

Antimonmobilität in Kugelfängen

Untersuchung der Antimonmobilität im Bereich von Schiessanlagen

Projektleiter: David Thut, dipl. Ing. FH

verantwortlich: Prof. Dr. R. Bunge

Datum: 06.05.03



Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Zusammenfassung..... | 2 |
| 1 Einleitung und Problemstellung | 4 |
| 2 Zielsetzung und Lösungsansatz | 5 |
| 3 Methoden und Geräte | 6 |
| 3.1 Eluate | 6 |
| 3.1.1 Säuleneluat [2] | 6 |
| 3.1.2 TVA-Eluate | 6 |
| 3.2 Feldanalytik mit mobilem XRF-Gerät..... | 6 |
| 4 Vorgehen..... | 8 |
| 4.1 Probenahme..... | 9 |
| 4.2 Probenaufbereitung..... | 9 |
| 5 Ergebnisse und Auswertung | 11 |
| 5.1 Zusammenhang $[Pb_{dispers}]$ im Erdmaterial und $[Sb]$ im Säuleneluat..... | 11 |
| 5.2 Weitere Resultate..... | 14 |
| 6 Plausibilitätskontrolle und Fehlerbetrachtung..... | 17 |
| 7 Abschätzung der Antimonkonzentration in Säuleneluat | 18 |
| 7.1 Methode..... | 18 |
| 7.2 Diskussion | 18 |
| 8 Vorschlag zum weiteren Vorgehen | 20 |
| 9 Literaturverzeichnis | 21 |

Anhänge (mit separatem Verzeichnis)

Zusammenfassung

In der Schweiz gibt es rund 2000 militärische Schiessanlagen und etwa die gleiche Anzahl zivile Anlagen. Der Zielbereich dieser Schiessanlagen ist hauptsächlich mit dem toxischen Schwermetall Blei belastet. Für die Umwelt stellt aber nicht das immobile Blei die grösste Gefahr dar, sondern das wesentlich mobilere Antimon, welches als Legierungsmetall im Geschossblei vorkommt.

Zur Abschätzung der Umweltgefährdung im Zielbereich einer Schiessanlage ist es erforderlich, die mobile Antimonmenge abzuschätzen, also die Menge an Antimon, die potenziell ins Grundwasser geraten kann. Als Grundlage dieser Abschätzung werden Proben des Erdmaterials in Laborversuchen eluiert, und zwar bisher mit teuren "Säuleneluaten" (ca. SFr. 1200.-/ Eluat). Da für eine einigermaßen zuverlässige Schätzung der mobilen Antimonfracht auf einer Schiessanlage sehr viele solche Messungen notwendig sind, erscheinen Säuleneluat als Basis einer Abschätzung der mobilen Antimonmenge nur begrenzt geeignet, da sie viel zu teuer sind.

Das Ziel dieses Projektes war die Entwicklung einer einfache und robuste Methode, mit welcher die Ergebnisse der Antimoneluat im Säulentest wenigstens semi-quantitativ abgeschätzt werden können, ohne solche Eluate tatsächlich durchführen zu müssen. In diesem Zusammenhang wurden 20 Kugelfänge aus verschiedenen Regionen der Schweiz beprobt. Die Proben wurden auf den Anteil an Geschossfragmenten (>2mm) und auf den Blei- und Antimongehalt im Feinkorn (<2mm) untersucht.

Im Verlaufe des Projektes wurden folgende Annahmen nachgewiesen:

1. Der Gehalt von Antimon im technisch aufwändigen (teuren) Säuleneluat korreliert mit dem Gehalt von Antimon im technisch einfachen (billigen) TVA-Eluat (Abb. 1).
2. Der Antimongehalt im TVA-Eluat korreliert mit dem Antimongesamtgehalt im Erdmaterial (Abb. 2).
3. Der Gehalt an Antimon im Erdmaterial korreliert mit dem Gehalt an Blei im Erdmaterial (Geschossblei enthält etwa 2% Antimon (Abb. 3)).

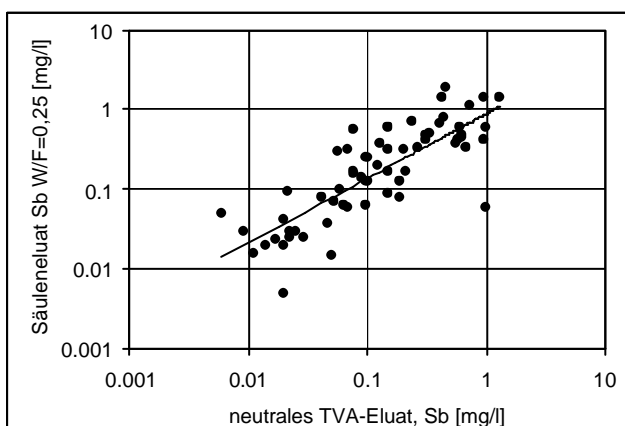


Abb. 1: Korrelation der Antimonkonzentration zwischen dem Säuleneluat und dem neutralen TVA-Eluat

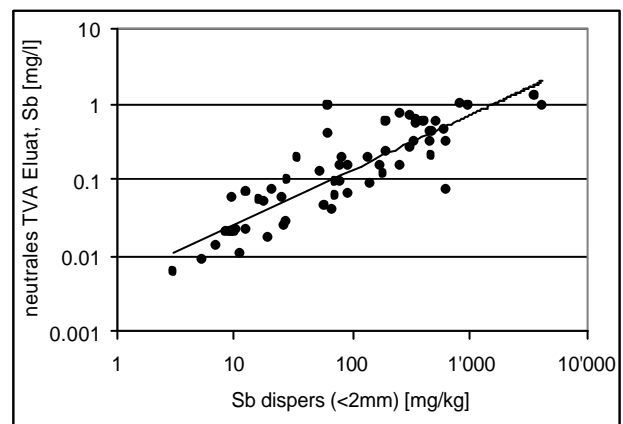


Abb. 2: Korrelation der Antimonkonzentration im neutralen TVA-Eluat und dem Antimon Gesamtgehalt im Material <2mm ("dispers")

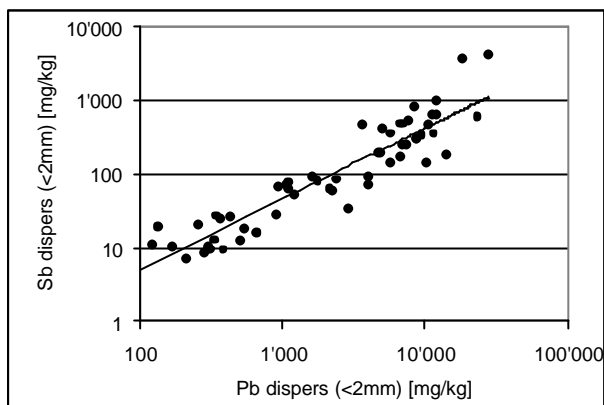


Abb. 3: Korrelation zwischen dem dispersen Antimon Gehalt im Erdmaterial <2mm und dem dispersen Bleigehalt

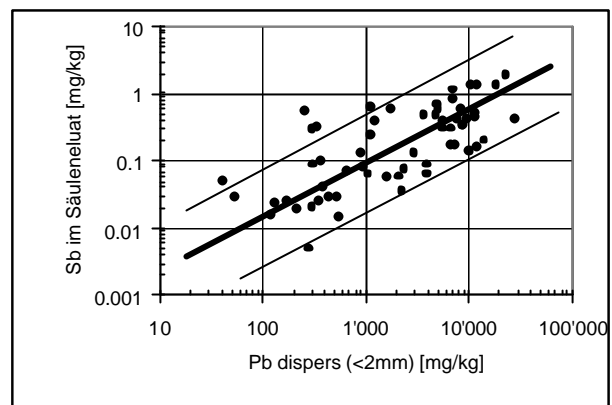


Abb. 4: Korrelation zwischen dem Antimon im Säuleneluat und dem dispersen Bleigehalt.

Aus diesen Korrelationen folgt, dass der Antimongehalt im Säuleneluat auch mit dem Bleigesamtgehalt korreliert. Diese Korrelation ist in Abb. 4 über alle von uns untersuchten Proben angelegt und daher noch mit einer relativ grossen Streuung behaftet. Viel besser ist die Korrelation, wenn jeder Kugelfang individuell betrachtet wird.

Um die Fracht an mobilem Antimon im Erdmaterial von Schiessanlagen zu ermitteln, wird daher folgendes Vorgehen vorgeschlagen: Aus dem zu untersuchenden Zielbereich werden drei Proben mit deutlich verschieden hohen Bleikonzentrationen (hoch, mittel, tief) gezogen. Diese Proben werden zunächst auf disperses Blei analysiert, also auf den Bleigehalt im Material <2mm. Anschliessend werden mit diesen Proben neutrale TVA-Eluate durchgeführt und diese auf Antimon analysiert. Zum Schluss wird der Bleigehalt gegen die korrespondierende Antimonkonzentration im Eluat aufgetragen (analog Abb. 4) und eine Ausgleichsgerade durch die drei Punkte gelegt.

So erhält man eine Kalibrierungsgerade für den untersuchten Kugelfang. Mit dieser Kalibrationsgerade können nun allen (z.B. mittels XRF vor Ort) gemessenen Bleigehalten des Erdmaterials die entsprechenden Antimonkonzentrationen im TVA-Eluat zugeordnet werden. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, ist die Antimonkonzentration im neutralen TVA-Eluat innerhalb der methodenspezifischen Messstreuung praktisch gleich der Antimonkonzentration im Säuleneluat.

Das vorgeschlagene Vorgehen bietet folgende Vorteile:

- Es müssen keine teuren Säuleneluate durchgeführt werden, sondern nur einige (z.B. drei) neutrale TVA Eluate.
- Mit mobilen XRF können zahlreiche Messungen der Bleigehalte vorgenommen und mittels der erstellten Kalibrierungsgeraden mit dem zu erwartenden Antimon-Eluatgehalt dieser Proben korreliert werden.
- Bei gleichen Kosten wird eine wesentlich höhere Auflösung der Kartierung erzielt, bzw. bei gleicher Auflösung werden wesentlich tiefere Kosten erzeugt.

1 Einleitung und Problemstellung

In der Schweiz gibt es rund 2000 zivile Schiessanlagen und etwa ebenso viele Schiessanlagen der Armee. Die Kugelfänge dieser Schiessanlagen sind hauptsächlich mit dem Schwermetall Blei belastet. Blei ist zwar an sich toxisch, jedoch aufgrund seiner starken Adsorption an Erdmaterialbestandteile im Allgemeinen in der Natur relativ immobil. Dies bedeutet, dass die Bleikontamination auch langfristig an dem Ort des Eintrages, also in der Umgebung der Kugelfänge, fixiert bleibt. Allenfalls besteht eine Gefährdung bei direkter oraler Aufnahme, beispielsweise durch weidendes Vieh.

Eine wesentlich grössere Gefahr stellt das mit dem Geschossblei legierte Antimon dar. Antimon liegt zwar in wesentlich geringeren Konzentrationen vor als Blei, ist aber viel besser wasserlöslich und kann daher mobilisiert werden. Ein langfristiger Eintrag in das Grundwasser kann im Bereich von Kugelfängen¹ nicht ausgeschlossen werden. Chemisch ist Antimon im weitesten Sinne mit Arsen vergleichbar. Jedoch sind die Kenntnisse zum Verhalten von Antimon in der Umwelt im Detail noch lückenhaft.

Mit der Altlastenverordnung (AltIV) wurde erstmalig in der Schweiz ein Grenzwert für mobiles Antimon in Erdmaterial² eingeführt (0.01 mg/l) [1]. Gemessen wird dieses mobile Antimon in einer genau definierten Prozedur, dem "Säulentest". Dieser Test ist technisch aufwändig und daher teuer (ca. SFr. 1200.-/ Eluat). Er eignet sich also kaum zur „Kartierung“ von Kugelfängen nach der Antimonmobilität, denn hierfür wäre die Untersuchung zahlreicher Proben je Kugelfang notwendig.

Da wenigstens im unmittelbaren Einschussbereich praktisch aller Kugelfänge der oben genannte Antimongrenzwert der AltIV überschritten wird, herrscht bei den Betroffenen eine starke Verunsicherung darüber, wie die Gefährdung tatsächlich einzuschätzen sei. Wünschenswert wäre eine einfache und robuste Methode, um die Ergebnisse der Antimoneluatate im Säulentest wenigstens semi-quantitativ abschätzen zu können.

¹ Mit dem Begriff "Kugelfang" ist in diesem Bericht auch die grossräumige Umgebung des Zielgebietes einbezogen, sofern sie dem Wirkungsbereich der AltIV unterliegt.

² Um Missverständnisse zu vermeiden, wird in diesem Bericht der Begriff "Boden" für schadstoffbelastetes geogenes Material vermieden, und anstatt dessen der Ausdruck "Erdmaterial" verwendet.

2 Zielsetzung und Lösungsansatz

Das Ziel dieses Projektes war die Entwicklung einer Methode, mit der die Ergebnisse des Säuleneluates auf Antimon abgeschätzt werden können, ohne dass diese sehr aufwändigen Säuleneluat tatsächlich durchgeführt werden müssen.

Der Lösungsansatz für diese Problemstellung basiert auf folgenden Annahmen, deren Gültigkeit im Verlauf des Projektes nachgewiesen wurde:

1. Der Gehalt von Antimon im technisch aufwändigen (teuren) Säuleneluat korreliert mit dem Gehalt von Antimon im technisch einfachen (billigen) TVA-Eluat.
2. Der Antimongehalt im TVA-Eluat korreliert mit dem Antimongesamtgehalt im Erdmaterial.
3. Der Gehalt an Antimon im Erdmaterial korreliert mit dem Gehalt an Blei im Erdmaterial (Geschossblei enthält etwa 2% Antimon).

Es folgt, dass die Antimongehalte in den Säuleneluaten mit den "Bleigesamtgehalten" dieses Standortes korrelieren. Im Gegensatz zum Antimon-Säuleneluatgehalt ist der Bleigesamtgehalt sehr einfach zu messen – beispielsweise mittels mobiler Röntgenfluoreszenzanalytik direkt vor Ort.

Insbesondere relevant für die Freisetzung von Antimon ist der Gesamtgehalt an "dispersem" Blei, also feinkörnigen Bleipartikeln bzw. chemisch gebundenem Blei. Das disperse Blei hat eine hohe spezifische Oberfläche und dominiert daher die Antimonfreisetzung. Weniger relevant dagegen ist das in Form von groben Geschossbruchstücken vorliegende Blei.

Da mit mobilen XRF nur das disperse Blei gemessen wird (siehe Kapitel 3.2), besteht eine gute Korrelation zwischen dem mittels mobilem XRF ermittelten Bleigehalt und dem entsprechenden Antimoneluatgehalt der Erdmaterialproben.

Wie in diesem Projekt gezeigt werden konnte, lässt sich durch die Messung von vielen Bleigesamtanalysen (mittels XRF direkt vor Ort) eine grobe Abschätzung der (AltIV-relevanten) mobilen Antimonmenge in einem Kugelfang durchführen, ohne dass überhaupt ein einziges Säuleneluat durchgeführt werden muss.

3 Methoden und Geräte

3.1 Eluate

Im Verlauf des Projektes wurden Eluate nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt: als "Säuleneluat" und als "TVA-Eluat".

3.1.1 Säuleneluat [2]

Beim Säuleneluat werden ca. 6 – 8 kg Erdmaterial in eine Säule mit einem Innendurchmesser von 10 cm eingebaut. Anschliessend wird die Säule bei einer mittleren Fließrate von ca. 5 ml/min von unten mit sauerstofffreiem Wasser durchströmt und die oben abfliessende Erdmateriallösung analysiert. Von jeder Probe werden drei Eluate aufgefangen, und zwar nachdem jeweils soviel Wasser durch die Säule geflossen ist, wie 25%, 300% und 600% der in der Säule eingebauten Feststoffmasse entspricht. Diese Eluate werden auf die fraglichen Schadstoffe analysiert und der jeweils höchste Wert mit dem Grenzwert verglichen. Die Säuleneluate sind aufwändig, zeitintensiv und mit ca. SFr. 1200.- sehr teuer.

3.1.2 TVA-Eluate

Beim TVA-Eluat werden 100g Erdmaterial in 1L Wasser 24h lang aufgeschlämmt. Anschliessend wird die Probe bei 0.45µm filtriert und der Schadstoffgehalt im Filtrat gemessen. Dann wird die Probe nochmals für 24h in frischem Wasser aufgeschlämmt und die Prozedur wiederholt. Das Analyseergebnis ist der Mittelwert beider Messungen. Allerdings hat es sich in der Praxis durchgesetzt in den meisten Fällen nur das erste Eluat durchzuführen, das so genannte 24h-Stunden Eluat. Da erfahrungsgemäss das 48h-Eluat von Erdmaterial aus Kugelfängen etwa das gleiche Ergebnis bringt, wie das 24h-Eluat, wurden auch bei unseren Untersuchungen nur die 24h-Eluate durchgeführt.

Es gibt zwei verschiedene Modifikationen des TVA-Eluates: ein "neutrales" und ein "saureres" Eluat. Beim neutralen Eluat wird deionisiertes Wasser verwendet, beim sauren Eluat wird die Suspension mit CO₂ durchgast, um eine saures Milieu einzustellen. Je nach Schadstoff sieht die TVA entweder ein neutrales oder ein saures Eluat vor [3]. TVA-Eluate kosten etwa SFr. 150.- pro Stück und sind damit wesentlich billiger als Säuleneluate.

Alle Eluate wurden in den Labors der Firmen BMG und BACHEMA durchgeführt, beide mit Sitz in Schlieren.

3.2 Feldanalytik mit mobilem XRF-Gerät

XRF-Geräte eignen sich hervorragend zur Bestimmung verschiedener chemischer Elemente, welche im Altlastenbereich relevant sind, insbesondere der Schwermetalle. Mit mobilen XRF-Geräten können innerhalb kurzer Zeit viele Messungen vor Ort durchgeführt werden. Um im

Verlaufe dieses Projektes die Bleikonzentration vor Ort zu bestimmen, wurde ein Niton 700 mit hochauflösender radioaktiver Cadmiumquelle eingesetzt.



Abb. 5: Mobiles XRF von Niton

Zur Verringerung der Messstreuung wurde bei der mobilen Feldanalytik mittels XRF das Erdmaterial bei 2 mm abgesiebt, und nur das auf diese Weise von groben Bleifragmenten befreite Feinkorn analysiert. Größere Geschossfragmente werden also nicht erfasst, sondern vor allem das Eluat-relevante "disperse Blei".

4 Vorgehen

Zur Abschätzung des Ergebnisses eines Antimon-Säuleneluates aus den Ergebnissen der Messung des dispersen Blei-Gesamtgehaltes mussten die gemäss Kapitel 2 vermuteten Korrelationen verifiziert und quantifiziert werden. Um als Basis für allgemeingültige Aussagen herangezogen zu werden, musste ein hinreichend umfangreicher Datensatz bereitgestellt werden.

Im Rahmen des Projektes wurden 20 Kugelfänge aus verschiedenen Regionen der Schweiz beprobt (Abb. 6). Die regionale Verteilung der beprobten Kugelfänge wurde unter anderem auch anhand geologischer Karten vorgenommen, um eine möglichst breite Abdeckung der für die Schweiz typischen Böden zu erreichen.

Bei jedem Schiessstand wurden jeweils 3 Proben mit tiefer, mittlerer und hoher Bleikonzentrationen gezogen. Diese Proben wurden auf den Anteil an Geschossfragmenten (> 2mm) und auf den Blei- und Antimongehalt im Feinkorn (<2mm) untersucht.

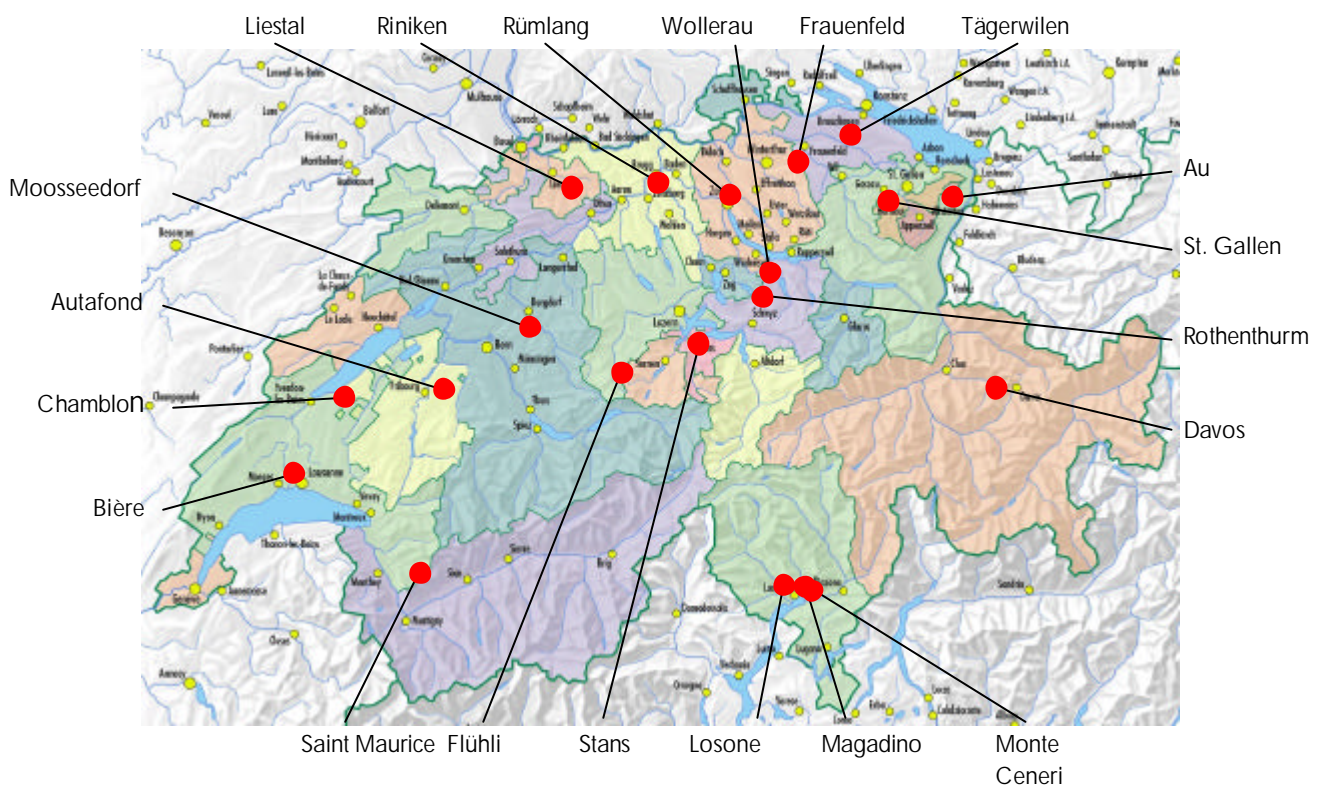


Abb. 6: Ansicht der beprobten Schiessanlagen

4.1 Probenahme

Im Bereich der Kugelfänge wurden mit dem XRF-Gerät jeweils drei Stellen mit den Bleikonzentrationen tief (ca. 200-500 mg/kg), mittel (ca. 800-2000mg/kg) und hoch (3000-8000 mg/kg) ausfindig gemacht, indem der Boden nach Entfernung allfälligen Bewuchses direkt mit dem darauf abgelegten XRF analysiert wurde. An den so aufgefundenen Stellen, an denen ungefähr die gewünschte Bleikonzentration vorlag, wurde ein ca. 50 cm tiefes Loch ausgehoben und aus diesem Material die Probenmenge bereitgestellt (Abb. 7).

Es wurden jeweils 2 Eimer à 20l je Kugelfang und Konzentration mit dem Probenmaterial gefüllt, also 6 Eimer je Anlage.



Abb. 7: Probenahme

4.2 Probenaufbereitung

Die eine Hälfte einer Probe wurde zurückgestellt, die andere Hälfte bodenfeucht bei 8mm abgesiebt. Aus der Fraktion >8mm wurden die Steine und Geschosse aussortiert und ausgewogen.

Von der Fraktion <8mm wurden rund 2kg getrocknet und mittels Backenbrecher auf <2mm zerkleinert. Durch Aussiebung der unzerkleinerten Anteile (>2mm) wurde der Gehalt an Geschossen >2mm festgestellt. Rund 200g des (trockenen) Unterkorns der 2mm-Siebung wurden zur Analyse der Gehalte an Blei und Antimon verschickt. Von dem bodenfeuchten Material <8mm wurde eine Probe von jeweils ca. 10kg zur Durchführung der Eluate (TVA sauer & neutral, Säuleneluat) an das Analysenlabor abgegeben.

Anmerkung zum Bleigehalt >2mm: die ausgewogenen Geschosse wurden auf ihren Bleigehalt untersucht. Es zeigte sich das ca. 2/3 der gewogenen Fraktion Blei sind. Der Rest sind verwitterte Stahlmängel, also Eisen(hydr)oxide.

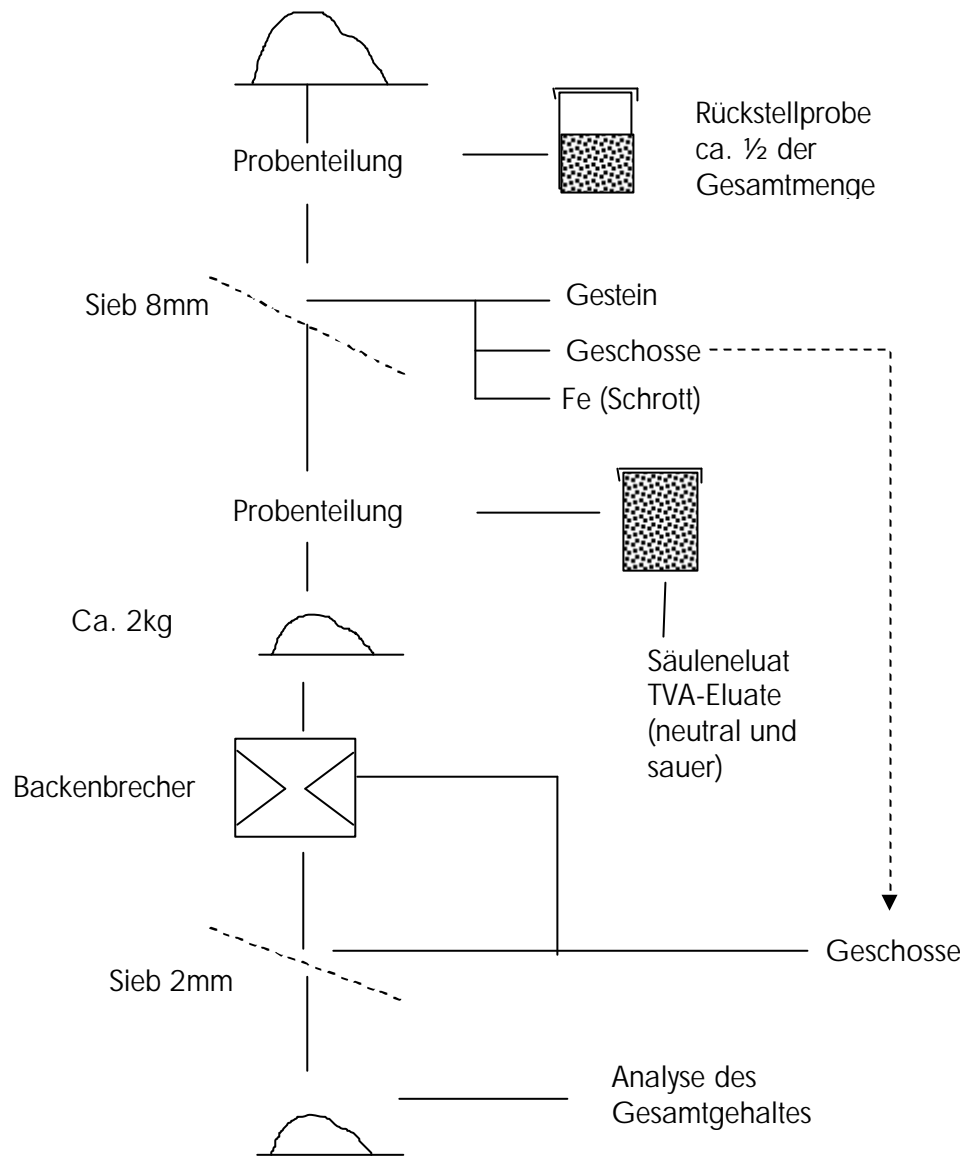


Abb. 8: Schema zur Probenaufbereitung am umtec

5 Ergebnisse und Auswertung

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden der Übersichtlichkeit halber in zwei Gruppen getrennt. In Kapitel 5.1 werden nur die Ergebnisse vorgestellt, die unmittelbar für die Lösung der Aufgabenstellung im Sinne von Kapitel 2 relevant sind.

Weitere interessante Ergebnisse, die im Verlaufe dieser detaillierten Untersuchungen angefallen sind, werden im Kapitel 5.2 gesondert behandelt.

5.1 Zusammenhang [$\text{Pb}_{\text{dispers}}$] im Erdmaterial und [Sb] im Säuleneluat

Wie in Kapitel 2 ausgeführt, beruht der Lösungsansatz auf folgender Argumentationskette:

1. die Antimonkonzentration im Säuleneluat korreliert mit der Antimonkonzentration im TVA-Eluat.
2. Der Antimongehalt im TVA-Eluat korreliert mit dem Gesamtgehalt an dispersem Antimon im Erdmaterial.
3. Der Gesamtgehalt an dispersem Antimon im Erdmaterial korreliert mit dem Gesamtgehalt an dispersem Blei im Erdmaterial.

Folglich korreliert das Säuleneluat mit dem Gesamtgehalt an dispersem Blei im Erdmaterial eines Standortes.

Die Ergebnisse der Säuleneluats (Anhang; Tabellen 10 und 11) zeigten, dass das erste Eluat, also das bei einem Wasser/Feststoffverhältnis von 0.25, die höchsten Antimonkonzentrationen enthielt. Dieses war also gemäss AltIV für die Beurteilung relevant. Im weiteren Verlauf der Auswertung wurden daher nur diese Eluate berücksichtigt.

Wie in Abb. 9 gezeigt, wurde tatsächlich die erwartete Korrelation der Antimonkonzentrationen zwischen dem Säuleneluat und dem neutralen TVA festgestellt. Die Regression verläuft beinahe ebenso wie die Diagonale (breite Linie). Obwohl die beiden Eluatmethoden sehr verschieden sind, und bei ganz verschiedenen Feststoff/Wasser Verhältnissen angelegt werden (Säule: $W/F=0.25$; TVA: $W/F=10$), ergeben sich also "zufällig" gerade etwa die gleichen Antimonkonzentrationen in den Eluaten.

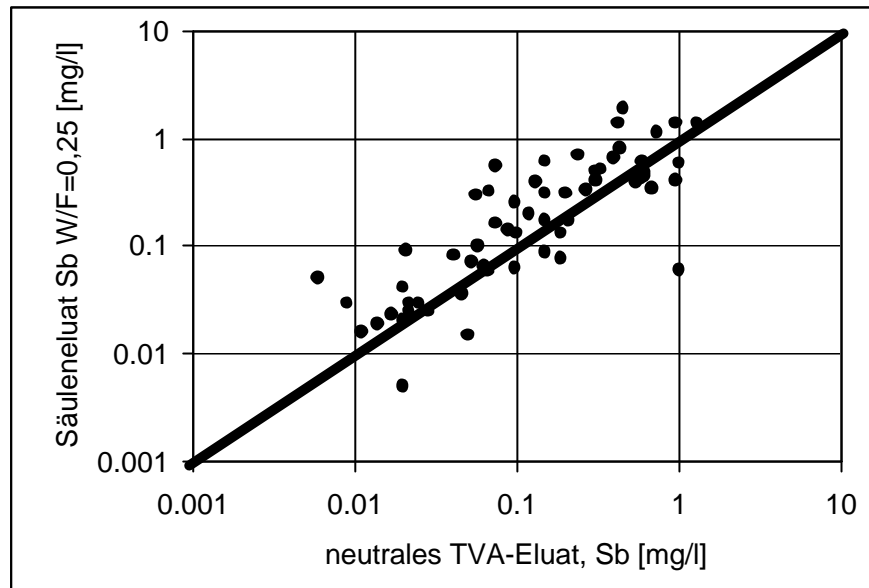


Abb. 9: Antimon im Säuleneulat ($W/F=0,25$) / Antimon im neutralen Eluat

In Abb. 10 sind die Antimongehalte im Erdmaterial ("dispersed" Antimon im Erdmaterial <2mm) gegen die Antimongehalte der neutralen TVA-Eluate aufgetragen. Auch hier wird die erwartete Korrelation beobachtet. Mit ansteigender Antimongesamtkonzentration steigt auch der Eluatwert an.

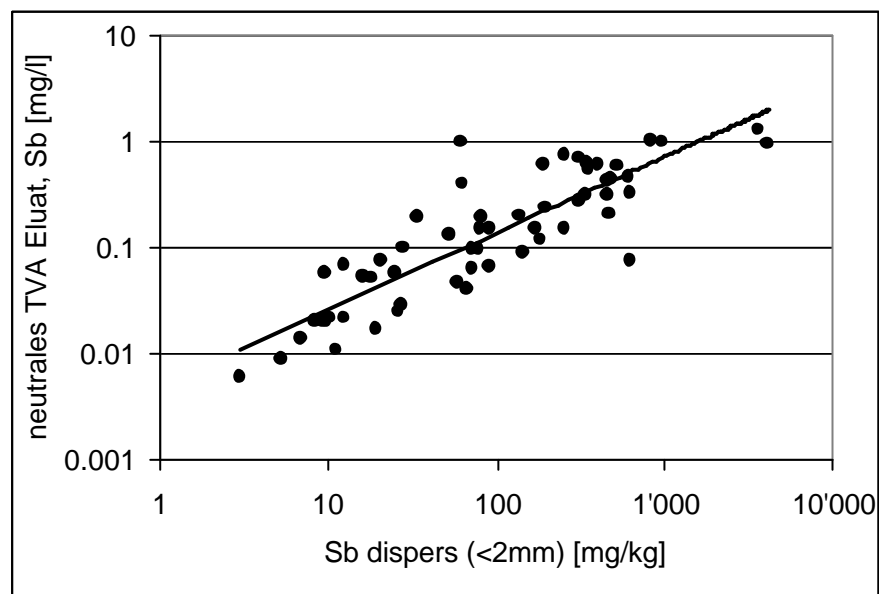


Abb. 10: Antimon im neutralen Eluat / Antimon dispers

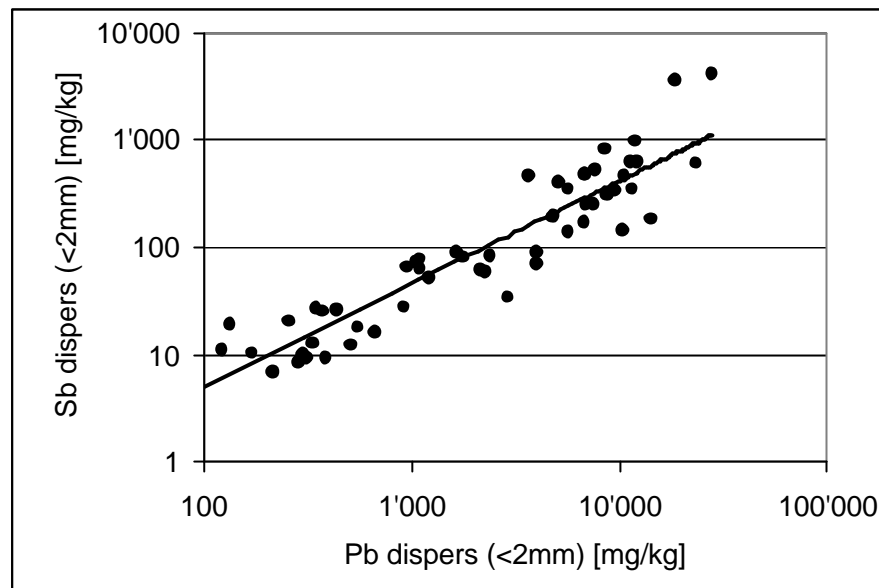


Abb. 11: Antimon dispers/ Blei dispers

Wie in Abb. 11 dargestellt, korreliert auch der Antimongehalt im Erdmaterial <2mm mit dem Bleigehalt. Das Verhältnis Antimon : Blei beträgt etwa 1:20.

Durch die drei oben dargestellten Korrelationen ist der vermutete Zusammenhang zwischen der Antimonkonzentration im Eluat und der Konzentration an dispersem Blei (also dem Bleigehalt des Erdmaterials <2mm) nachgewiesen. Dieser ist in Abb. 12 dargestellt.

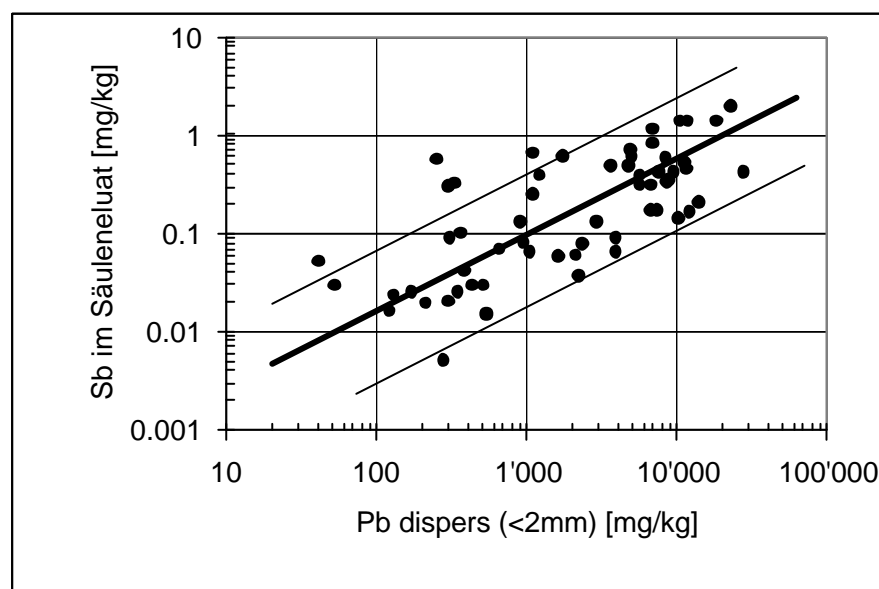


Abb. 12: Antimon Säuleneluat/ Blei dispers

Praktisch alle Werte liegen innerhalb eines Streubereiches von ca. einem Faktor 5 um die Ausgleichsgerade (feine Linien). Dieser generelle Zusammenhang kann dazu benutzt werden eine ungefähre Abschätzung der zu erwartenden Antimon-Säuleneluat aufgrund der Analyse

der Bleikonzentration im Erdmaterial <2mm vorzunehmen, ohne dass standortspezifische Bodenfaktoren überhaupt berücksichtigt werden müssen. In welcher Weise diese grobe Abschätzung erheblich verfeinert werden kann, wird in Kapitel 7 diskutiert.

Interessant ist die Feststellung, dass der Grenzwert für Antimon gemäss AltIV (0.01mg/l) nur in Erdmaterial mit einer Bleikonzentration von weniger als 100 mg/kg unterschritten wird. In einigen Fällen wird dieser Grenzwert sogar in "unverschmutztem Aushub" gemäss Aushubrichtlinie, also in Erdmaterial mit <50mg/kg Blei (U-Wert) immer noch überschritten.

5.2 Weitere Resultate

Im Verlauf der Untersuchungen sind noch verschiedene weitere sehr interessante Ergebnisse gewonnen worden, die nicht unmittelbar zur Lösung der Aufgabenstellung beitragen, jedoch von grossem Interesse zur Beurteilung der Antimon/Blei Problematik insgesamt sind. Diese werden hier diskutiert.

Zunächst einmal war auffallend, dass die "neutralen" und die "sauen" TVA-Eluate auf Antimon praktisch zu den gleichen Ergebnissen führten. In Abb. 13 ist die entsprechende sehr gute Korrelation dargestellt. Die Abweichung von der Diagonalen liegt im Bereich der Reproduzierbarkeit der Messungen. Im Gegensatz zu den vielen Schwermetallen, deren Spezierung stark vom pH abhängig ist, hängt die Mobilität des Antimons nicht wesentlich vom pH ab. Dies in Analogie zu vielen anderen anionisch vorliegenden Schadstoffen, beispielsweise Chromat. Für die Beurteilung der Mobilität von Antimon spielt es praktisch keine grosse Rolle, ob dieses "sauer" oder "neutral" eluiert wurde.

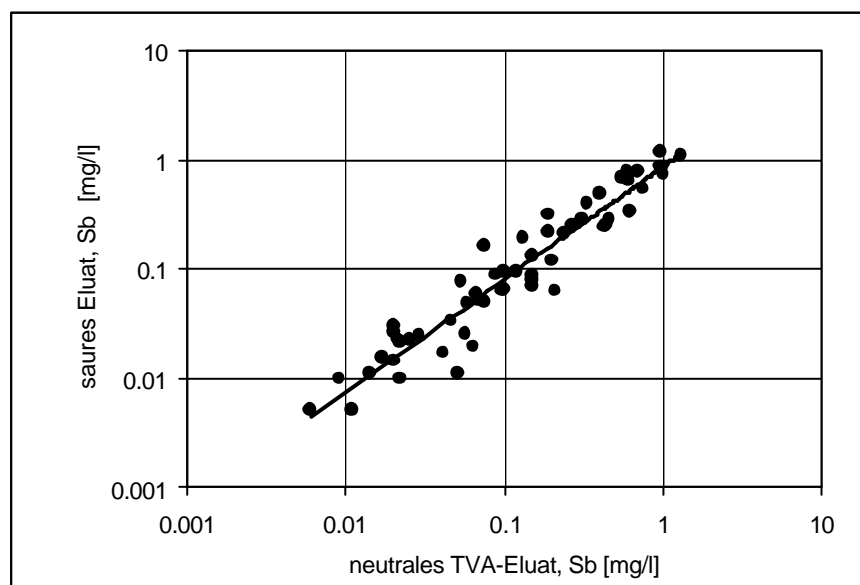


Abb. 13: Antimon: saures Eluat / neutrales Eluat

In Abb. 14 ist der Zusammenhang zwischen dem dispersen Blei und dem Gesamtgehalt an Blei (also inklusive grobe Geschossfragmente) gezeigt. Dieser Zusammenhang ist erstaunlich konsistent: nur ca. 20% des Bleis liegt dispers vor, der Rest in Form von unzerkleinerten

Geschossen und Fragmenten >2mm. Wird also auf einem Kugelfang beispielsweise im Material <2mm eine Bleikonzentration von 2000 mg/kg gemessen, muss davon ausgegangen werden, dass der "tatsächliche" Bleigehalt nach TVA etwa bei 10'000 mg/kg liegt. Dieser Umstand ist zu berücksichtigen, wenn die Messungen der Blei-"Gesamtgehalte" nach TVA mit denen nach VBBO miteinander verglichen werden. Bei der "VBBO-Methode" werden die Bleistücke >2mm vorgängig entfernt und daher sind die Messresultate für den Bleigehalt um einen Faktor 5 geringer, als die mit der "TVA-Methode" bestimmten Bleigehalte (also inklusive Geschosse >2mm).

Dieser Zusammenhang ist ebenfalls von Bedeutung zur Beurteilung der Frage, ob für hochkontaminierte Erdmaterialien aus Kugelfängen ein allfälliges Verwertungsgebot für die darin enthaltene Bleifracht in Frage kommt.

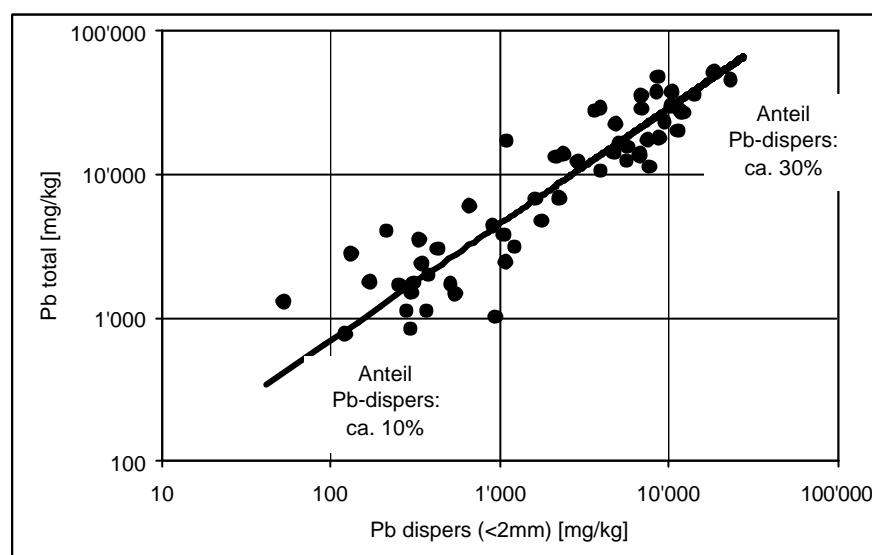


Abb. 14: Bleigehalt total / Bleigehalt dispers (<2mm)

Ein nur sehr untergeordneter Zusammenhang wurde zwischen dem pH-Wert und den neutralen Eluaten festgestellt (Abb. 15). Interessanterweise ist dieser Zusammenhang wie erwartet umgekehrt: die Eluate scheinen bei niedrigen pH eher niedriger auszufallen, als bei höheren pH. Der Zusammenhang ist beim Blei etwas weniger stark ausgeprägt, als beim Antimon. Im Säuleneluat ist dieser Zusammenhang zwischen pH und der Antimonkonzentration ebenfalls vorhanden, obgleich schwächer ausgeprägt, als im TVA-Eluat.

Auffällig ist, dass die pH der Säuleneluate und die der TVA-Eluate nicht immer gut übereinstimmen (Abb. 16). Anscheinend spielt das Feststoff/Wasser Verhältnis bei der Eluierung eine entscheidende Rolle für den pH des Eluates.

Kein Zusammenhang wurde zwischen dem Glühverlust des Erdmaterials und den Schadstoffkonzentrationen in den Eluaten oder den Erdmaterial-pH festgestellt. Die Menge organischen Materials im Erdmaterial scheint keinen grossen Einfluss auf die Schadstofffreisetzungsraten von Blei und Antimon zu haben.

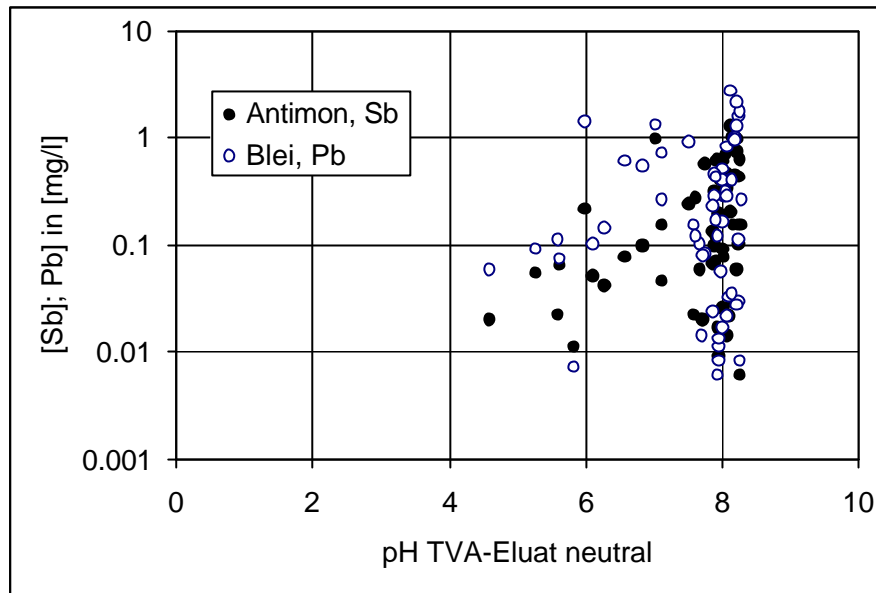


Abb. 15: Sb und Pb in neutralen TVA-Eluaten

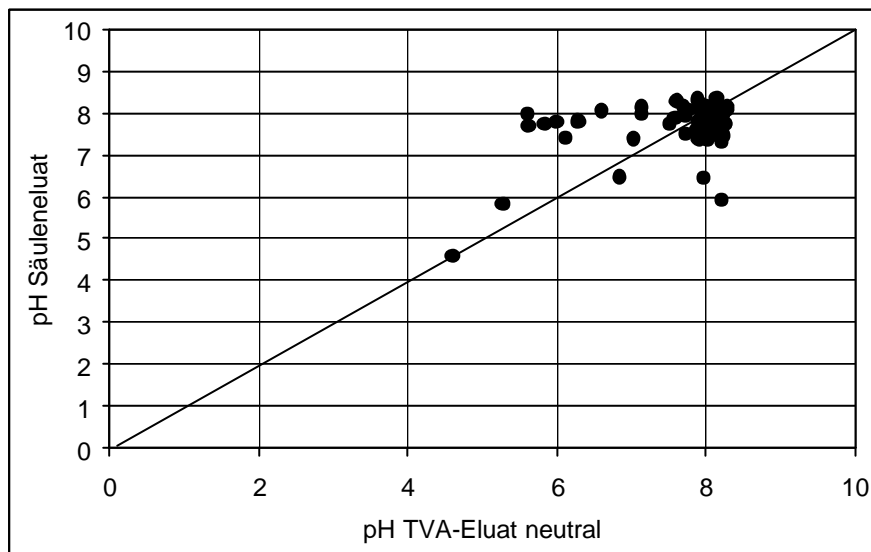


Abb. 16: pH im neutralen TVA-Eluat / Säuleneluat

6 Plausibilitätskontrolle und Fehlerbetrachtung

Insgesamt liegen die gemessenen Daten zuverlässig innerhalb der zu erwartenden Messstreuung. Bei der ursprünglichen Auswertung der Rohdaten wurden diverse Unstimmigkeiten festgestellt, die mit weiteren Analysen entweder bestätigt, oder ausgeräumt werden konnten. In sofern sind die hier vorliegenden Daten relativ robust, also überprüft. Dennoch können grobe Fehler, wie fälschlich beschriftete Proben und dergleichen nicht völlig ausgeschlossen werden.

Leider gibt es bisher noch keine geordneten Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit von Säuleneluat in verschiedenen Schweizer Labors, z.B. mittels Ringversuchen. Eine solche Untersuchung, die jedoch nie veröffentlicht wurde, wurde 1996 von der EMPA für (saure) TVA-Eluate durchgeführt. In diesen Ringversuchen wurde eine unerwartet grosse Messstreuung bei den Resultaten der verschiedenen an den Versuchen beteiligten Analytiklabors festgestellt. Man darf daher annehmen, dass bei den Säuleneluat, die wesentlich "komplizierter" sind, als saure TVA-Eluate, eine Messstreuung von einem Faktor 2 als durchaus "normal" angesehen werden muss.

Unklar ist, weshalb bei den Messungen von Antimon und Blei im Material <2mm ein Verhältnis von etwa 1:20 gefunden wurde. Gemäss Literaturangaben sollte das Geschossblei mit etwa 2% Antimon legiert sein. Man erwartet also auch im Erdmaterial ein Verhältnis von Antimon zu Blei von 1:50. Sofern die Messungen stimmen, hat sich im Erdmaterial <2mm das Antimon gegenüber dem Blei deutlich angereichert. Die Analytik auf Antimon in Erdmaterial ist schwierig und wird nicht von allen Analysenlabors korrekt durchgeführt. Allerdings liegt der Messfehler bei nicht fachgerechter Durchführung gerade in der umgekehrten Richtung, es wird zu wenig Antimon gemessen, und nicht zuviel. Die im Rahmen dieser Studie beauftragten Analysenlabors (BMG und Bachema) haben im Rahmen ihrer internen Qualitätskontrolle zahlreiche zusätzliche Untersuchungen mit den von uns abgegebenen Proben durchgeführt und kamen immer wieder zu etwa den gleichen Ergebnissen. Wir gehen davon aus, dass die beobachtete Anreicherung von Antimon gegenüber Blei im Erdmaterial <2mm tatsächlich existiert und kein (systematischer) Messfehler ist. Wie diese Anreicherung zu erklären ist, bleibt offen, ist allerdings auch für die Fragestellung dieses Projektes nur von untergeordneter Bedeutung.

7 Abschätzung der Antimonkonzentration in Säuleneluaten

7.1 Methode

Basierend auf Abb. 12 kann eine grobe Prognose der Antimonkonzentration im Säuleneluat von Erdmaterial aus dem Bereich von Kugelfängen vorgenommen werden. Notwendig ist hierzu allein die Kenntnis des Bleigehaltes im Feinkorn dieses Erdmaterials. Dieser Bleigehalt kann auf einfache Weise mittels mobilem XRF gemessen werden. Wird zum Beispiel an einer Stelle des Kugelfanges mittels XRF eine Bleikonzentration von 1000 mg/kg gemessen, so wird aus Abb. 12 eine korrespondierende Antimonkonzentration zwischen 0.02 und 0.5 mg/l im Säuleneluat abgelesen. Im Mittel wird der Wert bei etwa 0.1 mg/l liegen.

Diese Abschätzung kann erheblich verfeinert werden, indem bodenspezifische Faktoren in die Abschätzung einbezogen werden. Dies geschieht am besten folgendermassen: Auf dem untersuchten Kugelfang werden drei Proben mit je ca. 5 kg Erdmaterial gezogen und zwar an Stellen, die "hoch", "mittel" und "tief" kontaminiert sind. Diese werden zunächst auf disperses Blei analysiert. Dann werden mit diesen Proben neutrale TVA-Eluate durchgeführt und auf Antimon analysiert. Anschliessend wird der Bleigehalt gegen die Antimonkonzentration im Eluat aufgetragen und eine Ausgleichsgerade durch die Punkte gelegt. Auf diese Weise erhält man eine Kalibrierungsgerade, die für den untersuchten Kugelfang individuell ist³. Jetzt können den (z.B. mittels XRF vor Ort) gemessenen Bleigehalten des Erdmaterials die entsprechenden Antimonkonzentrationen im TVA-Eluat zugeordnet werden. Wie aus Abb. 9 ersichtlich, ist die Antimonkonzentration im neutralen TVA-Eluat innerhalb der methodenspezifischen Messstreuung praktisch gleich der Antimonkonzentration im Säuleneluat.

7.2 Diskussion

Die vorgeschlagene Methode hat nach unserer Einschätzung erhebliche Vorteile vor dem "Stand der Technik".

Die "klassische" Vorgehensweise besteht darin an ausgewählten Stellen des zu untersuchenden Areals Säuleneluats vorzunehmen. Da diese sehr teuer sind (SFr. 1200.- pro Stück), werden in der Praxis nur sehr wenige solche Eluate je Kugelfang durchgeführt (ca. 3-5 Stück). Damit erhält man einen Datensatz, der zwar für die wenigen untersuchten Stellen recht präzise ist, jedoch kaum übertragbar auf das übrige Areal.

Das von uns vorgeschlagene Vorgehen verfolgt eine gerade umgekehrte Philosophie. Anstatt wenige hochpräzise Messungen werden zahlreiche (allerdings individuell weniger präzise) Messungen durchgeführt. Wir gehen davon aus, dass sich die Messfehler der Einzelmessungen, bei der Abschätzung der mobilen Antimonfracht auf dem Areal insgesamt, wegen der grossen Zahl von Messungen gegenseitig weitgehend kompensieren. Mit drei

³ Im Gegensatz hierzu ist die in Abb. 12 dargestellte Gerade "generell" und berücksichtigt keine allfälligen standortspezifischen Faktoren, wie z.B. den Erdmaterial-pH.

neutralen TVA-Eluaten und den entsprechenden Analysen auf disperses Blei wird die in Kapitel 7.1 beschriebene Kalibrierungsgerade erzeugt (Kosten: ca. SFr. 1000.-). Anschliessend wird der Kugelfang mit zahlreichen Messungen der Bleigehalte vor Ort auskartiert (mittels mobilen XRF). Jeder Bleimessung wird mittels der Kalibrierungsgeraden die korrespondierende Antimonkonzentration im Eluat zugeordnet. Der Kugelfang wird also weiträumig mit sehr hoher Auflösung hinsichtlich der Verteilung an mobilem Antimon auskartiert.

Bei gleichen Kosten wird mittels der hier vorgeschlagenen Methode eine wesentlich höhere Auflösung der Kartierung erzielt, bzw. bei gleicher Auflösung werden wesentlich geringere Kosten erzeugt. Aus der Praxis der Altlastenbearbeitung ist hinreichend bekannt, dass für die Abschätzung der Frachten eluierender Schadstoffe, in diesem Fall also Antimon, eine hohe Auflösung (also viele Messwerte) weitaus höhere Priorität hat, als die Präzision der Einzelmessungen.

Zu beachten ist, dass sich die hier vorgelegten Überlegungen ausschliesslich auf den konkreten Fall von mobilem Antimon beziehen. Dies gilt insbesondere für die Substitution des Säuleneluates durch das neutrale TVA-Eluat. Keinesfalls darf dieser Ansatz ungeprüft auch auf andere Schadstoffe übertragen werden. Im Gegensatz zu dem anionisch vorliegenden Antimon, das in verdünnter Lösung nur sehr untergeordnet am Erdmaterial adsorbiert, ist dies für die meisten Schadstoffe anders. Kationisch vorliegende Schwermetalle, und vor allem organische Schadstoffe, stehen in intensiver Wechselwirkung mit dem Erdmaterial - die von uns getroffenen Annahmen sind in solchen Fällen nicht zulässig.

8 Vorschlag zum weiteren Vorgehen

Die im Rahmen dieses Projektes entwickelte Methode zur Abschätzung der mobilen Antimonfracht aufgrund von Blei-Feldanalytik könnte in die geplante Richtlinie des BUWAL zum Umgang mit Kugelfängen einfließen. Auf diese Weise würde eine Akzeptanz der kantonalen Behörden für die hier vorgeschlagene stark vereinfachte Bearbeitung von Kugelfang-Altlasten geschaffen.

Wir schlagen vor, dass hierfür zunächst weitere praktische Erfahrungen durch die Untersuchung einiger ausgewählter Objekte gesammelt werden. In diesem Zusammenhang ist auch die Umsetzung der Aussagen aus den vom BUWAL finanzierten Projekten zur mobilen XRF-Analytik von entscheidender Bedeutung [4].

Falls sich die entwickelten Lösungsansätze tatsächlich bewähren, vereinfacht sich die Untersuchung von Kugelfängen in der Zukunft ganz erheblich. Die derzeit bestehende Unsicherheit der beteiligten Parteien, insbesondere der kantonalen Umweltbehörden, betreffend die Umweltauswirkungen von Kugelfängen, würde wesentlich verringert.

Mit der Richtlinie des BUWAL würde dem VBS eine Möglichkeit gegeben die in seinem Wirkungsbereich befindlichen Schiessanlagen mit einem sehr deutlich verringerten Kostenaufwand zu untersuchen und hinsichtlich allfälligem Sanierungsbedarf zu priorisieren. Dies gilt selbstverständlich auch die zivilen Eigentümer von Schiessanlagen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten S.12 (26. August 1998)
- [2] Richtlinie für die Durchführung von Eluattests gemäss Altlastenverordnung (2000, BUWAL)
- [3] Technische Verordnung über Abfälle TVA, S.23 und 24 (28. März 2000)
- [4] Evaluation mobiler Geräte zur Schwermetallanalyse in mineralischen Abfällen (Bericht umtec, Mai 2002, Auftraggeber Buwal)