhalten von MVA-Schlacken*, Müll und Abfall **11** (1995) 759-764.
- [23] D.O. Reimann: *Die Bamberger Schlackewäsche als langjährig bewährtes Verfahren zur Chloridreduzierung*, Müll und Abfall Beiheft **31** (1994) 57-61.
- [24] ATV Abwassertechnische Vereinigung: Rückstände aus thermischer Abfallbehandlung, Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 3.15, Hennef (1998).
- [34] T. Lichtensteiger: *Langzeitverhalten von Schlacken in Deponien*, Seminar 43-76-03, 16./17.3.92, VDI-Bildungswerk, München (1992).
- [35] P. Baccini, B. Gamper: *Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft - Endlagerqualität am Beispiel Müllschlacke*, Verlag vdf Hochschulverlag, Zürich (1993).
- [36] C. Zeltner: Petrologische Evaluation der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen über Schmelzprozesse, Verlag vdf Hochschulverlag, Zürich (1998).
- [37] C.S. Kirby, J.D. Rimstidt: *Mineralogy and Surface Properties of Municipal Solid Waste Ash*, Environ. Sci. Technol. **27** (1993) 652-660.
- [38] G. Pfrang-Stotz, J. Schneider: *Comparative Studies of Waste Incineration Bottom Ashes from Various Grate and Firing Systems, Conducted with Respect to Mineralogical and Geochemical Methods of Examination*, Waste Management & Research **13** (1995) 273-292.

- [25] H. Belevi: *Wie wird die Schlacke erzeugt?* in: Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft - Endlagerqualität am Beispiel Müllschlacke, Ittingen, Schweiz (1993) 55-66.
- [26] G. Pfrang-Stotz, H. Kössl, J. Schneider: *Charakterisierung von MV-Schlacken*, Müll und Abfall Beiheft **31** (1994) 38-43.
- [27] D.O. Reimann: *Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacken - Gesamtübersicht*, Müll und Abfall Beiheft **31** (1994) 30-37.
- [28] P. Kräuchi, A. Olschewski, R. Gubler, T. Lichtensteiger: *Müllverbrennungsschlacke als Wegbaumaterial: Schadstoffauswaschung aus Forstwegen*, Wasser, Boden **11** (1995) 49-53.
- [29] G. Hirschmann, U. Förstner: *BMBF-Verbundforschungsvorhaben "Deponiekörper" (mineralisierte Abfälle) Deponieverhalten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen für Hausmüll*, in: Deponietechnik 1996, Verlag Stief, Berlin (1996) 85-100.
- [30] J.A. Meima, R.N.J.S. Comans: *Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash*, Environ. Sci. Technol. **31** (1997) 1269-1276.
- [31] J. Meima, R.N.J.S. Comans: *The Leaching of Trace Elements from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash at Different Stages of Weathering*, Applied Geochemistry **14** (1999) 159-171.
- [32] C. Mamet: *Mineralogische Phasenuntersuchung und Bewertung von naßchemischen und röntgenspektrometrischen Analysen am Beispiel von Hausmüllverbrennungsschlacken*, Dissertation RWTH Aachen (1991).
- [33] G. Pfrang-Stotz, J. Reichelt: *Mineralogische, bautechnische und umweltrelevante Eigenschaften von frischen Rohschlacken und aufbereiteten/abgelagerten Müllverbrennungsschlacken unterschiedlicher Rost- und Feuerungssysteme*, Beih. Europ. J. Mineral. **7** (1995) 185.
- [39] T. Lichtensteiger: *Deponieverhalten von Schlacken aus Rostfeuerungsanlagen*, *Seminar 43-76-03, 9./10.3.95*, VDI-Bildungswerk, München (1995).
- [40] H. Burg: *Chemisch-mineralogische Untersuchung von Müllverbrennungsschlacke: Zusammensetzung, Alterungsverhalten, bauphysikalische Eigenschaften*, Diplomarbeit Ludwig-Maximilians-Universität München (1999).
- [41] U. Förstner, G. Hirschmann: *Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken*, Technische Universität Hamburg/Harburg, Umweltschutztechnik, Hamburg-Harburg (1997).
- [42] H. Soulard, A. Provost, P. Boivin: *CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O (CMASN) at 1 bar Form Low to High Na₂O Contents: Topology of an Analogue for Alkaline Basic Rocks*, Chem. Geol. **96** (1992) 459-477.

- [43] T.T. Eighmy, J.D. Eusden Jr., K. Marsella, J. Hogan, D. Domingo, J.E. Krzanowski: *Particle Petrogenesis and Speciation of Elements in MSW Incineration Bottom Ashes*, Stud. Environ. Sci. **60** (1994) 111-136.
- [44] A. Freudenberg: *Mineralogische Untersuchungsmethoden zur Beurteilung von Rückständen*, in M. Faulstich (Hrsg.): Rückstände aus der Müllverbrennung, EF Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin (1992) 901-909.
- [45] B. Gade, H. Westermann, A. Heindl: *Stoffbilanz und Deponieverhalten am Beispiel der Sonderabfalldeponie Raindorf*, Forschungs- und Entwicklungszentrum Sondermüll, Schwabach (1996).
- [46] Picolab: *Chemische und mineralogische Untersuchungen zur Rolle des Bleis bei der thermischen Abfallverwertung*, VGB Technisch-wissenschaftliche Berichte "Feuerungen", Essen (1996).
- [47] A. Augsburg, R. Köster, M. Amme, S.H. Eberle: *Mobilität und Festphasenspeziation von Kupfer aus Schlacken der Hausmüllverbrennung*, Müll und Abfall **3** (1997) 144-153.
- [48] B. Hentschel: *Vergleichende mineralogische und chemische Untersuchungen an Rostschlacken aus Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Alterungsverhalten und Einfluß der Anlagebetriebsweise*, Dissertation Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1998).
- [49] T. Lichtensteiger: *Produkte der thermischen Abfallbehandlung als mineralische Zusatzstoffe in Zement und Beton*, Müll und Abfall **2** (1997) 80-84.
- [50] N. Ghafoori, J. Bucholz: *Investigation of Lignite-based Bottom Ash for Structural Concrete*, Journal of Materials in Civil Engineering **8** (1996) 128-137.
- [51] N. Ghafoori, Y. Cai: *Laboratory-made Roller Compacted Concretes Containing Dry Bottom Ash: Part I Mechanical Properties*, ACI Materials Journal **95-M12** (1998) 121-130.
- [52] T. Lichtensteiger: *Kehrichtschlacke - Bautechnische Verwertung und Deponierung*, in Amt für Gewässerschutz und Wasserbau des Kt. Zürich (Hrsg.): Emissionsabschätzung für Kehrichtschlacke (Projekt EKESA), B. Stäubli, Zürich (1992) 77-93.
- [53] J.E. Mc Lellan, P.L. Cote: *Guide for the Selection of Leaching Test*, in: Abstract Presented before the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society Dallas, Texas (1989)
- [54] M. Faulstich, F. Tidden: *Auslaugverhalten für Rückstände*, Abfallwirtschaftsjournal **2** (1990) 646-656.
- [55] I. Blankenhorn: Derzeitige Anwendung und Entwicklung von Elutionsverfahren, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Vol. 11, Karlsruhe (1994).

- [56] G. Pfrang-Stotz, J. Reichelt: *Lysimeterversuche an Müllverbrennungsschlacken unter besonderer Berücksichtigung mineralogischer Einflüsse*, Beih. Europ. J. Mineral. **8** (1996) 212.
- [57] G. Pfrang-Stotz, J. Reichelt: *Müllverbrennungsschlacken - Mineralogie, Elutionsverhalten und technische Eigenschaften*, Baustoff Recycling & Deponietechnik **2** (1996) 5 - 8.
- [58] H.A. van der Sloot, R.N.J.S. Comans, T.T. Eighmy, D.S. Kosson: *Interpretation of Municipal Solid Waste Residue Leaching Data in Relation to Utilization and Disposal*, in M. Faulstich (Hrsg.): Rückstände aus der Müllverbrennung, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin (1992) 331-346.
- [59] H. Kaes-Hoppe: *Untersuchungen zum Reinigungsvermögen des Untergrundes bei direkter und indirekter Einleitung von toxischen Schwermetallen*, Forschungsbericht Nr. 102 02 307, Umweltbundesamt, Berlin (1986).
- [60] C.A. Johnson: *Das Langzeitverhalten von Müllschlacken im Hinblick auf die Mobilität von Schwermetallen und Salzen*, Müll und Abfall Beiheft **31** (1994) 92-97.
- [61] DIN 38414, Teil 4: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4)*, Berlin/Köln (1984).
- [62] T. Marzi, S. Palitzsch, R. Beckmann, R. Kümmel, A. Beard, K. Keldenich: *Wirkungsmechanismen bei der Alterung von Müllverbrennungssaschen*, Müll und Abfall **5** (1998) 316-322.
- [63] W. Stumm, J.J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, Wiley Interscience, Chichester (1981).
- [64] AGW (1992): *Emissionsabschätzung für Kehrichtschlacke*, Auftraggebergemeinschaft Kantone AG und ZH, Amt für Gewässerschutz und Wasserbau des Kantons Zürich, Zürich (1992).
- [65] P. Obermann, S. Gerner: *Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens*, Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Düsseldorf (1992).
- [66] M. Kersten, C. Moor, C.A. Johnson: *Mechanismen der Schwermetallmobilisation (Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn) in einer MV-Schlackenmonodeponie*, BMFT-Statusseminar Deponiekörper, Bergische Universität-Gesamthochschule, Wuppertal (1995).
- [67] M. Kersten, C. Moor, C.A. Johnson: *Emissionspotential einer Müllverbrennungsschlacken-Monodeponie für Schwermetalle*, Müll und Abfall **11** (1995) 748-758.
- [68] M. Kersten, M.E. Böttcher: *Geochemische Modellierung von Partikel/Wasserwechselwirkungen*, Die Geowissenschaften **15** (1997) 34-39.
- [69] M. Kersten, B. Schulz-Dobrick, T. Lichtensteiger, C.A. Johnson: *Speciation of Cr in Leachates of a MSWI Bottom Ash Landfill*, Environ. Sci. Technol. **32** (1998) 1398-1403.

- [70] H.A. van der Sloot: *Leaching Behaviour of Waste and Stabilized Waste Materials; Characterization for Environmental Assessment Purposes*, Waste Management & Research **8** (1990) 215-228.
- [71] R.N.J.S. Comans, H.A. van der Sloot, P. Bonouvrie: *Geochemical Reactions Controlling the Solubility of Major and Trace Elements During Leaching of Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Proceedings 1993 International Conference of Municipal Waste Combustion, Pittsburgh, Penn. (1993).
- [72] T.I. Barry, A.T. Dindsdale, J.A. Gisby: *Predictive Thermochemistry and Phase Equilibria of Slags*, JOM **4** (1993) 32-38.
- [73] M. Kersten: *Aqueous Solubility Diagrams for Cementitious Waste Stabilization Systems. 1. The C-S-H Solid-solution System*, Environ. Sci. Technol. **30** (1996) 2286-2293.
- [75] M. Kersten: *Emissionspotential einer Schlackenmonodeponie*, Geowissenschaften **14** (1996) 180-185.
- [74] S. Gau, W. Jeng: *Influence of Ligands on Metals Leachability from Landfilling Bottom Ashes*, Journal of Hazardous **58** (1998) 59-71.
- [76] H. Belevi, D.M. Stämpfli, P. Baccini: *Chemical Behaviour of Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash in Monofills*, Waste Management & Research **10** (1992) 153-167.
- [77] U. Lahl: *Verwertung von MVA-Schlacken nach konventioneller Aufbereitung I*, Müll und Abfall **4** (1992) 208-216.
- [78] U. Lahl: *Verwertung von MVA-Schlacken nach konventioneller Aufbereitung II*, Müll und Abfall **9** (1992).
- [79] U. Lahl: *Schlackeaufbereitung durch Alterung und Laugung*, Müll und Abfall Beiheft **31** (1994) 86-91.
- [80] C.N. Litsakes: *Wissenschaftlichsgeschichtlicher und experimenteller Beitrag zur Lösungskinetik*, Dissertation Universität Köln (1983).
- [81] A. Rahmel, W. Schwenk: Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1977).
- [82] I.L. Rozenfeld: Corrosion Inhibitor, McGraw-Hill, Inc., New York (1981).
- [83] P.A. Schweitzer: Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Marcel Denker, Inc., New York (1983).
- [84] E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel: Korrosionskunde im Experiment, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990).
- [85] C.L. Page, N.R. Short, W.R. Holden: *The Influence of Different Cements on Chloride-Induced Corrosion of Reinforcing Steel*, Cem. Conc. Res. **16** (1986) 79-86.

- [86] K. Ernst: *Untersuchungen über Phasenumwandlungen an reinen Eisenoxiden im Hinblick auf die atmosphärische Korrosion*, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1984).
- [87] D. Bindschedler: *Korrosionsprobleme bei der Verwendung von Sekundärstoffen*, GWA **10** (1991) 703-708.
- [88] J.A. Gonzalez, E. Ramirez, A. Bautista, S. Feliu: *The Behaviour of Pre-rusted Steel in Concrete*, Cem. Conc. Res. **26** (1996) 501-511.
- [89] G. Kluge, H. Sallfeld, W. Dannecker: *Untersuchungen des Langzeitverhaltens von Müllverbrennungsschlacken*, Texte des Umweltbundesamtes 21/82, Forschungsbericht Nr. 10301311, UBA-FB 82 (1979).
- [90] U. Lahl, R. Struhl: *Verwertung von Müllverbrennungsschlacken aus der Sicht des Grundwasserschutzes*, Vom Wasser **80** (1993) 341-355.
- [91] H. Huber, M. Jaros, P. Lechner: *Langfristiges Emissionsverhalten von MVA-Schlacke*, Wasser, Boden **2** (1998) 14-18.
- [92] M. Jaros, H. Huber: *Emissionsverhalten von MVA-Schlacken nach forcierter Alterung*, Waste Reports Nr. 06, Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien (1997).
- [93] C.R. Schweizer, C.A. Johnson: *Zementchemie in Verbrennungsrückständen*, in: Jahresbericht 1995, EAWAG - Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Zürich (1995) 19-20.
- [94] R.V. Fisher, H.-U. Schmincke: *Pyroclastic Rocks*, Springer Verlag, Berlin (1984).
- [95] J.L. Crovisier, J. Honnorez, J.P. Eberhart: *Dissolution of Basaltic Glass in Seawater: Mechanism and Rate*, Geochimica et Cosmochimica Acta **51** (1987) 2977-2990.
- [96] C. Zevenbergen, J.P. Bradley, T. Van der Wood, R.S. Brown, L.P. Van Reeuwijk, R.D. Schuiling: *Microanalytical Investigation of Mechanisms of MSWI Bottom Ash Weathering*, Microbeam Anal. **3** (1994) 125-135.
- [97] C. Zevenbergen, L.P. Van Reeuwijk, J.P. Bradley, P. Bloemen, R.N.J.S. Comans: *Mechanism and Conditions of Clay Formation During Natural Weathering of MSWI Bottom Ash*, Clays Clay Miner. **44** (1996) 546-552.
- [98] T. Hundesrügge: *Ein Behandlungskonzept zur Deponierung von Filteraschen und Rauchgasreinigungsrückständen aus Müllverbrennungsanlagen*, Dissertation Georg-August-Universität Göttingen (1991).
- [99] Picolab: *Mineralogisch-chemische Untersuchung eines frischen Rauchgasreinigungsrückstandes aus dem MHKW Rosenheim*, Untersuchungsbericht, Picolab Oberflächen- und Spurenanalytik GmbH, München (1995).
- [100] J.A. Meima, R.N.J.S. Comans: *Reducing Sb-leaching from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash by Addition of Sorbent Minerals*, Journal of Geochemical Exploration **62** (1998) 299-304.

- [101] C. Schmidt-Riegraf, H.U. Bambauer, M. Dülmer: *Verfestigungsprodukte aus Müllverbrennungsaschen als inneres Barriersystem von Deponien*, Terra Nostra Geo-Berlin`98, Schriften der Alfred-Wegener-Stiftung 98/3, Berlin (1998).
- [102] B. Gallenkemper, D. Regener: *Emissionsarmer Einsatz von Bauschutt, Straßenaufbruch und Rost- und Kesselaschen aus der Müllverbrennung*, Düsseldorf (1993).
- [104] H.S. Buijtenhek, J.J. Steketee, J.H. de Zeeuw: *Praxisbezogene Entwicklung und Techniken zur gezielten Schlackewäsche*, Müll und Abfall Beiheft 31 (1994) 82.
- [103] J.A. Meima, R.N.J.S. Comans: *Application of Surface Complexation/Precipitation Modeling to Contaminant Leaching from Weathered Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash*, Environ. Sci. Techn. **32** (1998) 688-693.
- [105] W. Görtz, H. Gruber: *Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Filterstaub-Kalksalz-Gemengen aus der Rauschgasreinigung einer Hausmüllverbrennungsanlage*, 12. Aachener-Seminar 17./18. März, Aachen (1988).
- [106] H. Belevi, C.A. Johnson, T. Lichtensteiger, C. Zeltner: *Emmissionsabschätzung für Kehrrichtschlacken*, BMBF-Statusseminar Deponiekörper: Projekt EKESA, Zürich (1992).
- [107] D.P. Komilis, R.K. Ham, R. Stegmann: *The Effect of Municipal Solid Waste Pretreatment on Landfill Behavior: A Literature Review*, Waste Management & Research **17** (1999) 10-19.
- [108] H. Moser, W. Rauert: Isotopenmethoden in der Hydrogeologie, G. Bornträger, Berlin - Stuttgart (1980).
- [109] J. Höfs: Stable Isotope Geochemistry, Springer Verlag, Berlin (1996).
- [110] U. Nienhaus, I. Polednik: *Jahresbericht 1996*, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Nordrhein-Westfalen (1996).
- [111] P. Baccini, H. Daxbeck, E. Glenck, G. Henseler: Metapolis-Güterumsatz und Stoffwechselprozesse in den Privathaushalten einer Stadt, Vol. 34A+B, Nationales Forschungsprogramm Stadt und Verkehr, Zürich (1993).
- [112] A. Hoch: *Statische Berechnungen von Sickerwasserrohren unter Abfalldeponien*, Grundbauinst, LGA Bayern (1988).
- [113] G.W. Ehrenstein: Persönliche Mitteilung (1997).
- [114] G.W. Ehrenstein: *Thermische Belastung von Deponienbahnen aus Kunststoff durch Wärmeentwicklung*, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Erlangen-Nürnberg (1998).
- [115] C. Dittmar, K.-M. Gottheil, T. Mossotter: *Kombinationsdichtungen für Deponien - Versuche zum Verhalten unter thermischer Belastung*, Z. dt. geol. Ges. **141** (1990) 364-368.

- [116] H.-J. Collins: *Stellungnahme zu: Zur Gefahr der Schrumpfrißbildung mineralischer Basisabdichtungen unter Kunststoff-Dichtungsbahnen*, Wasser, Boden **12/1991** (1991) 783-.
- [117] U. Holzlöhner: *Austrocknung und Rißbildung in mineralischen Schichten der Depo-niebasisabdichtung*, Wasser, Boden **5/1992** (1992) 289-293.
- [118] B.W. Müllner: *Temperaturmessungen in Hausmülldeponien*, Grundbauinst. LGA Bayern (1993).
- [119] U. Holzlöhner: *Rißgefährdung von Erdstoff-Abdichtungsschichten bei Austrocknung unter Auflast*, Grundbauinst. LGA Bayern (1994).
- [120] K.J. Thome-Kozmiensky: *Thermische Abfallbehandlung*, EF Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin (1994).
- [121] W. Comfère: *Erfahrungen mit Abfallverbrennung*, in B. Bilitewski, M. Faulstich, A. Urban (Hrsg.): Thermische Restabfallbehandlung, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1996).
- [122] LAGA: Merkblatt über die Entsorgung von Abfällen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle, E. Schmidt, Berlin (1994).
- [123] H. Jerz: *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern, 1:500000*, Bayer. Geologisches Landesamt, München (1981).
- [124] R. Klein, C. Speiser, B. Baumann, R. Niessner: *F158: Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien*, Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umwelt-analytik der Technischen Universität München (2001).
- [125] K.-E. Quentin: Trinkwasser, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [126] D. Uhlmann: Hydrobiologie, Gustav Fisher Verlag, Stuttgart (1975).
- [127] F. Scheffer, P. Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1998).
- [128] S. Dugonest, J. Combrission, H. Casabianca, M.F. Grenier-Loustalot: *Municipal Solid Waste Bottom Ash: Characterization and Kinetic Studies of Organic Matter*, Environ. Sci. Technol. **33** (1999) 1100-1115.
- [129] T. Baumann, M. Schneider: *Dynamik des Wasserhaushalts von Hausmülldeponien*, Entsorgungspraxis **3** (1998) 45-49.
- [130] K. Furuya, Y. Miyajima, T. Chiba, T. Kikuchi: *Elemental Characterization of Particle Size-density Separation Coal Fly Ash by Spectrophotometry, Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, and Scanning Electron Microscopy with energy Dispersive X-ray Analysis*, Environ. Sci. Technol. **21** (1987) 898-903.
- [131] M.S. Germani, P.R. Buseck: *Automated Scanning Electron Microscopy for Atmospheric Particle Analysis*, Anal. Chem. **63** (1991) 2232-2237.

- [132] V.R. Highsmith, R.J. Hardy, D.L. Costa, M.S. Germani: *Physical and Chemical Characterization of Indoor Aerosols Resulting from the Use of Tap Water in Portable Home Humidifiers*, Environ. Sci. Technol. **26** (1992) 673-680.
- [133] P. Fruhstorfer, R. Niessner: *Identification and Classification of Airborne Soot Particles Using an Automated SEM/EDX*, Mikrochimica Acta **113** (1994) 239-250.
- [134] B.R. Hart, M.A. Powell, W.S. Fyee: *Geochemistry and Mineralogy of Fly-ash from the Mae Moh Lignite Deposit, Thailand*, Energy Sources **17** (1995) 23-40.
- [135] P.K. Mukhopadhyay, G. Lajeunesse, A.L. Crandlemire: *Mineralogical Speciation of Elements in an Eastern Canadian Feed Coal and their Combustion Residues from a Canadian Power Plant*, International Journal of Coal Geology **32** (1996) 279-312.
- [136] A. Petzold, J. Ström, S. Ohlsson, F.P. Schröder: *Elemental Composition and Morphology of Ice-crystals Residual Particles in Cirrus Clouds and Contrails*, Atmospheric Research **49** (1998) 21-34.
- [137] G. Pfefferkorn: *Oberflächenuntersuchungen mit dem Raster-Elektronenmikroskop*, Radex-Rundschau **3/4** (1978) 575-590.
- [138] P.F. Schmidt: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Expert Verlag: Vol. 444, Technische Akademie Esslingen, Renningen-Malmsheim (1994).
- [139] R.D. Evans: The Atomic Nucleus, McGraw-Hill, New York (1955).
- [140] J.I. Goldstein: *The Teaching of Scanning Electron Microscopy and Electron Probe Microanalysis*, Scanning Electron Microscopy Part I (1975) 601-608.
- [141] K.F.J. Heinrich, H. Yakowitz: *Absorption of Primary X-Rays in Electron Probe Microanalysis*, Analytical Chemistry **47** (1975) 2408-2237.
- [142] J.I. Goldstein, H. Yakowitz: Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, New York (1975).
- [143] J.I. Goldstein, D.E. Newsbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York (1984).
- [144] D.R. Randell, W. Neagle: *In Surface Analysis Techniques and Application*, in: In Surface Analysis Techniques and Application, Dorset Press, Dorchester (1990) 111-141.
- [145] K. Wetzig: In situ Scanning Electron Microscopy in Materials Research, Akad.-Verl., Berlin (1995).
- [146] O. Brümmer: Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, Friedrich Vieweg & Söhne, Braunschweig/Wiesbaden (1979).
- [147] L. Contardi: *Detection of Nitrogen with a Layered Structure Analyzer in a Wavelength Dispersive X-Ray Microanalyzer*, SEM/1984/II (1984) 577-582.

- [148] J. Cermak: *Contribution to the Theory of X-ray Monochromators with Approximate Focusing of Johann's Type*, J. Phys. E.: Sci. Instr. **3** (1970) 615-620.
- [149] S.J.B. Reed: *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, London, New York, Melbourne (1975).
- [150] K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury, R.L. Myklebust, C.E. Fiori: *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*, NBS Special Publication, Washington (1981).
- [151] R.S. Frankel, D.W. Aitken: *Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy*, Appl. Spectroscopy **24** (1970) 557-566.
- [152] J.C. Russ: *Progress in the Design and Application of Energy Dispersive X-Ray Analyzers for the Scanning Electron Microscope*, Proc. 4th Annual SEM Symposium, Chicago: IITRI (1971).
- [153] S.J.B. Reed: *Pulse-pile-up Rejection in Si(Li) X-Ray Detection Systems*, J. Phys. E.: Sci. Instr. **5** (1972) 997-1000.
- [154] P.J. Statham: *Pile-up Rejection: Limitations and Corrections for Residual Errors in Energydispersive Spectrometers*, X-Ray Spectrom. **6** (1977) 94-103.
- [155] R. Castaing: *Application of Electron Beams to a Method of Local Chemical and Crystallographic Analysis*, Dissertation University of Paris (1951).
- [156] P. Duncumb, S.J.B. Reed: *Backscatter Coefficients in X-Ray Spectrometry*, in K.F.J. Heinrich (Hrsg.): *Quantitative Electron Probe Microanalysis*, National Bureau of Standards, New York (1968).
- [157] J.D. Derian, R. Castaing: *Calculation des Coefficients Optiques des Rayons*, in *Optique des Rayons et Microanalyse*, Hermann Press, Paris (1966).
- [158] R. Jenkins, J.L. De Vries: *Practical X-Ray Spectrometry*, Macmillan & Co, London (1970).
- [159] H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow: *X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York (1960).
- [160] L.S. Birks: *Electron Probe Microanalysis*, Interscience, New York (1963).
- [161] M. Gaber: *Absorption Correction in Electron Probe Microanalysis*, Microbeam Analysis **21** (1992) 215-221.
- [162] I. Philibert: *Electron-Beam Solid Interactions*, Proc. 3rd Int. Symp. X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, Academic Press, New York (1963).
- [163] A.D. Buonaquisti, P.E. Russell: *Scanning Electron Beam - Submicron Analytical Techniques*, Ultramicroscopy **24** (1988) 87-96.
- [164] R. Tertian, R. Claisse: *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*, Heyden & Son, London (1982).
- [165] Röntec: *Röntec Röntgenanalysen-Technik*, Röntec GmbH, Berlin (1997).

- [166] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman: *The Rockforming Minerals*, Longman Scientific & Technical, New York (1992).
- [167] E. Jarosewich, J.A. Nelen, J.A. Norberg: *Reference Samples for Electron - Microprobe Analysis*, Geostandards Newsletter **Vol. 4** (1980) 43-47.
- [168] D.A. Skoog, J.J. Leary: *Instrumentelle Methoden*, Springer Verlag, Berlin (1996).
- [169] C. Vandecasteele, C.B. Block: *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons, Chichester (1994).
- [170] G. Schwedt: *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995).
- [171] A. Newman: *X-Ray Fluorescence Makes it Elementary*, Anal. Chem. **69** (1997) 493A-500A.
- [172] S.M. Pyle, J.M. Nocerino, S.N. Deming, J.A. Palasota, J.M. Palasota, E.L. Miller: *Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, and XRF in Determining Lead and Cadmium in Soil*, Environ. Sci. Technol. **30** (1996) 2318-2321.
- [173] M. Theisen: *Quellidentifizierung und Luftstaubanlytik unter Verwendung von Total-reflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie*, Dissertation Technische Universität München (1999).
- [174] R. Klockenkämper: *Total-reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1997).
- [175] S.J. Goldstein, A.K. Slemmons, H.E. Canavan: *Energy-dispersive X-Ray Fluorescence Methods for Environmental Characterization of Soils*, Environ. Sci. Technol. **30** (1996) 2318-2321.
- [176] E. Nickel: *Grundwissen in Mineralogie*, Ott Verlag Thun, Schweiz (1973).
- [177] M.J. Buerger: *Kristallographie- Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*, Walter de Gruyter, Berlin (1977).
- [178] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*, VEB Verlag Technik, Berlin (1990).
- [179] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (früher American Society of Testing Materials ASTM-Index), *JCPDS Powder Diffraction File (PDF)*, International Center for Diffraction Data, 1601 Parke Lane, Swarthmore PA 19081, USA.
- [180] S. Wittchen: *Quantitative Phasenanalytik im System MgO-SiO₂ bei 1500 °C/1 atm*, Diplomarbeit Ludwig-Maximilians-Universität München (1998).
- [181] G.A. Eiceman, R.E. Clement, H.H. Hill Jr.: *Gas Chromatography*, Anal. Chem. **170R-422R** (1990).
- [182] G.A. Eiceman, H.H. Hill Jr., B. Davani: *Gas Chromatography*, Anal. Chem. **621R-633R** (1994).
- [183] M. Schweigkofler: *Bestimmung flüchtiger Siliziumverbindungen in Biogasen mittels Kanisterprobennahme und GC-MSD/AED-Analytik*, Dissertation Technische Universität München (2000).

- [184] B. Häger: *Untersuchungen zur Probenahme und Bestimmung labiler Stoffsysteme (Aldehyde, Amine und N-Nitrosamine) im Umgebungsaerosol*, Dissertation Universität Dortmund (1995).
- [185] L.S. Ettre: *Open,-Tubular- Columns: Past, Present and Future*, Chromatographia **34** (1992) 513-528.
- [186] P.W.J.M. Boumans, J.J.A.M. Vrakking: *High Resolution Spectroscopy Using an Echelle-Spectrometer with Predisperser*, Spectrochim. Acta B **39** (1984) 1261-1290.
- [187] Z.B. Alfassi: *Determination of Trace Elements*, Springer Verlag, Berlin (1994).
- [188] B. Welz: *Atomabsorptionsspektrometrie*, VCH, Weinheim (1983).
- [189] U.R. Kunze: *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*, Thieme, Stuttgart-New York (1996).
- [190] H. Naumer, W. Heller: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1990).
- [191] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach: *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden. Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1995).
- [192] T.R. Gilson, P.J. Hendra: *Laser Raman Spectroscopy*, Wiley, London (1970).
- [193] S.K. Freeman: *Applications of Laser Raman Spectroscopy*, Wiley, New York (1974).
- [194] P.A. Estep, J.J. Kovach, P. Waldstein, C. Karr Jr.: *Infrared and Raman Spectroscopy Studies of Structural Variations in Minerals from Apollo 11, 12, 14, and 15 Samples*, Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd (1972) 3047-3067.
- [195] F. Guyot, H. Boyer, M. Madon, B. Velde, J.P. Poirier: *Comparison of the Raman Microprobe Spectra of $(Mg,Fe)_2SiO_4$ and Mg_2GeO_4 with Olivine and Spinel Structures*, Phys. Chem. Miner. **13** (1986) 91-95.
- [196] R.C. Burruss, T.G. Ging, R.G. Eppinger, I.M. Samson: *Laser-excited Fluorescence of Rare Earth Elements in Fluorite: Initial Observations with a Laser Raman Microprobe*, Geochimica et Cosmochimica Acta **56** (1992) 2713-2723.
- [197] A. Wang, J. Han, L. Guo, J. Yu, P. Zeng: *Database of Standard Raman Spectra of Minerals and Related Inorganic Crystals*, Appl. Spec. **48** (1994) 959-968.
- [198] A. Wang, B.L. Jolliff, L.A. Haskin: *Raman Spectroscopy as a Method for Mineral Identification on Lunar Robotic Exploration Missions*, Journal of Geophysical Research **100** (1999) 189-199.
- [199] B.F. Wopenka, J.J. Freeman, T. Nikischer: *Raman Spectroscopic Identification of Fibrous Natural Zeolites*, Applied Spectroscopy **52** (1998) 54-69.
- [200] L.A. Haskin, A. Wang, K.M. Rockow, B.L. Jolliff: *Raman Spectroscopy for Mineral Identification and Quantification for in situ Planetary Surface Analysis: A Point Count Method*, Journal of Geophysical Research **102** (1997) 293-306.

- [201] E.J. Israel, R.E. Arvidson, A. Wang: *Laser Raman Spectroscopy of Varnished Basalt and Implications for in situ Measurements of Martian Rocks*, Journal of Geophysical Research **102** (1997) 705-716.
- [202] C.G.B. Kontoyannis, P.G. Koutsoukos: *Raman Spectroscopy: A Tool for the Quantitative Analysis of Mineral Components of Solid Mixtures. The Case of Calcium Oxalate Monohydrate and Hydroxyapatite*, Vibrational Spectroscopy **15** (1997) 53-60.
- [203] H.D. Lutz, H. Haeuseler: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Solids - State of the Art*, Applied Spectroscopy **2** (1998) 59-88.
- [204] J.T. Kloprogge, R.L. Frost: *Raman Microscopy Study of Cafarsite*, Applied Spectroscopy **53** (1999) 874-912.
- [205] N.L.S. Jestel, J.M. Shaver, M.D. Morris: *Hyperspectral Raman Line Imaging of an Aluminosilicate Glass*, Applied Spectroscopy **52** (1998) 64-69.
- [206] W.E. Tröger: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Band 1 + 2, O. Braitsch, Stuttgart (1967).
- [207] G. Müller, M. Raith: Methoden zur Dünnschliffmikroskopie, Clausthaler Tektonische Hefte, Vol. 14. Verlag Sven von Loga, Köln (1993).
- [208] DIN 18121: *Wassergehalt - Bestimmung durch Ofentrocknung*, Beuth, Berlin/Köln (1976).
- [209] M. Wei, M. Wey, J. Hwang, J. Chen: *Stability of Heavy Metals in Bottom Ash and Fly Ash under Various Incinerating Conditions*, Journ. Haz. Mat. **57** (1998) 145-154.
- [210] C. Zevenbergen, R.N.J.S. Comans: *Geomechanical Factors Controlling the Mobility of Major Elements During Weathering of Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) Bottom Ash*, Stud. Environ. Sci. **60** (1994) 179-194.
- [211] W. Vogel: Glaschemie, Springer Verlag, Berlin (1992).
- [212] I. Jovanovic: Langzeitverhalten von Schmelzgranulat aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (1997).
- [213] D.R. Lide: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Salem, USA (1995).
- [214] M. Van Roode, E. Douglas, R.T. Hemmings: *X-Ray Diffraction Measurement of Glass Content in Fly Ashes and Slags*, Cem. Concr. Res. **17** (1987) 183-197.
- [215] R.T. Hemmings, E.E. Berry: *On the Glass Content in Coal Fly Ashes: Recent Advances*, Materials Research Society Symposium Proceedings **210** (1988) 345-352.
- [216] M. Enders: *The CaO Distribution to Mineral Phases in a High Calcium Fly Ash from Eastern Germany*, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 243-251.
- [217] M. Morimoto: *Nomenclature of Pyroxene*, Min. Mag. **52** (1988) 535-550.

- [218] H.G. Bachmann: *The Identification of Slags from Archaeological Sites*, Bericht Archäologisches Institut München, München (1982).
- [219] O. Braitsch: *Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten*, Springer Verlag, Heidelberg-Berlin-Göttingen (1962).
- [220] C.P. Atkins, J.D. Scantlebury, P.J. Nedwell, S.P. Blatch: *Monitoring Chloride Concentrations in Hardened Cement Pastes Using in Selective Electrodes*, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 319-324.
- [221] G. Gmelin: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Deutsche Chemische Gesellschaft, Berlin (1934).
- [222] A.K. Suryavanshi, R.N. Swamy: *Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements*, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 729-741.
- [223] A.K. Suryavanshi, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon: *Mechanism of Friedel's Salt Formation in Cements Rich in Tri-calcium Aluminate*, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 717-727.
- [224] S. Goni, C. Andrade, C.L. Page: *Corrosion Behaviour of Steel in High Alumina Cement Mortar Samples: Effect of Chloride*, Cem. Concr. Res. **21** (1991) 635-646.
- [225] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin (1985).
- [226] M.E. Tucker: *Einführung in die Sedimentpetrologie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1985).
- [227] S. Matthes: *Mineralogie*, Springer Verlag, Heidelberg (1990).
- [228] G. Strübel, S.H. Zimmer: *Lexikon der Mineralogie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1982).
- [229] M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston, Texas (1974).
- [230] E. Riecke, K. Bohnenkamp: *Untersuchung über den Einfluß des Zinks auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen*, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (1978)
- [231] K.A. van Oeteren: *Korrosionsgeschwindigkeit bei unverzinktem und verzinktem Stahl, Schweißen und Schneiden* **9** (1978) 371.
- [232] K. Menzel: *Zur Korrosion von verzinktem Stahl in Kontakt mit Beton*, Dissertation Universität Stuttgart (1992).
- [233] G. Rehm, A. Lämmke: *Untersuchungen über Reaktionen des Zinks unter Einwirkung von Alkalien im Hinblick auf das Verhalten verzinkter Stähle im Beton*, Betonstein-Zeitung **6** (1970) 360-365.

- [234] M.T. Blanco, C. Andrade, A. Macias: *SEM Study of the Corrosion Products of Galvanized Reinforcements Immersed in Solutions in the pH Range 12.6 to 13.6*, Br. Corros. J. **19** (1984) 41-48.
- [235] W. Lieber: *Einbau von Zink in Calciumsilicathydraten*, Zement-Kalk-Gips **4** (1969) 161-164.
- [236] J. Bensted, S. Prakash Varma: *Studies of Ettringite and its Derivates*, World Cement Technology **2** (1971) 73-76.
- [237] D. Heinz, U. Ludwig: *Mechanism of Subsequent Ettringite Formation in Mortars and Concretes after Heat Treatment*, 8th Congresso International de Quimica do Climenta, Rio de Janeiro (1986).
- [238] F. Irrasar, O. Batic: *Effects of Low Calcite Calcium Fly Ash on Sulfate Reistance of OPC Cement*, Cem. Concr. Res. **19** (1989).
- [239] H.F.W. Taylor: Cement Chemistry, Academic Press, London (1992).
- [240] L. Sigg, W. Stumm: Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer, Teubner-Verlag, Stuttgart (1994).
- [241] S. Kormarneni, E. Breval, D.M. Roy, R. Roy: *Reactions of Some Calcium Silicates with Metal Cations*, Cem. Concr. Res. **18** (1988) 204-220.
- [242] B. Johnke, C. Vater: *Hausmüllverbrennung - ein umweltverträglicher Behandlungsschritt auf einem umweltentlastenden Entsorgungsweg*, Müll und Abfall **2** (1989) 49-57.
- [243] S.E. Fendorf, G.M. Lamble, M.G. Stapleton, M.J. Kelley, D.L. Sparks: *Mechanisms of Chromium (III) Sorption on Silica. 1. Cr(III) Surface Structure Derived by Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Environ. Sci. Technol. **28** (1994) 284-289.
- [244] P.M. Dove: *Kinetic and Thermodynamic Controls on Silica Reactivity in Weathering Environments*, Reviews in Mineralogy **31** (1995) 235-282.
- [245] I. Jovanovic, H. Pentinghaus: *Untersuchungen zum Langzeitverhalten von Schmelzgranulat aus dem Schwel-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen*, Eur. J. Mineral. (1996) 126.
- [246] R.R. Marshall: *Devitrification of Natural Glass*, Soc. Amer. Bull. **72** (1961) 1493-1520.
- [247] H. Staudigel, S. Harts: *Alteration of Basaltic Glass: Mechanisms and Significance for the Oceanic Crust-seawater Budget*, Geochim. Cosmochim. Acta **45** (1983) 2123-2135.
- [248] A. Abdelouas, J.-L. Crovisier, W. Lutze, R. Müller, W. Bernotat: *Structure and Chemical Properties of Surface Layers Developed on R7T7 Simulated Nuclear Waste Glass Altered in Brine at 290 °C*, Eur. J. Mineral. **7** (1995) 1101-1113.

- [249] L.L. Hench: *Glass Surface*, Journal de Physique **12** (1982) C9-625-636.
- [250] R.K. Iler: *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, New York (1979).
- [251] H. Dunken, R.H. Doremus: *Ein Modell zur Auflösung von Silikatgläsern*, Materials Research Society Bulletin **22** (1987) 863-878.
- [252] H. Dunken, R.H. Doremus: *Short Time Reactions of a Na₂O-CaO-SiO₂ Glass with Water and Salt Solutions*, Journal of Non-Crystalline Solids **92** (1987) 61-72.
- [253] N. Menzler: *Untersuchung der Langzeitbeständigkeit und der Korrosion von verglasten Rückständen und der Korrosion von verglasten Rückständen aus Müllverbrennungsanlagen, Granulaten aus der Hochtemperatur-Müllbehandlung und Modellgläser*, Dissertation Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1997).
- [254] I. Jovanovic: *Korrosion von Reststoffen aus der Hochtemperaturmüllverbrennung in aquatischen Systemen bei 30°C*, Eur. J. Mineral. **9** (1997).
- [255] G. Larson, K.H. Plum, H. Förster: *Zeolithes and other Hydrothermal Alteration Products of Synthetic Glasses*, Eur. J. Mineral. **3** (1991) 933-941.
- [256] F. Bernhard, U. Barth-Wirsching: *Einflußfaktoren auf die experimentelle Zeolithbildung aus phonothischem Glas*, Terra Nostra, Geo-Berlin`98, Posterpräsentation, Berlin (1998).
- [257] C. Dubois, F. Villa, A. Chambaudet, E. Vernaz: *Reaction of Water with Glass: Influence of a Transformed Surface Layer*, Journal of Non-Crystalline Solids **171** (1994) 290-298.
- [258] S.B. Xing, A.C. Buechele, I.L. Pegg: *Effect of Surface Layers on the Dissolution of Nuclear Waste Glasses*, Materials Research Society Symposium Proceedings **333** (1994) 541-548.
- [259] O. Henning: *Technologie der Bindebaustoffe*, Eigenschaften, Rohstoffe, Anwendung, Verein für Bauwesen, Band 1, Berlin (1989).
- [260] S. Wang: *Römische Kalkmörtel aus der Colonia Ulpia Traiana bei Xanten*, Dissertation Universität Karlsruhe (1995).
- [261] S. Zürn, T. Fehr: *Kinetische Studien spezieller, hydrothermal gehärteter Baustoffe*, Beih. Europ. J. Mineral. **8** (1996) 328.
- [262] S. Zürn: *Einfluß der Sandminerale auf die Bildung von Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen), das Gefüge und die mechanische Eigenschaften von Porenbetonprodukten*, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München (1997).
- [263] L. Shiqun, D.M. Roy: *Investigation of Relations between Porosity, Pore Structure, and Cl- Diffusion of Fly Ash and Blended Cement Pastes*, Cem. Concr. Res. **16** (1986) 749-759.
- [264] S.L. Sarkar, P.C. Aitcin: *Dissolution Rate of Silica Fume in Very High Strength Concrete*, Cem. Concr. Res. **17** (1987) 591-601.

- [265] G.L. Valenti, R. Cioffi: *Influence of Chemical and Physical Properties of Italian Fly Ashes on Reactivity towards Lime, Phosphogypsum and Water*, Cem. Concr. Res. **18** (1988) 91-102.
- [266] M.P. Luxan, M.I. Sanchez de Rojas, M. Frias: *Investigation on the Fly Ash-calcium Hydroxide*, Cem. Concr. Res. **19** (1989) 69-80.
- [267] N.P. Stukalova, E.P. Andreeva: *Effect of CaCl₂ on Chemical Interaction of Aqueous Suspension of Tricalcium Aluminate*, Kolloid Zh. **30** (1968) 761-766.
- [268] A.A. Amin, A.H. Ali: *Durability of some Portland Cement Pastes in Various Chloride Solutions*, ZKG International **50** (1997) 172-177.
- [269] S. Komarneni, E. Breval, D.M. Roy, R. Roy: *Reactions of some Calcium Silicates with Metal Cations*, Cem. Concr. Res. **18** (1988) 204-220.
- [270] F.P. Glasser: *Chemistry of Cement-solidified Waste Forms*, in R.D. Spence (Hrsg.): Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms, Lewis Publisher, Boca Raton (1993) 1-39.
- [271] M. Murat, F. Sorrentino: *Effect of Large Additions of Cd, Pb, Cr, Zn to Cement Raw Meal on the Composition and the Properties of the Clinker and the Cement*, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 377-385.
- [272] I.G. Richardson, G.W. Groves: *The Incorporation of Minor and Trace Elements into Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in Hardened Cement Paste*, Cem. Concr. Res. **23** (1993) 131-138.
- [273] M. Kersten, U. Förstner: *Speciation of Trace Metals in Sediments and Combustion Waste*, in A.M. Ure, C.M. Davidson (Hrsg.): Chemical Speciation in the Environment, Chapman & Hall, London (1995) 234-275.
- [274] D.L. Cocke, M.Y.A. Mollah: *The Chemistry and Leaching Mechanisms of Hazardous Substances in Cementitious Solidifications/Stabilization Systems*, in R.D. Spence (Hrsg.): Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms, Lewis Publisher, Boca Raton (1993) 187-242.
- [275] M.Y.A. Mollah, Y.N. Tsai, T.R. Hess, D.L. Cocke: *An FTIR, SEM and EDS Investigation of Solidification/Stabilization of Chromium Using Portland Cement Type V and Type IP*, J. Haz. Mat. **30** (1992) 273-283.
- [276] O.E. Omotoso, D.G. Ivey, R. Mikula: *Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Chromium(III) Doped Tricalcium Silicate Phases*, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 1369-1379.
- [277] K. Hamroll, H. Pöllmann: *Bildung von Speichermineralen aus Mansfelder Rohhüttenschlacken und Untersuchungen zum Laugungsverhalten dieser Minerale*, Eur. J. Mineral. **9** (1997) 141-.
- [278] H. Uchikawa, K. Tsukiyama, Y. Mihara: *Über die Bindung schädlicher Elemente durch einen hochwertigen Spezialzement*, Zement-Kalk-Gips **4** (1978) 195-203.

- [279] H. Pöllmann, S. Auer, H.J. Kuzel, R. Wenda: *Solid Solutions of Ettringites*, Cem. Concr. Res. **23** (1993) 422-430.
- [280] H.U. Bambauer, G. Gebhard, T. Holzapfel, C. Krause, G. Willner: *Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohleaschen und REA-Produkten, Teil I und II*, Fortschr. Min. **66** (1988) 253-279 u. 282-290.
- [281] C.S. Poon, C.J. Peters, P. Perra: *Mechanisms of Metal Stabilization by Cement Based Fixation Processes*, Science of Total Environment **41** (1985) 55-71.
- [282] H. Gundlach: *Dampfgehärtete Baustoffe*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin (1973).
- [283] G. Assarsson: *Hydrothermale Reaktionen zwischen Calciumhydroxid und kieselsäurehaltigen Stoffen bei 120 - 220°C*, Zement-Kalk-Gips **12** (1961) 262.
- [284] D.R. Moorehead, B.R. McCartney: *The Mechanisms of the Quarz-Lime Solution Reaction at Temperatures up to 500°C*, Int. Symp. Autocl. Calcium Silicate Building Materials, London (1965).
- [285] O.S.B. Al-Amoudi: *Carbonation and Corrosion of Rebars in Salt Contaminated OPC/PFA Concretes*, Cem. Concr. Res. **21** (1991) 38-50.
- [286] E. Revertegat, C. Richet, P. Gegout: *Effect of pH on the Durability of Cement Pastes*, Cem. Concr. Res. **22** (1992) 259-272.
- [287] E.J. Reardon: *An Ion Interaction Model for the Determination of Chemical Equilibria in Cement/Water Systems*, Cem. Concr. Res. **20** (1990) 175-192.
- [288] D. Bonen, S.L. Sarkar: *The Effects of Simulated Environmental Attack on Immobilisation of Heavy Metals Doped in Cement-Based Materials*, Journ. Haz. Mat. **40** (1995) 321-335.
- [289] F. Rassinieux, J.C. Petit, A. Meunier: *Ancient Analogues of Modern Cement: Calcium Hydrosilicates in Mortars and Concretes from Gallo-Roman Thermal Baths of Western France*, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1026-1032.
- [290] K. Fichtel, W. Beck, J. Giglberger: *Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen, Rückstandsdeponie Großmehring*, Heft 55, R. Oldenburg Verlag, München (1983).
- [291] K. Fichtel, W. Beck: *Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen, Teil 2*, Müll und Abfall **11** (1984) 331-339.
- [292] P. Mostbauer: *Überblick über die Möglichkeiten der Immobilisierung*, in Universität für Bodenkultur (Hrsg.): *Immobilisierung schadstoffhaltiger Abfälle*, Wien (1995) 4-12.
- [293] R. Koralewska: *Näßchemische Behandlung von Rostschlacken aus der Hausmüllverbrennung*, Dissertation Technische Universität München (1999).

- [294] U. Förstner: *Demobilisierung von Schwermetallen in Schlämmen und festen Abfallstoffen*, in G. Hösel, W. Schenkel, B. Bilitewski, H. Schnurer (Hrsg.): Müllhandbuch, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1987).
- [295] T.R. Rüde, S. Wohnlich: *Elementmobilisierung und -immobilisierung in kritischen Reaktionszonen der Abraumberge des Testfeldes Cospuden*. in Deutsche Forschungsgesellschaft (Hrsg.): 4. Kolloquium des Schwerpunktprogramms, Freiberg-Sachsen (1998).
- [296] F.W. Locher: *Probleme der Abstoffverwertung in der Baustoffindustrie*, Fortschr. Miner. **66** (1988) 147-159.
- [297] H. Pöllmann, H.-J. Kuzel, R. Wenda: *Compounds with Ettringite Structure*, N. Jb. Miner. Abh. **160** (1989) 133-158.
- [298] H. Pöllmann, J. Neubauer, G. Vetter: *Immobilisierung von Schadstoffen aus mineralischen Prozeßrückständen durch gezielte Speichermineralbildung*, Wasser & Boden **48** (1996) 28-42.
- [299] O.S. Todd, J.P. Mckinley: *Abiotic Controls on H₂ Production from Basalt, Water Reactions and Implications for Aquifer Biogeochemistry*, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 826-831.
- [300] D.S. O'Hanley: *Serpentinites Records of Tectonic and Petrological History*, Oxford University Press, New York (1996).
- [301] J.A. Apps, P.C. van de Kamp: *The Future of Energy Gases*, U.S. Geological Survey Professional Paper 1570, Reston, VA (1993).
- [302] D. Savage, K. Bateman, P. Hill, C. Hughes, A. Milodowski, J. Pearce: *Rate and Mechanism of the Reaction of Silicates with Cement Pore Fluids*, Applied Clay Science **7** (1992) 33-45.
- [303] O. Gohlke: *Schlackewäsche im Stößelentschlacker als integriertes Verfahren zur Optimierung der Schlackequalität*, VDI Seminar BW 43-76-03 Schlackeaufbereitung, -verwertung und -entsorgung, Bamberg (1995).

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Wassergehalte und Chloridgehalte im Tiefenprofil der Deponie Riet (Schweiz), zentraler Deponiebereich (linke Seite), randlicher Deponiebereich (rechte Seite) [52].	7
Abb. 2: Schematische Darstellung einer Müllverbrennungsanlage mit Rostfeuerung nach [48].	18
Abb. 3: Luftbild der Deponie Großmehring (10.08.1998) mit den einzelnen Bauabschnitten und der Lage der beiden Profile.	20
Abb. 4: Aufgezeichnete Temperaturentwicklung der einzelnen Schlackehorizonte A– I von Profil 1 [124].	22
Abb. 5: Vertikale Temperaturverteilung der einzelnen Schlackehorizonte von Meßprofil 1 in Abhängigkeit der Ablagerungsdauer auf der Deponie Großmehring [124].	24
Abb. 6: Entwicklung der beiden Horizonte in der mineralischen Basisabdichtung der Deponie im Verhältnis zueinander [124].	24
Abb. 7: Aufgezeichnete Temperaturentwicklung der einzelnen Schlackehorizonte A– I von Profil 2 [124].	26
Abb. 8: TOC-Werte an je zwei Bohrkernen beider Meßkampagnen (MK 1 + 2) sowie von sieben Proben frischer Schlacke (2 Wochen alt) [124].	27
Abb. 9: Logarithmische Darstellung der aeroben und anaeroben Keime der in den Bohrkernproben gefundenen koloniebildenden Einheiten (KbE) [124].	29
Abb. 10: Darstellung der monatlichen Sickerwassermengen sowie der dazugehörigen Niederschlagsmengen auf BA IV [124].	31
Abb. 11: Gegenüberstellung der Niederschlags- und Abflußmengen auf und von BA IV/2 von Oktober 1999 bis April 2000 [124].	31
Abb. 12: Logarithmische Darstellung der über das Regenwasser eingebrachten Ionenkonzentrationen sowie pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential des Niederschlagswassers.....	33
Abb. 13: Menge der über den Niederschlag jährlich eingebrachten Ionenkonzentrationen für den gesamten Bauabschnitt IV (BA IV).	33
Abb. 14: Darstellung der errechneten Wärmeströme der einzelnen Schlackehorizonte. Positive Werte stellen eine Wärmeabgabe, negative Werte eine Wärmeaufnahme der Schlackehorizonte dar [124].	37
Abb. 15: Errechnete Leistung sowie Temperaturverläufe in den einzelnen Schlackehorizonten von Profil 1 [124].	39
Abb. 16: Errechnete Leistung sowie Temperaturverläufe in den einzelnen Schlackehorizonten von Profil 2 [124].	40
Abb. 17: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	44
Abb. 18: Darstellung verschiedener Signale, ausgelöst infolge von Wechselwirkungen der PE mit der Probe [137].	45
Abb. 19: Austrittstiefe und Austrittsbereich der Rückstreu (RE)- und Sekundärelektronen (SE); PE Primärelektronen [138].	49
Abb. 20: Bragg'sche Bedingungen für die Beugung an den Netzebenen hkl [177].	52
Abb. 21: Korrosionssaum um Al-Fragment, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	77

Abb. 22: Korngrößenverteilung der MVA-Schlacken Ingolstadt bei Ablagerung auf der Deponie.	85
Abb. 23: Stoffgehalte in frischen Schlacken der MVA Ingolstadt.	86
Abb. 24: Hauptkomponenten der frischen Schlacke der MVA Ingolstadt; fraktioniert.	87
Abb. 25: Spuren- und Nebenelemente der frischen Schlacke der MVA Ingolstadt; fraktioniert.	88
Abb. 26: Glasige Matrix mit Entgasungsbläschen; I: Glasige Matrix mit kreisrunden Entgasungsbläschen (<100 µm); II: Mafisch erscheinende metallische Schmelzen; III: Zementfragmente (Durchläufermaterial); IV: Quarzrelikt. Schlacken der MVA Ingolstadt; Dünnschliff.	89
Abb. 27: Schlieriges Glasgefüge in feinkörniger Matrix; I: Glasige Matrix mit Entgasungsbläschen; II: Angeschmolzenes Metallfragment; III: Fließtextur; IV: Glasiges Schmelzprodukt mit Melilithen als Neukristallite. Schlacken der MVA Ingolstadt, Dünnschliff.	90
Abb. 28: Mikroinhomogenitäten in Schlackegläser; I: Dunkelgraue Schlieren in glasiger Silikatschmelze; II: Magnetitkristalle (weiß); REM/BSE.....	91
Abb. 29: Darstellung der Glaszusammensetzungen der MVA-Schlacken Ingolstadt im Vergleich zu anderen Schlackegläser aus der Literatur [212] und zu Industriegläsern [213] im ternären System CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	92
Abb. 30: Entmischungen von Schmelzphasen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	92
Abb. 31: Gesteins- und Mineralfragment in aschig-glasiger Matrix einer Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	93
Abb. 32: Schmelzentmischungen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	94
Abb. 33: Angeschmolzenes Legierungsfragment (Cu-Fe-Ti-Cr) in entmischter Cu-Fe-Ti-Cr-Schmelze, im linken Bereich angrenzend Silikatschmelze mit Cu-Fe-Ti-Cr-Dendriten, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	95
Abb. 34: Angeschmolzenes Cu-Fragment in glasiger Matrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	95
Abb. 35: Angeschmolzenes Fe-Fragment mit Magnetitsaum Fe ₃ O ₄ (weiße Kristalle) und einzelnen größeren Melilithkristallen (dunkelgrau) in aschiger Matrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	96
Abb. 37: Oben: Prismatische Pyroxenkristalle (hellgrau) in glasiger Matrix, dazwischen große dicktafelige Melilithkristalle (dunkelgrau); REM/BSE. Unten links: Verschiedene Schnittlagen von Pyroxenen in glasiger Matrix; REM/BSE. Unten rechts: Skelettäre Pyroxenkristalle, Schlacken der MVA Ingolstadt, REM/SE.....	99
Abb. 38: Darstellung der Pyroxenzusammensetzungen der MVA-Schlacken Ingolstadt im ternären System CaO-MgO-FeO (En = Enstatit, Fs = Ferrosilit, Wo = Wollastonit).....	99
Abb. 39: Magnetit (weiß) und Monticellit (mittelgrau) in dunkelgrau erscheinender Glasmatrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	100
Abb. 40: Magnetitdendriten (hellgrau) in feinkörniger Monticellitmatrix (mittelgrau), Zwickel gefüllt mit glasiger Matrix (schwarz), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	101
Abb. 41: Reaktion eines flächig ausgebildeten Magnetitaggregates mit der Schmelze.....	101
Abb. 42: Flächig ausgebildete Spinellkristalle (weiß bis hellgrau) eingebettet in glasiger Matrix (schwarz) mit dendritischen Monticellitkristallen (mittelgrau) und flächig ausgebildeten Pyroxenkristallen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	102

Abb. 43: Zonierte Kirschsteinit-Fayalit-Mischkristalle in glasiger Matrix (heller Kern: Rem3_10, dunkle Zonen: Rem3_9, Anhang 5a), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	104
Abb. 44: Aggregate aus kubischen Spinellkristalle in einem Blasenhohlraum, Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/SE.	106
Abb. 45: Spinelle in glasiger Matrix, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	106
Abb. 46: Verteilung der berechneten Koeffizienten der untersuchten Spinelle in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX (siehe Anhang 7c).	108
Abb. 47: Dreistoffsystem Zn-Fe ²⁺ -Mg der berechneten stöchiometrischen Koeffizienten a - c der untersuchten Spinelle in Schlacken der MVA Ingolstadt, Daten auf 100 % normiert; REM/EDX Anhang 5c).	109
Abb. 49: Zonierter Spinellkristall, hellgrau: Fe ²⁺ Al _{0,12} Fe _{1,8} ³⁺ O ₄ (Rem3_21, Anhang 7a), dunkelgrau: Fe ²⁺ Al _{0,22} Ti _{0,14} Cr _{0,06} Fe _{1,59} ³⁺ O ₄ (Rem3_22, Anhang 7a); Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	110
Abb. 50: Sulfide, weiß: Pentlandit ((Fe,Ni) ₉ S ₈), mittelgrau: Chalcopyrit (CuFeS ₂); Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	111
Abb. 51: Schematisiertes Schlackengefüge der MVA-Schlacken Ingolstadt.....	114
Abb. 52: Wassergehalte der vier beprobten Bohrungen vom Bohrkampagne 1 im Bereich von Profil 1 (angegeben in Gew.-%).	115
Abb. 53: C-Gehalte in frischer Schlacke (0,25 Gew.-%) und in den Bohrprofilen B2, B3, B4 und B5 in Abhängigkeit von der Tiefe; MVA Ingolstadt.....	116
Abb. 54: Hauptkomponenten der Bohrproben B2, B3, B4 und B5; 2 Jahre alte Schlacke der MVA Ingolstadt; RFA.	117
Abb. 55: Spuren- und Nebenelemente der Bohrprofile B2, B3, B4, B5 sowie frischer Schlacken; RFA, Schlacken der MVA Ingolstadt.	118
Abb. 56: Hauptkomponenten in verschiedenen Siebfraktionen des Bohrprofils B5, Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.	119
Abb. 57: Hauptkomponenten in verschiedenen Siebfraktionen des Bohrprofils B5, Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.	120
Abb. 58: Spuren- und Nebenelemente der Siebfraktionen des Bohrprofils B5; Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.	121
Abb. 59: C-Gehalte in verschiedenen Siebfraktionen des Bohrprofils B5 in Abhängigkeit der Bohrtiefe; Schlacken der MVA Ingolstadt.	122
Abb. 60: Links: CuCl ₂ -Kristalle in Blasenhohlraum. Rechts: NaCl-Kristalle auf Schlackenoberfläche. Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/SE.	123
Abb. 61: Schematische Zeichnung von Korrosionsstrukturen (Blasen, röhren- und trichterartige Ausblühungen) bei der Verwitterung von Eisen.....	124
Abb. 62: Blasenförmige Korrosionserscheinung mit schichtartigen Aufbau auf Fe-Fragment. Links: Innenseite, bedeckt mit Fe-Hydroxiden. Rechts: Außenseite, bedeckt mit Fe-Salzen und Fe-führenden Ca-(Silikat)hydratphasen. Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	125
Abb. 63: Korrodierter Eisendraht; Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.	126
Abb. 64: Rosetten aus Fe-Hydroxiden; Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.	126

Abb. 65: Verschiedene Phasen bei Eisenkorrosion: Fe-Salze, Fe-Hydroxide und Fe-führende Ca-(Silikat)hydrate, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	127
Abb. 66: Eisenkorrosion, ferritische Varietät des Friedel'schen Salzes $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	128
Abb. 67: Potential/pH-Diagramm des Zinks nach POURBAIX [229].....	130
Abb. 68: Entgasungstrichter auf der Oberfläche einer Fe-Zn-Legierung; Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	130
Abb. 69: Oberfläche einer bei Raumtemperatur gealterten Al-Fe-Legierung, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	131
Abb. 70: Links: Amorphe Phase eines korrodierten Aluminiumfragmentes. Rechts: Aufbau einer Korrosionsschicht um ein Aluminiumfragment: (1) amorphe Phase (2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Kristalle, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	132
Abb. 71: Al-Hydroxidkristalle ($\text{Al}(\text{OH})_3$) auf der Oberfläche eines korrodierten Al-Fragmentes, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	133
Abb. 72: Korrodiertes Aluminiumfragment: Cu° (weiß), CuO (weißgrau), Al° (hellgrau), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (dunkelgrau), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	133
Abb. 73: Korrodiertes Aluminiumfragment, eingebettet in glasiger Matrix mit Mineralfragmenten: Al° (hellgrau, mitte), Ettringit $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (weiß, Saum), Schlackematrix (dunkelgrau), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.	134
Abb. 74: Korrodiertes Aluminiumfragment: Elementares Aluminium Al° (hellgrau), Friedel'sches Salz (mittelgrau), Al-Hydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ (grau), Schlacken der MVA Ingolstadt, REM/BSE.	135
Abb. 75: Korrodiertes Aluminiumfragment: Elementares Aluminium Al° (hellgrau), Friedel'sches Salz (mittelgrau), Al-Hydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ (grau), Schlacken der MVA Ingolstadt, REM/BSE.	135
Abb. 76: Kupferkorrosion. Links: Gelartiger Überzug aus Cu, Cl, Al, Fe, Ca. Rechts: Gelkugeln aus Cu-Sulfat, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	137
Abb. 77: Cu-haltige Salzphasen, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	138
Abb. 78: Bei Raumtemperatur korrodiertes Kupferblech. Hellgraue Dendriten: Cu-Sulfat, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.	139
Abb. 79: Zn-Chloride. Links: Cu-Zn-Chloride. Rechts: Zn-Chloride. Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.	139
Abb. 80: Cu-Chloride und -Sulfate, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	140
Abb. 81: Tafelige Kristalle aus Cu-Cl-S-Ca-Verbindung, Schlacken der MVA-Ingolstadt; REM/SE.	140
Abb. 82: Angelöste Cu- und Cu-Zn-Salze auf korrodiertes Metalloberfläche, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	141
Abb. 83: Schematische Darstellung der Mechanismen zur Schwermetallfreisetzung in MVA-Schlacken.	142
Abb. 84: Korrosionsstrukturen einer glasigen Schlackenoberfläche, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.	143
Abb. 85: Nadelige Kristalle auf korrodiertes glasiger Schlackenoberfläche, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	144
Abb. 86: Glaskorrosionsmechanismen in Schlacken der MVA Ingolstadt.	145
Abb. 87: Korrosionsvorgänge an Schlackegläsern.	146

Abb. 88: Die Morphologien der Ca-(Silikat)hydratphasen ist sehr vielfältig. Neben nadeligen (P34-17), tafeligen (P34-14), leistenförmigen (P34-15) Kristallen, können sie einen Habitus ähnlich gewellter Folien (P41-10) haben. Die Kristalle sind oft in Rosetten (P34-11) oder in einer Kartenhaustextur (P34-14) angeordnet. Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.	149
Abb. 89: Phasenvergesellschaftung aus kubischen Kalkkristallen CaO und hexagonalen Portlanditkristallen Ca(OH) ₂ neben nadeligen Ca-(Silikat)hydratphasen (Probe P60, Anhang 12) in einem Blasenhohlraum einer Schlacke der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	151
Abb. 90: Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen aus Portlandit Ca(OH) ₂ , Bildungsmechanismus siehe Text, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	152
Abb. 91: Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen um einen Metallschmelztropfen in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE; (Anhang 12, Probe P41_9).....	153
Abb. 92: Korrodiertes Metallfragment mit Ca-Hydrat-Kruste, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	154
Abb. 93: Ca-(Silikat)hydratphasen in Aschematrix, 2 Jahre alte Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/BSE.....	155
Abb. 94: Schematische Darstellung der verschiedenen Bildungsmechanismen von Ca-(Silikat)hydratphasen.....	156
Abb. 95: Carbonatisierung von Ca-(Silikat)hydratphasen in Schlacken (1 Jahr alt) der MVA Ingolstadt; REM/SE.	159
Abb. 96: Calcit CaCO ₃ in 2 Jahre alten Schlacken (Bohrprofil), Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	160
Abb. 97: Bildung von Ca-(Silikat)hydratphasen um Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/SE.....	161
Abb. 98: Ummantelungen von Schlackeproben der MVA Ingolstadt; REM/SE (oben links) + SE (oben rechts, unten).....	162
Abb. 99: Tiefenaufgelöste Darstellung der während der beiden Gasmessungen (November 1999 und Mai 2000) bestimmten Konzentrationen von Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff (nur November 1999) im Deponiegas der Schlackedeponie Großmehring.....	167
Abb. 100: Elutionsversuche zur Freisetzung von Ca, S, Cl, K, Fe, Cu, Zn und Pb mit frischen, gequenchten Schlacken (S-Qu) und 2 Jahre alten Schlacken (Bohrprofil2 B2, B4 und B5) nach DIN 38414-S4.	169
Abb. 101: Elutionsversuche zur Kinetik an frischen Schlacken der MVA Ingolstadt.	171
Abb. 102: Kinetikversuche zur Freisetzung von Ca, S und K aus 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken der MVA Ingolstadt.	172
Abb. 103: Kinetikversuche zur Freisetzung von Fe, Zn, Cu und Pb aus 2, 3 und 5 Wochen alten Schlacken der MVA Ingolstadt.....	173
Abb. 104: Kinetikversuche zur Freisetzung von Ca, S, K und Al in 2 Jahre alten Schlacken der MVA Ingolstadt (Bohrung).	174
Abb. 105: Kinetikversuche zur Freisetzung von Fe, Cu, Zn und Pb in 2 Jahre alten Schlacken der MVA Ingolstadt (Bohrung).	175
Abb. 106: Verschiedene Lösungsmodelle der Kinetikversuche, Schlacken der MVA Ingolstadt.....	176
Abb. 107: Freisetzung von Ca, S, K, Fe, Zn, Cu und Pb in 2- 5 Wochen alten Schlacken der MVA Ingolstadt.	178

Abb. 108: Kinetikversuche zur Freisetzung von Ca, S, K, Fe, Zn, Pb und Cu aus 2 Jahre alten Schlacken (Bohrschlacken) der MVA Ingolstadt.	179
Abb. 109: Vergleich der Messungen der Kern -, Saum -, und (Gesamt)kornmächtigkeiten von 41 korrodierten Eisenfragmenten (Anhang 16).....	185
Abb. 110: Berechnete prozentuale Verteilung der Volumenanteile Kern-Saum zu Gesamtkorn von 41 korrodierten Eisenfragmenten (Anhang 16).....	186
Abb. 111: Vergleich der Messungen der Kern -, Saum -, und (Gesamt)kornmächtigkeiten von 41 korrodierten Aluminiumfragmenten (Anhang 17).	186
Abb. 112: Berechnete prozentuale Verteilung der Volumenanteile Kern-Saum zu Gesamtkorn von 41 korrodierten Al-Fragmenten (Anhang 16).....	187
Abb. 113: Bilanzierung der exothermen Prozesse, bezogen auf 2 Jahre Deponierung und 1 m ³ Schlacke.....	191

Anhang

Anhang 1: Haupt- und Nebenbestandteile in frischen Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Korngröße	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
> 20 mm	40,00	12,74	19,26	2,28	14,96	2,30	0,96	1,02
4-20 mm	46,07	13,26	16,07	2,12	12,95	4,09	1,03	0,86
1-4 mm	42,42	9,92	16,18	2,72	18,82	2,54	1,00	1,30
0,2-1 mm	44,09	9,77	12,36	2,75	22,12	1,64	0,77	1,62
< 0,2 mm	28,32	8,16	7,74	3,56	37,37	1,10	0,43	2,03
Schlacke_{gesamt}								
nach Naßentschlacker	42,33	11,38	14,79	2,53	18,67	2,88	0,91	1,22
Schlacke_{gesamt}								
vor Naßentschlacker	44,66	10,89	11,65	3,32	20,72	1,93	0,77	1,96

Anhang 2: Spurenelemente in frischen Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

	Zn	Ba	S	Cl	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr
Korngröße	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
> 20 mm	2202	3850	2099	617	466	583	1152	78	908
4-20 mm	1608	3711	2613	503	283	623	1352	148	454
1-4 mm	4674	3802	6503	1472	577	1534	1236	114	776
0,2-1 mm	3849	3875	11898	2588	381	1216	1225	176	641
< 0,2 mm	4732	5400	58322	3800	407	1357	1931	149	821
Schlacke_{gesamt}									
nach Naßentschlacker	3016	3970	11461	1425	391	988	1360	139	634
Schlacke_{gesamt}									
vor Naßentschlacker	4835	6356	n. b.	n. b.	5336	516	1456	362	871

Anhang 3: Chemische Zusammensetzungen von glasigen Matrices in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

Probe	SiO ₂ Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	CaO Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	MgO Gew.-%	FeO Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	MnO Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	Cu Gew.-%	Cr Gew.-%	Zn Gew.-%	Cl Gew.-%
1D1	55,05	19,94	6,37	6,69	3,96	2,89	4,22	0,74	0,09	0	0	0	0	0,04
1D2	45,29	16,55	7,44	14,41	4,02	3,21	8,19	0,89	0	0	0	0	0	0
1D4	47,10	15,94	7,51	14,39	3,57	3,48	7,38	0,63	0	0	0	0	0	0
1D5	50,89	7,53	0,84	27,00	2,21	2,44	6,62	1,86	0	0	0	0	0	0,60
1D6	55,82	8,68	2,52	20,08	2,28	2,19	6,15	1,83	0	0	0	0	0	0,45
1D7	39,08	2,48	0,38	20,13	0,92	0,89	32,53	1,31	0,36	1,92	0	0	0	0,47
1D8	40,37	3,99	0,97	19,04	3,01	0,62	26,00	1,00	0,23	4,32	0	0	0	0
1D9	38,40	5,17	0,96	15,75	2,69	0,44	29,94	1,76	0,35	3,92	0	0	0	0
1D10	36,58	2,30	0,34	25,28	1,41	6,04	25,79	0,57	0,19	1,49	0	0	0	0
CI3_7	44,08	6,44	2,33	15,53	10,58	2,33	4,09	1,27	0	0	0	0	0	0
CI3_31	28,57	6,67	2,15	23,87	1,88	2,15	32,06	3,18	0	0	0	0	0	0
CI3_33	30,70	7,03	2,95	23,35	0	2,95	31,45	2,87	0	0	0	0	0	0
CI3_34	31,92	7,13	2,86	24,08	0	2,86	30,92	2,52	0	0	0	0	0	0
CI4_40	3,98	5,90	2,00	16,78	8,80	2,00	7,90	1,90	0	0	0	0,45	0	0
CI5_38	42,98	4,80	3,90	20,56	0	3,90	33,80	0	0	0	0,23	0	1,40	0
CI7_20	35,89	6,34	3,87	13,56	0	3,87	9,10	3,70	0	0	0	2,30	0	0
CI7_8	42,89	5,90	1,00	16,09	14,70	1,00	3,78	0,90	0	0	0	0	2,00	0
CI10_8	27,89	10,78	3,00	14,56	2,90	3,00	3,00	0	0	0	0	4,50	0	0
CI13	25,98	5,90	0	17,00	7,90	0	5,80	0	0	0	0	0	0	0

Anhang 4: Chemische Zusammensetzung von Pyroxenen in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

Probe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CuO	SO ₃	ZnO
	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Rem1_26	46,03	19,41	13,65	3,3	10,32	3,3	3,4	1,69	0	0	0	0	0	0
Rem1_8	42,21	23,5	11,24	5,01	16,22	0	0	1,83	0	0	0	0	0	0
Rem1_23	38,88	19,96	11,05	1,93	19,58	0,74	1,14	3,81	0,47	0	0	0	0	0
1D17	45,65	14,76	3,6	1,19	27,86	2,8	0,9	0,72	0,3	0	0	0	0	0
1D31	51,97	42,24	0	2,66	2,61	0,96	0	0,24	0,27	0	0	0	0	0
1D29	47,06	23,05	4,83	7	16,71	0	0	1,35	0	0	0	0	0	0
Rem1_3	41,49	23,92	10,8	4,45	17,98	0	0	1,36	0,28	0	0	0	0	0
Rem1_15	39,25	29,54	9,37	1,46	12,64	1	1,19	2,2	0	0	0	0	0	0
Rem1_11	40,98	24,86	10,4	4,62	17,09	0	0	2,15	0	0	0	0	0	0
Rem1_18	38,57	11,49	16,41	0	22,13	2,3	2,06	4,08	0	0	0	0	0	0
Rem3_14	44,53	10,46	0	0	32,69	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rem3_28	41,61	16,12	7,13	2,03	32,23	1,14	0,48	0	0	0	0	0	0	0
Rem9_r2	34	17,63	6,2	2,88	14,8	0	0	1,12	0	0	0	0	0	0
Rem9_r3	41,69	24,44	9,13	5,56	15,78	0	0	2,65	0	0,75	0	0	0	0
Rem9_r7	42,63	22,96	8,89	3,56	19,73	0	0	1,85	0	0,38	0	0	0	0
CSL6_23	47,06	0,64	11,03	0	8,58	0	25,28	0	0	0	0	0	0	0
4E17	42,27	25,14	1,12	0	23,93	0,54	0	0	0	0	5,34	0	0	0
4E6	41,31	18,49	1,18	0	31,14	1,94	0	0	0	0	2,7	1,42	1,82	0
4E16	36,5	24,67	0,72	3,59	31,99	0	0,35	0,3	0,34	0	1,3	0	0	0,23

Anhang 5a: Chemische Zusammensetzung von Monticelliten in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

Probe	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
ClS7_9	31,53	13,47	48,57	3,26	0,51	1,28	0,98	0,19	0	0
1D28	31,26	18,71	43,85	0,25	4,89	0,81	0	0,24	0	0
Rem3_9	30,66	2,95	57,76	0	8,63	0	0	0	0	0
Rem3_10	28,52	6,17	61,58	0	3,74	0	0	0	0	0
Rem3_13	31	5,66	65,97	0	3,71	0	0	0	0	0
Rem3_26	29,84	8,6	56,45	0	5,12	0	0	0	0	0
1C3	30,19	10,52	52,9	0,97	2,25	2,22	0	0	0,95	0
CLS6_5	28,79	11,79	19,42	3,69	0,98	4,34	0	0	0	0
4E19	26,73	5,62	62,83	0	0	0	0	0	0	1,3

Anhang 5b: Stöchiometrische Koeffizienten der Monticellite aus Anhang 5a bezogen auf die Struktur (Ca_a, Na_b, K_c) (Mg_d, Fe²⁺_e, Al_f, Ti_g, Mn_h, P_i) [Si_jO₄], Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

Koeffizienten	ClS7_9	1D28	Rem3_9	Rem3_10	Rem3_13	Rem3_26	1C3	CLS6_5	4E19	
Ca	a	0,46	0,63	0,1	0,22	0,12	0,3	0,37	0,51	0,21
Na	b	0,08	0,05	0	0	0	0	0,14	0,33	0
K	c	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	d	0,02	0,23	0,41	0,18	0,17	0,25	0,11	0,06	0
Fe ²⁺	e	1,28	1,14	1,5	1,71	1,7	1,5	1,44	0,66	1,83
Al	f	0,12	0,01	0	0	0	0	0,04	0,18	0
Ti	g	0,005	0,006	0	0	0	0	0	0	0
Mn	h	0	0	0	0	0	0	0,03	0	0
P	i	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02
Si	j	1	0,98	0,98	0,95	0,97	0,97	0,99	1	0,95

Anhang 6a: Chemische Zusammensetzung von Melillithen in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

Probe	SiO ₂ Gew.-%	CaO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	MgO Gew.-%	FeO Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	MnO Gew.-%	ZnO Gew.-%
CIS7_5	40,66	34,86	4,1	1,85	16,26	2,27	0	0		
CLS7_8	40,46	32,56	4,42	1,7	16,4	3,0	0,51	0	1,1	
Rem1_25	42,02	34,1	8,46	3,9	7,87	1,5				
Rem1_9	41,37	31,04	9,65	2,98	9,31	3,59	0,97	0,66	0	
Rem9_R6	39,7	34,32	7,84	2,13	10,96	1,84	1,04	1,11		1,07
Rem9_R9	40,74	35,18	8,03	2,97	9,59	1,79	0,7			1,01
4E8	32,37	40,36	23,01	3,74		0,52				
CLS6_1	42,46	34,24	7,13	4,43	6,69	2,89				
CLS6_4	42,29	35,12	6,41	4,85	6,54	2,62				
CLS6_6	43,96	36,05	7,37	0	6,19	5,49		0,94		

Anhang 6b: Stöchiometrische Koeffizienten der Melillithe aus Anhang 6a bezogen auf die Struktur (Ca_a, Na_b, K_c) [(Mg_d, Fe²⁺_e, Al_f, Ti_g, Mn_h, Zn_i, Si_k) O₁₄], Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

	Koeffizienten	CIS7_5	CIS7_8	Rem1_9	Rem1_25	Rem9_R6	Rem9_R9	CLS6_1	CLS6_4	CLS6_6	4e8
Ca	a	3,62	3,39	3,10	3,42	3,50	3,55	3,44	3,54	3,57	3,91
Na	b	0,43	0,57	0,66	0,27	0,34	0,33	0,53	0,47	0,98	0,09
K	c	0	0,06	0,12	0	0,13	0,08	0	0	0	0
Mg	d	0,27	0,25	0,42	0,54	0,30	0,42	0,62	0,68	0	0,50
Fe ²⁺	e	1,32	1,33	0,74	0,62	0,86	0,74	0,52	0,51	0,48	0
Al	f	0,47	0,51	1,08	0,90	0,88	0,89	0,79	0,71	0,80	2,45
Ti	g	0	0	0,05	0	0,08	0	0	0	0,07	0
Mn	h	0	0,07	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	i	0	0	0	0	0,08	0,07	0	0	0	0
Si	k	3,94	3,93	3,80	3,94	3,78	3,84	3,98	3,98	4,10	2,93

Anhang 7c: Stöchiometrische Koeffizienten der Spinelle aus Anhang 7a bezogen auf die Struktur $[\text{Fe}^{2+}_a, \text{Mg}_b, \text{Zn}_c]\text{O} \cdot [\text{Al}_d, \text{Ti}_e, \text{Cr}_f, \text{Fe}^{3+}_g]\text{O}_2$, Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

Koeffizienten		CIS7_7	CIS7_10	1D15	1D16	1D27	Rem1_16	Rem3_2	Rem3_15	Rem3_20	Rem3_21	Rem3_22
Fe^{2+}	a	1,000	1,000	0,969	0,904	0,915	0,756	1,000	1,000	0,971	1,000	1,000
Mg	b	0	0	0,031	0,096	0,085	0,122	0	0	0,029	0	0
Zn	c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	d	0,154	0,216	0,086	0,077	0,304	0,138	0,111	0	0,277	0,116	0,217
Ti	e	0	0	0,114	0,033	0,173	0,041	0,082	0	0,148	0	0,144
Cr	f	0	0	0,011	0,023	0,134	1,944	0	0	0,033	0	0,054
Fe^{3+}	g	1,846	1,784	1,790	1,867	1,389	0	1,806	2,000	1,542	1,884	1,585
		Rem3_s10	Rem3_sp1	Rem3_sp2	Rem3_sp4	Rem3_sp7	Rem3_sp8	CSL6_18	CsL6_19	4e18	Cl3_13	Cl4_L19
Fe^{2+}	a	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,141	0,662
Mg	b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,078	0,338
Zn	c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,782	0
Al	d	0,263	0,359	0,468	0,369	0,372	0,297	0,074	0,334	0,101	0,008	0,150
Ti	e	0,069	0,052	0,188	0,118	0,063	0,065	0	0	0	0,046	0,443
Cr	f	0,156	0,011	0	0	0,040	0,041	0	0	0	0,259	0
Fe^{3+}	g	1,512	1,578	1,344	1,513	1,525	1,596	1,926	1,666	1,899	1,687	1,407

Anhang 8: Hauptkomponenten und Glühverlust (LOI) der Bohrprofile B2 – B5, Profil1, sowie frischer Schlacken S-Qu (gequencht) und S-Nqu (nicht gequencht); Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

Probe	SiO ₂ Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	Fe ₂ O ₃ Gew.-%	MnO Gew.-%	MgO Gew.-%	CaO Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	LOI Gew.-%	TOTAL Gew.-%
B2-0	42,96	9,45	11,02	0,19	2,81	15,76	3,34	0,93	1,27	1,08	6,28	95,07
B2-1	42,99	11,71	11,91	0,21	2,76	16,42	3,03	0,80	1,22	1,03	5,16	97,24
B2-2	43,53	9,76	15,81	0,17	2,64	16,14	3,34	0,72	1,10	0,89	3,82	97,91
B2-3	41,69	10,22	17,57	0,17	2,45	14,54	3,36	0,74	0,95	0,68	4,35	96,73
B2-4	43,21	7,91	16,20	0,17	2,62	14,57	3,53	0,76	0,97	0,87	3,94	94,75
B2-5	37,07	9,70	11,93	0,22	2,44	16,45	2,81	0,94	1,05	1,26	10,32	94,21
B2-6	40,27	9,96	14,56	0,16	1,99	13,76	2,35	0,94	0,85	0,88	10,55	96,27
B2-8	43,39	8,79	9,58	0,20	2,32	15,76	3,55	1,15	0,75	1,53	-0,01	87,01
B3-1	41,58	9,38	15,70	0,22	2,45	17,18	2,79	0,65	1,22	1,04	4,66	96,87
B3-2	38,55	10,21	11,02	0,18	2,75	17,49	2,44	0,76	1,30	1,04	6,28	92,03
B3-3	35,77	7,22	21,15	0,18	2,34	14,02	2,71	0,68	1,01	0,55	9,78	95,41
B3-4	41,13	7,95	19,52	0,17	2,62	14,70	2,74	0,68	1,45	0,69	3,01	94,66
B3-6	28,06	7,63	24,94	0,19	2,04	14,35	1,92	0,83	0,84	0,89	14,56	96,26
B3-7	46,38	7,42	13,23	0,16	1,97	13,47	2,36	1,06	0,66	1,09	9,74	97,55
B4-1	43,38	9,71	12,32	0,19	2,58	17,99	3,53	0,67	1,13	1,05	3,98	96,53
B4-2	42,80	9,03	11,29	0,15	3,24	18,16	3,03	0,68	1,24	0,98	6,80	97,40
B4-3	39,25	9,60	19,14	0,20	2,36	15,41	2,77	0,66	1,10	0,82	3,83	95,15
B4-4	39,84	8,41	17,78	0,22	2,59	15,99	2,91	0,72	1,00	0,91	6,29	96,65
B4-5	42,28	7,92	18,93	0,22	2,38	14,54	3,25	0,65	1,05	0,77	4,10	96,10
B5-0	43,20	11,11	12,99	0,18	2,34	14,07	2,55	0,91	0,94	0,90	3,54	92,73
B5-1	40,70	9,22	12,74	0,20	2,63	19,47	2,61	0,78	1,23	1,45	6,30	97,35
B5-2	45,01	7,98	12,09	0,12	2,55	14,66	4,60	0,65	1,21	0,71	5,85	95,44
B5-3	42,08	7,99	23,20	0,57	2,19	14,91	4,23	0,83	1,15	0,92	-0,01	97,38
B5-4	39,29	9,64	15,23	0,27	2,56	15,98	2,42	0,80	1,17	1,17	6,99	95,51
B5-6	41,32	9,31	18,15	0,20	2,45	14,71	2,77	0,72	1,08	0,83	4,64	96,19
B5-7	28,04	8,02	37,63	0,20	1,60	11,34	2,11	0,63	0,60	0,69	7,07	97,92
B5-8	43,56	9,13	11,15	0,20	2,13	14,31	3,12	1,04	0,69	1,40	11,22	97,94
S-Qu*	42,33	11,38	14,79	0,176	2,53	18,67	2,88	0,91	1,22	1,49	0,20	96,58
S-Nqu	44,66	10,89	11,65	0,19	3,32	20,72	1,93	0,77	1,96	1,51	0,26	97,85

*S-Qu: Schlacke gequencht, S-Nqu: Schlacke nicht gequencht

Anhang 9: Spuren- und Nebenelemente der Bohrprofile B2 – B5, Profil1, sowie frischer Schlacken S-Qu (gequencht) und S-Nqu (nicht gequencht); Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

Probe	Cd ppm	Cu ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ba ppm	S ppm	Cl ppm
B2-0	7	13909	206	2441	10064	6112	4270	150
B2-1	7	14042	195	1361	4289	4358	4480	300
B2-2	3	4381	187	1402	2975	6694	3410	220
B2-3	3	8591	568	1458	3042	6563	4860	550
B2-4	6	6215	209	3662	4007	7130	4550	600
B2-5	87	4680	166	2638	8334	4434	15530	450
B2-6	39	5548	261	1671	4981	4543	9020	850
B2-8	9	2301	85	3001	3011	2620	5400	1300
B3-1	7	7135	341	3489	4157	3335	4180	159
B3-2	12	25590	317	2945	10850	3927	n.b.	258
B3-3	10	31340	375	3418	3683	6477	4280	540
B3-4	9	14030	359	1945	7098	8227	2290	1256
B3-6	130	6359	323	2908	10440	2761	n.b.	700
B3-7	41	2944	122	2886	4283	1966	3870	1489
B4-1	6	11421	270	1522	5018	3159	4020	145
B4-2	13	7429	232	1005	2785	4782	4700	259
B4-3	9	12168	331	1399	4659	3993	5600	489
B4-4	7	7731	217	1624	5803	4943	4140	659
B4-5	4	17963	221	1808	3933	5502	4900	1256
B5-0	5	13350	192	2581	7331	3930	3940	458
B5-1	6	5289	248	2229	4009	3194	7200	600
B5-2	3	11420	226	901	5954	3621	4550	790
B5-3	3	5038	198	604	1835	2906	3340	1100
B5-4	6	9549	975	4542	4468	9468	6730	1230
B5-6	5	7037	311	1190	4067	5252	n.b.	800
B5-7	37	3686	212	929	3752	1708	10780	1100
B5-8	8	3103	124	2186	2454	2170	4200	1456
S-Qu*	n. b.	391	139	988	3016	3970	11461	1425
S-Nqu*	5	5336	362	516	4835	6356	13850	1526

*S-Qu: Schlacke gequencht, S-NQu: Schlacke nicht gequencht

Anhang 10: Hauptkomponenten verschiedener Siebfractionen des Bohrprofils B5, Profil1; Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

Probe	Korngröße mm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	TOTAL
		Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
B5-1A	0,355	37,94	9,92	10,14	0,212	2,61	19,86	2,33	0,75	1,269	1,45	10,95	97,43
B5-1B	0,355 - 1	41,25	10,10	10,05	0,199	2,50	18,70	2,31	0,72	1,290	1,24	8,84	97,19
B5-1C	1 - 2	42,67	10,93	11,87	0,209	2,72	18,17	2,80	0,67	1,338	1,06	7,64	100,08
B5-1D	2 - 4	42,12	10,98	11,92	0,206	2,62	18,03	2,56	0,76	1,289	1,12	4,64	96,25
B5-1E	> 4	44,31	10,51	14,36	0,152	2,32	16,11	3,15	0,77	1,383	0,94	1,97	95,98
B5-2A	0,355	38,49	9,93	10,22	0,162	2,44	18,63	2,26	0,68	1,545	1,20	10,62	96,17
B5-2B	0,355 - 1	37,88	9,44	19,25	0,232	2,08	14,41	1,62	0,70	1,082	1,08	9,19	96,96
B5-2C	1 - 2	34,74	8,93	26,96	0,229	2,08	13,26	1,03	0,66	1,018	0,86	6,99	96,74
B5-2D	2 - 4	43,80	11,37	13,92	0,162	2,60	16,33	3,29	0,79	1,533	0,97	3,37	98,13
B5-2E	> 4	35,17	8,34	29,26	0,185	2,13	12,85	2,39	0,55	1,068	0,64	1,68	94,27
B5-3A	0,355	38,99	9,82	10,12	0,167	2,52	19,56	2,38	0,80	1,605	1,30	9,45	96,71
B5-3B	0,355 - 1	38,02	9,00	20,02	0,227	2,19	14,66	1,88	0,66	1,116	0,93	8,07	96,79
B5-3C	1 - 2	43,65	10,60	11,75	0,151	2,53	17,25	2,61	0,77	1,630	1,03	5,84	97,80
B5-3D	2 - 4	47,33	10,52	15,21	0,173	2,22	14,17	4,26	0,96	0,832	0,76	0,37	96,80
B5-3E	> 4	46,71	10,24	13,71	0,128	2,37	14,85	4,05	0,74	1,210	0,82	1,71	96,54
B5-4A	0,355	32,37	10,27	14,43	0,237	2,31	17,93	0,88	1,07	1,064	1,28	14,18	96,02
B5-4B	0,355 - 1	39,67	9,04	14,85	0,236	2,39	16,44	1,07	0,94	1,153	1,29	9,67	96,74
B5-4C	1 - 2	39,59	8,66	18,37	0,201	2,53	15,22	2,85	0,73	1,010	1,05	4,62	94,81
B5-4D	2 - 4	35,14	9,83	24,79	0,190	1,94	13,73	2,20	0,73	0,921	1,12	5,76	96,35
B5-4E	> 4	44,75	8,85	15,68	0,171	2,58	16,40	3,61	0,73	1,131	0,55	2,04	96,49
B5-6A	0,355	31,26	9,52	17,87	0,263	2,14	16,59	1,58	0,66	1,108	1,23	12,90	95,11
B5-6B	0,355 - 1	38,73	8,54	21,38	0,217	2,08	13,95	2,01	0,69	1,088	0,89	6,19	95,76
B5-6C	1 - 2	41,36	10,09	15,88	0,203	2,50	15,27	2,61	0,83	1,168	1,13	5,90	96,94
B5-6D	2 - 4	41,27	9,28	18,84	0,198	2,46	14,75	2,82	0,75	1,091	0,92	4,67	97,05
B5-6E	> 4	40,89	6,95	25,15	0,188	2,09	14,14	2,82	0,83	0,958	0,77	0,96	95,75
B5-8A	0,355	35,86	9,63	8,97	0,272	1,98	18,69	1,77	0,97	1,007	2,15	15,35	96,64
B5-8B	0,355 - 1	41,35	9,64	12,10	0,234	2,11	15,78	2,13	1,25	0,889	1,84	10,97	98,29
B5-8C	1 - 2	43,74	9,62	10,24	0,220	2,52	15,81	3,25	1,19	0,837	1,58	8,83	97,84
B5-8D	2 - 4	47,55	8,28	10,74	0,191	2,45	14,69	4,19	1,01	0,620	1,26	7,39	98,37
B5-8E	> 4	47,61	7,74	11,42	0,186	2,20	15,12	4,10	1,14	0,633	1,28	6,93	98,35

Anhang 11: Spuren- und Nebenelemente verschiedener Siebfraktionen des Bohrprofils B5, Profil1;
Schlacken der MVA Ingolstadt; RFA.

Probe	Korngröße mm	Ba ppm	Cd ppm	Cu ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
B5-1A	< 0,355	3585	9,6	4144	226	1723	4963
B5-1B	0,355 - 1	3264	14,6	5059	268	1790	4962
B5-1C	1 - 2	3487	7,8	5300	262	1869	5448
B5-1D	2 - 4	3333	3,6	7534	295	3809	4529
B5-1E	> 4	4297	5,6	8119	653	862	4553
B5-2A	< 0,355	4560	6,8	4268	237	1374	4400
B5-2B	0,355 - 1	3735	8,8	6370	272	2064	4657
B5-2C	1 - 2	3656	4,6	7731	369	2947	3338
B5-2D	2 - 4	4336	2,9	7929	347	822	3014
B5-2E	> 4	3493	2,8	20846	468	7852	3742
B5-3A	< 0,355	4767	9,7	3597	243	1277	4528
B5-3B	0,355 - 1	4288	8,6	7898	395	1409	5204
B5-3C	1 - 2	5058	4,6	8012	510	1517	4088
B5-3D	2 - 4	3377	2,0	5213	340	1090	2423
B5-3E	> 4	3245	2,0	6103	127	678	1947
B5-4A	< 0,355	7611	10,4	3638	214	1227	5010
B5-4B	0,355 - 1	8657	8,9	6327	282	1613	5196
B5-4C	1 - 2	11631	2,9	9597	194	3268	4016
B5-4D	2 - 4	5357	15,7	5565	341	1139	3371
B5-4E	> 4	12725	2,4	10454	166	1227	3785
B5-6A	< 0,355	4371	17,1	5161	349	1553	6596
B5-6B	0,355 - 1	6083	5,9	7310	388	1177	5572
B5-6C	1 - 2	4722	6,4	8511	260	2111	5104
B5-6D	2 - 4	5242	5,5	6844	362	1159	4207
B5-6E	> 4	8015	2,2	9407	298	1123	2235
B5-8A	< 0,355	2699	9,4	1878	168	1796	3419
B5-8B	0,355 - 1	2458	7,8	2729	158	2109	3341
B5-8C	1 - 2	2526	5,9	4069	156	4485	2959
B5-8D	2 - 4	2206	5,6	3961	100	1625	3380
B5-8E	> 4	2631	3,6	5272	112	968	2350

Anhang 12: Chemische Zusammensetzung einiger Ca-Hydratphasen in Schlacken der MVA Ingolstadt; REM/EDX.

Probe	Si Gew.-%	Ca Gew.-%	Al Gew.-%	Na Gew.-%	K Gew.-%	Mg Gew.-%	Fe Gew.-%	Zn Gew.-%	Cu Gew.-%	Ti Gew.-%	Mn Gew.-%	S Gew.-%	Cl Gew.-%	P Gew.-%	O Gew.-%
P29_3	12,01	24,28	9,85	0	0	13,68	13,68	5,01	0	0	0	0	5,08	0	29,24
P29_7	1,74	25,93	2,68	0,72	0	0,85	0,85	0,93	0	0,44	0	5,87	0	0	58,15
P29_9	1,96	22,01	2,85	1,21	0	0,9	0,9	1,52	0,52	2,28	0,1	0	0	0	66,63
P29_5	3,19	21,53	2,45	1,78	0,57	0	0	0	0	0,68	0	2,22	0,25	4,9	61,17
P34_5	2,13	17,55	4,73	0	0	0	0	0	0	0	0	2,13	0	0	66,05
P34_13	1,25	23,04	6,6	2,73	0	0	0	0	0	0	0	6,43	1,65	0	57,08
P34_16	1,04	20,96	4,66	0	0	0	0	0	0	0	0	8,43	0	0	64,34
P41_1	1,16	10,59	3,74	0,46	0	0	0	0	0	0,06	0	0	2,03	0	80,98
P41_9	2,55	8,05	2,11	0	0	0,64	0,64	0	0	0,04	0	0	0,35	0	84,96
P41_11	0,89	14,43	2,11	0,67	0	0	0	0	0	0	0	0	0,87	0	80,39
T2	21,2	11,14	4,59	0	0	0	0	0	0	0	0	20,33	0	0	n. b.
Rem9_19	11,68	10,42	3,31	3,06	0	1,79	1,79	0	0	0,62	0	0	0	0	62,3
99528_1	1,16	10,59	2,9	0,7	0,14	0,66	0,66	0	0	0,12	0	4,1	0,63	0	78,04
P60	19,08	48,97	10,92	0	2,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	n. b.
P61	7,41	46,13	15,36	0	0,81	0	0	0	0	0	0	18,58	7,41	0	n. b.

n. b. = nicht bestimmt

Anhang 13: Elution nach DIN 38414-S4 mit frischen, gequenchten Schlacken (S-Qu) und 2 Jahre alten Schlacken (Bohrproben B2, B4, B5) in Abhängigkeit von der Bohrtiefe.

Probe	Tiefe m	P mg/L	S mg/L	Cl mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Fe mg/L	Cu mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L	LF [μ S/cm]	pH
B2-0	0	2,93 \pm 0,69	19,45 \pm 0,33	0,29 \pm 0,20	39,76 \pm 0,08	53,37 \pm 0,08	0,034 \pm 0,005	0,091 \pm 0,003	0,034 \pm 0,002	0	847	10,65
B2-1	1	0	12,24 \pm 0,34	0,24 \pm 0,19	29,49 \pm 0,07	53,72 \pm 0,07	0,13 \pm 0,005	0	0	0	982	9,81
B2-2	2	0	19,59 \pm 0,30	0,42 \pm 0,15	11,71 \pm 0,05	47,14 \pm 0,05	0,079 \pm 0,004	0,008 \pm 0,003	0,033 \pm 0,002	0,009 \pm 0,003	1138	10,02
B2-3	3	0	122,4 \pm 0,45	0	17,83 \pm 0,13	92,97 \pm 0,08	0,057 \pm 0,007	0	0,032 \pm 0,003	0	779	6,62
B2-4	4	1,73 \pm 1,17	87,96 \pm 0,45	0,64 \pm 0,26	11,93 \pm 0,10	70,61 \pm 0,07	0,44 \pm 0,01	0	0,013 \pm 0,005	0	1380	6,31
B2-5	5	3,25 \pm 2,08	234,19 \pm 0,76	0	11,49 \pm 0,22	230,44 \pm 0,10	0,321 \pm 0,01	0,052 \pm 0,005	0,287 \pm 0,004	0,05 \pm 0,007	3270	6,91
B2-6	6	9,34 \pm 3,08	385,42 \pm 1,12	0	38,02 \pm 0,32	329,17 \pm 0,18	0,419 \pm 0,02	0,015 \pm 0,008	0,33 \pm 0,01	0,047 \pm 0,009	2090	6,59
B4-1	1	0	24,56 \pm 0,36	0	14,97 \pm 0,08	76,93 \pm 0,06	0,139 \pm 0,05	0,048 \pm 0,003	0,051 \pm 0,003	0,023 \pm 0,003	939	9,87
B4-2	2	3,50 \pm 1,22	121,99 \pm 0,47	0,30 \pm 0,05	14,51 \pm 0,13	150,34 \pm 0,07	0,069 \pm 0,006	0,013 \pm 0,004	0,03 \pm 0,003	0	1422	10,44
B4-3	3	0	106,43 \pm 0,49	0	14,07 \pm 0,13	104,41 \pm 0,08	0,097 \pm 0,006	0,025 \pm 0,004	0,042 \pm 0,003	0,005 \pm 0,004	1591	10,36
B4-4	4	1,66 \pm 0,96	67,97 \pm 0,38	0,38 \pm 0,04	7,66 \pm 0,08	53,17 \pm 0,06	0,086 \pm 0,005	0,031 \pm 0,003	0,046 \pm 0,003	0	727	8,93
B4-5	5	2,72 \pm 1,33	159,87 \pm 0,48	0	4,92 \pm 0,13	132,09 \pm 0,05	0,088 \pm 0,006	0,010 \pm 0,004	0,050 \pm 0,003	0	1256	8,94
B4-7	7	3,41 \pm 3,21	349,67 \pm 1,22	0	47,06 \pm 0,34	322,32 \pm 0,21	0,096 \pm 0,016	0	0,072 \pm 0,003	0	3570	6,91
B5-0	0	n. b.	82,06 \pm 0,80	1,72 \pm 0,49	17,13 \pm 0,19	64,64 \pm 0,12	0,097 \pm 0,011	0,026 \pm 0,008	0,14 \pm 0,01	0	1300	4,38
B5-1	1	n. b.	19,82 \pm 0,98	3,27 \pm 0,54	23,29 \pm 0,24	71,21 \pm 0,15	0,137 \pm 0,013	0,15 \pm 0,011	0,11 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	1680	3,57
B5-2	2	n. b.	47,85 \pm 0,96	3,63 \pm 0,54	17,33 \pm 0,20	37,93 \pm 0,15	0,068 \pm 0,014	0	0,06 \pm 0,01	0	1180	8,2
B5-3	3	n. b.	63,22 \pm 1,90	2,32 \pm 1,19	25,86 \pm 0,42	69,57 \pm 0,25	0,159 \pm 0,027	0,049 \pm 0,020	0,12 \pm 0,02	0	1470	10,35
B5-4	4	n. b.	119,29 \pm 1,70	1,96 \pm 1,05	23,33 \pm 0,39	113,16 \pm 0,23	0,912 \pm 0,022	0,157 \pm 0,017	0,75 \pm 0,05	0,035 \pm 0,020	4330	2,2
B5-6	6	n. b.	130,16 \pm 1,73	0	14,91 \pm 0,39	109,87 \pm 0,22	0,119 \pm 0,021	0,06 \pm 0,02	0	0	1280	8,97
B5-7	7	n. b.	363,04 \pm 2,80	0	0	254,83 \pm 0,24	0,142 \pm 0,035	0,069 \pm 0,027	0,066 \pm 0,020	0	2450	6,28
S-Qu	--	n. b.	145,5 \pm 0,90	484,6 \pm 1,30	65,2 \pm 0,40	564,6 \pm 0,17	0,24 \pm 0,07	1,06 \pm 0,08	0,73 \pm 0,05	0,72 \pm 0,05	4623	12,5

Anhang 14: Versuche zu Kinetik nach S4-DYN mit frischen, gequenchten Schlacken (S-Qu).

Versuch	Material	Probe	Zeit h	Ca mg/L	S mg/L	K mg/L	Al mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L
S4-DYN-FS	Frische Schlacke FS pH 12,5	FS.1	1	1255,76±5,6	568,34±0,9	188,53±1,1	236,04±1,2	2,88±0,09	1,51±0,05	0,97±0,02	0,8±0,01
		FS.2	2	1241,77±5,4	597,25±1,2	188,97±1,3	268,35±1,1	2,79±0,08	0,28±0,03	0,59±0,01	0,6±0,02
		FS.3	4	1543,35±8,2	574,69±1	177,89±0,9	281,42±0,9	3,1±0,05	1,60±0,04	1,10±0,04	0,7±0,01
		FS.4	8	1760,71±1,3	675,09±1,1	199,86±0,9	349,38±0,8	3,15±0,04	0,90±0,01	1,07±0,01	0,9±0,01
		FS.5	16	1397,31±2,9	677,77±0,8	197,65±1,0	366,60±1,0	2,91±0,03	0,20±0,02	0,81±0,03	1,0±0,01
		FS.6	24	1500,00±3	690,00±0,8	200,00±1,0	420,00±1,2	2,90±0,01	0,30±0,01	0,70±0,01	0,5±0,03
		FS.7	36	1720,84±4,8	828,46±0,9	214,29±0,9	631,42±1,5	2,71±0,09	0,77±0,03	0,34±0,01	0,6±0,03
		FS.8	50	2008,00±2,9	890,00±0,9	220,00±0,9	700,00±0,8	2,60±0,05	0,6±0,03	0,80±0,01	0,8±0,03
		FS.9	72	2160,96±5,5	1022,80±1,0	234,64±0,8	855,60±0,8	2,71±0,05	1,3±0,02	0,49±0,01	0,3±0,02
S4-Dyn-2Wo	2 Wochen alte Schlacken pH 11,5	S-2Wo-1	1	271,55±1,1	81,33±0,1	17,59±0,08	n. b.	5,05±0,02	29,42±0,1	8,33±0,01	1,56±0,01
		S-2Wo-2	2	290,78±1,2	67,84±0,2	13,12±0,07	n. b.	5,45±0,01	14,29±0,1	8,07±0,01	1,73±0,01
		S-2Wo-3	3	102,01±1,2	55,40±0,3	11,61±0,07	n. b.	0,95±0,01	6,20±0,05	1,21±0,01	0,16±0,01
		S-2Wo-4	15	112,49±1,3	67,70±0,3	12,46±0,05	n. b.	0,25±0,01	0,353±0,05	0,06±0,03	0,06±0,003
		S-2Wo-5	19	105,71±1,1	60,60±0,3	14,43±0,06	n. b.	0,31±0,01	0,228±0,05	0,07±0,003	0,06±0,003
		S-2Wo-6	22	122,98±1,1	69,23±0,3	18,15±0,07	n. b.	0,34±0,01	0,066±0,05	0,06±0,003	0,06±0,003
		S-2Wo-7	46	131,70±1,1	83,93±0,2	15,40±0,05	n. b.	0,26±0,01	0,192±0,05	0,05±0,003	0,06±0,003
		S-2Wo-8	70	142,24±1,1	87,37±0,2	16,47±0,05	n. b.	0,26±0,01	0,159±0,05	0,04±0,003	0,06±0,003
		S-2Wo-9	120	158,06±1,0	92,46±0,2	16,10±0,05	n. b.	0,21±0,01	0,094±0,05	0,02±0,003	0,06±0,003
		S-2Wo-10	168	180,53±0,8	98,70±0,2	17,99±0,05	n. b.	0,23±0,01	0,03±0,02	0,01±0,003	0,06±0,003
S4-Dyn-3Wo	3 Wochen alte Schlacken pH 11	S-3Wo-1	1	163,85±1,5	50,49±0,5	11,40±0,1	n. b.	3,30±0,08	9,25±0,04	4,91±0,006	0,833±0,01
		S-3Wo-2	2	96,66±1,2	44,01±0,4	9,45±0,1	n. b.	1,63±0,01	6,17±0,03	1,89±0,006	0,25±0,01
		S-3Wo-3	3	208,56±1,4	68,93±0,3	12,82±0,09	n. b.	4,12±0,01	5,41±0,03	5,55±0,006	0,767±0,01
		S-3Wo-4	15	113,85±1,3	62,23±0,4	11,57±0,09	n. b.	1,05±0,01	1,53±0,03	0,77±0,003	0,111±0,01
		S-3Wo-5	19	126,94±1,1	75,44±0,6	14,45±0,08	n. b.	0,20±0,01	0,07±0,02	0,06±0,003	0
		S-3Wo-6	22	108,79±1,4	61,95±0,3	12,49±0,07	n. b.	0,18±0,02	0,11±0,02	0,05±0,003	0
		S-3Wo-7	46	165,37±1,2	92,06±0,2	18,40±0,06	n. b.	0,19±0,01	0,04±0,02	0,03±0,003	0
		S-3Wo-8	70	141,80±1,2	69,19±0,2	16,54±0,07	n. b.	0,20±0,01	0,07±0,02	0,014±0,003	0
		S-3Wo-9	120	140,89±1,0	77,05±0,2	15,07±0,07	n. b.	0,11±0,01	0,10±0,02	0,01±0,003	0
		S-3Wo-10	168	166,14±0,09	84,57±0,2	18,40±0,06	n. b.	0,15±0,01	0,19±0,01	0,164±0,003	0
S4-Dyn-5Wo	5 Wochen alte Schlacken pH 11	S-5Wo-1	1	78,97±0,9	45,94±0,2	10,65±0,03	n.b.	0,38±0,08	1,09±0,003	0,429±0,08	0,066±0,003
		S-5Wo-2	2	114,94±1,0	66,16±0,2	12,67±0,04	n.b.	0,25±0,08	0,12±0,003	0,066±0,08	0
		S-5Wo-3	3	103,99±1,0	65,91±0,2	14,76±0,05	n.b.	0,31±0,08	0,14±0,003	0,15±0,08	0
		S-5Wo-4	15	99,66±1,0	59,55±0,2	11,55±0,05	n.b.	0,23±0,08	0,09±0,004	0,055±0,08	0
		S-5Wo-5	19	104,82±1,0	60,64±0,2	11,19±0,05	n.b.	0,25±0,08	0,16±0,003	0,176±0,08	0
		S-5Wo-6	22	110,2±1,0	70,70±0,1	12,50±0,05	n.b.	0,26±0,07	0,10±0,003	0	0
		S-5Wo-7	46	130,74±0,9	98,30±0,1	20,95±0,05	n.b.	0,08±0,08	0,027±0,003	0,015±0,09	0
		S-5Wo-8	70	167,67±0,9	98,61±0,1	16,71±0,05	n.b.	0,28±0,08	0,072±0,003	0,073±0,09	0
		S-5Wo-9	120	160,71±0,9	96,57±0,1	16,99±0,05	n.b.	0,19±0,08	0,209±0,003	0,048±0,09	0
		S-5Wo-10	168	179,07±0,9	111,92±0,1	17,32±0,05	n.b.	0,19±0,08	0,089±0,003	0,036±0,09	0

Anhang 15: Versuche zu Kinetik nach S4-DYN mit 2 Jahre alten Schlacken (Bohrprofil B2, 4 m und 6 m u. GOK, B4, 7 m u. GOK) in Abhängigkeit von der Bohrtiefe.

Versuch	Material	Probe	Zeit h	S mg/L	Ca mg/L	K mg/L	P mg/L	Al mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L
S4-DYN-B	Bohrung B2 4-m-Schicht	B2-4.1	1	1132	826	112	0,45	2,98	5,05	0,82	0,51	0,04
		B2-4.2	2	1304	879	119	2,27	2,16	6,61	0,24	0,75	0,05
		B2-4.3	4	1352	921	129	2,54	7,43	0,13	0,58	1,69	0,06
		B2-4.4	8	1368	913	133	0,26	5,27	0,12	0,47	0,38	0,06
		B2-4.5	16	1313	931	130	0,90	4,43	0,22	0,55	0,72	0,06
		B2-4.6	24	1320	900	130	0,30	6,90	0,30	0,60	0,70	0,03
		B2-4.7	36	1413	889	141	0,56	8,24	0,18	0,66	0,56	0,05
		B2-4.8	50	1390	890	139	0,40	9,00	5,00	0,30	0,60	0,04
		B2-4.9	72	1361	814	142	0,00	25,33	6,75	0,14	0,10	0,04
S4-DYN-B	Bohrung B2 6-m-Schicht	B2-6.1	1	5039	5539	403	2,74	5,38	0,29	2,50	2,53	0,06
		B2-6.2	2	5193	5285	401	6,27	2,34	4,83	0,54	1,13	0,05
		B2-6.3	4	5651	5670	437	1,13	4,04	0,18	1,56	1,08	0,07
		B2-6.4	8	5209	5342	431	1,53	0,81	3,21	0,52	0,33	0,06
		B2-6.5	16	5037	5123	413	0,00	0,48	0,92	0,55	0,32	0,06
		B2-6.6	24	4900	5000	413	0,00	0,50	1,00	2,00	0,60	0,06
		B2-6.7	36	4790	4829	410	1,09	2,26	0,13	2,30	1,01	0,07
		B2-6.8	50	5200	5300	470	0,00	0,60	0,15	1,60	0,60	0,07
		B2-6.9	72	5554	5325	499	3,92	0,82	4,25	0,85	0,42	0,06
S4-DYN-B	Bohrung B4 7-m-Schicht	B4-7.1	1	4641	4729	1535	3,25	2,76	0,24	0,98	1,42	0,06
		B4-7.2	2	4645	4909	1544	2,62	5,83	0,32	0,90	1,90	0,05
		B4-7.3	4	4669	4807	1497	0,13	0,61	0,15	0,46	0,45	0,07
		B4-7.4	8	4700	4900	1500	0,15	0,50	0,16	0,80	0,60	0,06
		B4-7.5	16	4914	5137	1549	0,00	2,04	0,15	0,20	0,52	0,06
		B4-7.6	24	5000	5100	1540	0,00	2,00	0,16	0,50	0,54	0,06
		B4-7.7	36	5201	5426	1676	2,30	0,85	0,17	4,73	0,56	0,07
		B4-7.8	50	5189	5334	1700	2,00	6,00	0,80	4,00	2,00	0,07
		B4-7.9	72	5136	5383	1718	3,52	14,02	1,21	6,94	6,19	0,06

Anhang 16: Quantitative Erfassung der Eisenumsetzung; REM/EDX.

Korn	Radius			Volumen			Prozent. Anteil		
	Korn _{gesamt} mm	Kern mm	Saum mm	Korn _{gesamt} mm ³	Kern mm ³	Saum mm ³	Korn _{gesamt} Vol.-%	Kern Vol.-%	Saum Vol.-%
1	2,214	2,098	0,500	45,434	38,661	6,774	100	85,09	14,91
2	1,414	1,378	0,100	11,848	10,970	0,877	100	92,59	7,41
3	1,000	0,990	0,020	4,189	4,064	0,125	100	97,02	2,98
4	0,447	0,422	0,022	0,375	0,315	0,060	100	83,96	16,04
5	1,761	1,760	0,002	22,863	22,841	0,022	100	99,90	0,10
6	1,364	1,342	0,060	10,626	10,116	0,510	100	95,20	4,80
7	1,449	1,407	0,120	12,747	11,670	1,077	100	91,55	8,45
8	1,140	0,943	0,410	6,209	3,517	2,692	100	56,65	43,35
9	0,748	0,747	0,002	1,755	1,746	0,009	100	99,46	0,54
10	0,574	0,495	0,085	0,794	0,508	0,286	100	63,97	36,03
11	0,883	0,882	0,002	2,886	2,874	0,011	100	99,62	0,38
12	2,324	2,319	0,020	52,563	52,271	0,292	100	99,44	0,56
13	2,470	2,468	0,010	63,108	62,953	0,155	100	99,75	0,25
14	1,549	1,546	0,010	15,574	15,477	0,097	100	99,38	0,62
15	1,924	1,921	0,010	29,812	29,691	0,121	100	99,59	0,41
16	0,332	0,330	0,001	0,153	0,151	0,002	100	98,64	1,36
17	0,100	0,095	0,001	0,004	0,004	0,001	100	85,38	14,62
18	0,755	0,735	0,030	1,803	1,662	0,140	100	92,21	7,79
19	0,548	0,100	0,290	0,688	0,004	0,684	100	0,61	99,39
20	0,700	0,678	0,030	1,437	1,307	0,130	100	90,96	9,04
21	0,728	0,727	0,001	1,616	1,612	0,005	100	99,72	0,28
22	0,943	0,938	0,010	3,517	3,458	0,059	100	98,32	1,68
23	0,592	0,583	0,010	0,867	0,830	0,037	100	95,75	4,25
24	0,361	0,359	0,001	0,196	0,194	0,002	100	98,85	1,15
25	0,300	0,298	0,001	0,113	0,111	0,002	100	98,34	1,66
26	0,949	0,943	0,010	3,576	3,517	0,059	100	98,34	1,66
27	0,436	0,412	0,020	0,347	0,294	0,053	100	84,63	15,37
28	2,145	2,135	0,040	41,326	40,788	0,538	100	98,70	1,30
29	2,408	2,381	0,130	58,510	56,554	1,956	100	96,66	3,34
30	1,643	1,095	1,500	18,584	5,506	13,077	100	29,63	70,37
31	1,924	0,894	2,900	29,812	2,997	26,815	100	10,05	89,95
32	1,581	1,578	0,010	16,558	16,458	0,099	100	99,40	0,60
33	0,877	0,825	0,090	2,830	2,349	0,481	100	82,99	17,01
34	0,883	0,872	0,020	2,886	2,775	0,110	100	96,18	3,82
35	0,671	0,669	0,003	1,264	1,252	0,013	100	99,00	1,00
36	1,095	0,883	0,420	5,506	2,886	2,621	100	52,40	47,60
37	1,265	1,261	0,010	8,478	8,398	0,079	100	99,06	0,94
38	1,789	1,786	0,010	23,978	23,866	0,112	100	99,53	0,47
39	2,121	2,098	0,100	39,986	38,661	1,325	100	96,69	3,31
40	1,549	1,543	0,020	15,574	15,380	0,194	100	98,75	1,25
41	2,588	2,587	0,010	72,644	72,482	0,163	100	99,78	0,22
Mittelwert									13,08
Stdabw									23,95

Anhang 17: Quantitative Erfassung der Aluminiumumsetzung; REM/EDX.

Korn	Radius			Volumen			Prozent. Anteil		
	Korn _{gesamt} mm	Kern mm	Saum mm	Korn _{gesamt} mm ³	Kern mm ³	Saum mm ³	Korn _{gesamt} Vol.-%	Kern Vol.-%	Saum Vol.-%
1	1,4491	1,4457	0,0100	12,747	12,656	0,091	100	99,29	0,71
2	1,1402	1,1314	0,0200	6,209	6,066	0,143	100	97,70	2,30
3	0,7071	0,6993	0,0110	1,481	1,432	0,049	100	96,72	3,28
4	0,5477	0,5292	0,0200	0,688	0,621	0,068	100	90,17	9,83
5	2,2583	2,2561	0,0100	48,244	48,102	0,142	100	99,71	0,29
6	1,2247	1,2207	0,0100	7,695	7,618	0,077	100	99,00	1,00
7	1,6125	1,6093	0,0100	17,561	17,460	0,101	100	99,42	0,58
8	0,5612	0,5385	0,0250	0,741	0,654	0,086	100	88,33	11,67
9	0,2449	0,2429	0,0010	0,062	0,060	0,002	100	97,51	2,49
10	0,7348	0,7211	0,0200	1,662	1,571	0,091	100	94,50	5,50
11	0,5099	0,5040	0,0060	0,555	0,536	0,019	100	96,56	3,44
12	0,2408	0,2280	0,0060	0,059	0,050	0,009	100	84,89	15,11
13	3,0000	2,9950	0,0300	113,097	112,532	0,565	100	99,50	0,50
14	2,8284	2,8107	0,1000	94,782	93,010	1,772	100	98,13	1,87
15	0,5000	0,4950	0,0050	0,524	0,508	0,016	100	97,02	2,98
16	0,9487	0,5187	0,6310	3,576	0,584	2,992	100	16,34	83,66
17	0,6000	0,5916	0,0100	0,905	0,867	0,037	100	95,86	4,14
18	0,5831	0,5292	0,0600	0,830	0,621	0,210	100	74,73	25,27
19	0,5292	0,5273	0,0020	0,621	0,614	0,007	100	98,93	1,07
20	0,5099	0,5000	0,0100	0,555	0,524	0,032	100	94,29	5,71
21	0,8367	0,8124	0,0400	2,453	2,246	0,207	100	91,55	8,45
22	0,0632	0,0548	0,0010	0,0011	0,0007	0,0004	100	64,95	35,05
23	0,0693	0,0671	0,0003	0,00013	0,00012	0,00001	100	94,06	5,94
24	0,0990	0,0938	0,0010	0,0014	0,0013	0,0001	100	90,77	9,23
25	0,0894	0,0280	0,0010	0,004	0,003	0,001	100	85,09	14,91
26	1,1402	1,1180	0,0500	0,003	0,0001	0,003	100	3,07	96,93
27	1,5811	1,5779	0,0103	6,209	5,854	0,355	100	94,29	5,71
28	0,2793	0,2608	0,0100	16,558	16,455	0,102	100	99,38	0,62
29	2,0736	2,0712	0,0100	0,091	0,074	0,017	100	81,40	18,60
30	1,6733	1,6673	0,0200	37,350	37,220	0,130	100	99,65	0,35
31	1,2610	1,2410	0,0500	19,626	19,416	0,210	100	98,93	1,07
32	2,3452	2,3238	0,1000	8,398	8,005	0,393	100	95,32	4,68
33	2,6420	2,5495	0,4800	54,030	52,563	1,467	100	97,29	2,71
34	2,3065	2,2068	0,4500	77,245	69,416	7,829	100	89,86	10,14
35	1,2042	1,0000	0,4500	51,399	45,018	6,382	100	87,58	12,42
36	1,5652	1,4491	0,3500	7,314	4,189	3,125	100	57,27	42,73
37	1,9950	1,6062	1,4000	16,063	12,747	3,316	100	79,36	20,64
38	2,0787	1,2845	2,6710	33,259	17,359	15,901	100	52,19	47,81
39	0,5187	0,3873	0,1190	37,624	8,878	28,746	100	23,60	76,40
40	1,8873	1,8574	0,1120	0,584	0,243	0,341	100	41,64	58,36
41	2,0773	2,0248	0,2150	28,160	26,842	1,318	100	95,32	4,68
Mittelwert									16,07
Stdabw									24,06